

Poly(chlorure de vinyle)

par **Daniel AUSSEUR**

*Ingénieur INSA (Institut national des sciences appliquées)
Conseiller technique secteur d'activités plastiques Solvay-PVC-France
Conseiller technique sécurité au feu et normalisation des plastiques
Syndicat des producteurs de matières plastiques (SPMP)*

1. Préparation	AM 3 325 - 2
1.1 Synthèse du monomère.....	— 2
1.2 Polymérisation.....	— 2
1.3 Copolymérisation	— 3
1.4 Chloration.....	— 3
1.5 Mélanges prêts à l'emploi.....	— 4
2. Propriétés	— 5
2.1 Résines	— 5
2.2 Produits transformés.....	— 7
3. Mise en œuvre	— 9
3.1 Généralités. Gélification.....	— 9
3.2 Extrusion	— 10
3.3 Extrusion soufflage.....	— 11
3.4 Injection.....	— 11
3.5 Calandrage	— 11
3.6 Intrusion	— 11
3.7 Technique des poudres	— 12
3.8 Biorientation.....	— 12
3.9 Thermoformage.....	— 12
3.10 Pressage	— 12
3.11 Mise en solution	— 12
4. Applications	— 12
4.1 Bâtiment	— 12
4.2 Emballage.....	— 13
4.3 Électricité, électronique.....	— 13
4.4 Santé-biens de consommation.....	— 13
4.5 Transports	— 13
4.6 Valorisation du PVC en fin de vie	— 13
4.7 Nouveaux marchés.....	— 14
Pour en savoir plus	Doc. AM 3 325

Le poly(chlorure de vinyle), dont le symbole international PVC découle de l'appellation anglaise « Poly Vinyl Chloride », est une matière thermoplastique de synthèse composée de carbone, d'hydrogène et de chlore.

Le carbone et l'hydrogène proviennent du pétrole (43 %) tandis que le chlore est originaire du sel (57 %).

La production industrielle du PVC remonte au début des années 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 (> 50 %), emballage, électricité, électronique, biens de consommation, santé, transports.

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).

1. Préparation

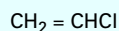
Le poly(chlorure de vinyle) (PVC) est obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM) ou monochloréthylène [1] et [3].

La synthèse est réalisée par voie radicalaire au moyen d'initiateurs appropriés.

La découverte de cette réaction de polymérisation par le chimiste français Régnault date de 1835.

1.1 Synthèse du monomère

Depuis 1970, le chlorure de vinyle monomère de formule semi-développée :



est essentiellement produit à partir d'éthylène dans des unités de grande capacité pouvant atteindre 500 000 tonnes/an.

Le monomère est obtenu en 2 étapes :

a) production de 1,2 dichloroéthane soit par chloration de l'éthylène, soit par oxychloration de l'éthylène par le chlorure d'hydrogène en présence d'air (ou d'oxygène) ;

b) pyrolyse du 1,2 dichloroéthane en chlorure de vinyle.

1.2 Polymérisation

C'est la réaction par laquelle les molécules s'ajoutent successivement les unes aux autres pour former une chaîne macromoléculaire de grande longueur.

Quand les macromolécules sont constituées à partir d'un seul type de monomère, elles sont appelées **homopolymères**.

Lorsque la polymérisation s'effectue en présence de mélanges de monomères différents, on réalise une copolymérisation qui conduit à des **copolymères**.

1.2.1 Principe

La réaction de polymérisation du chlorure de vinyle monomère par voie radicalaire donne naissance à des macromolécules linéaires de masses moléculaires moyennes déterminées (cf. 2.1.1)

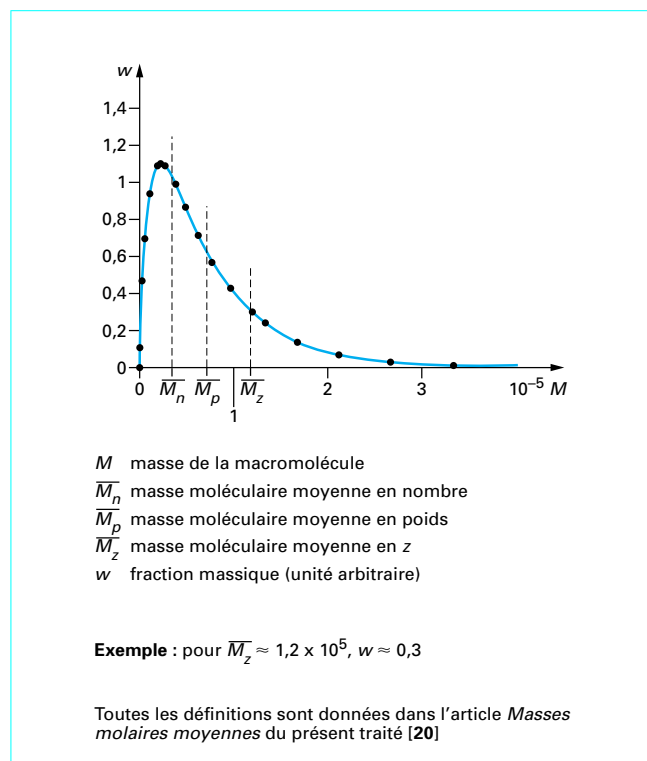


Figure 1 – Exemple de répartition des masses moléculaires d'un PVC [20]

dont la répartition présente une allure gaussienne asymétrique (figure 1). C'est une réaction fortement exothermique

Il existe plusieurs procédés industriels de polymérisation du chlorure de vinyle monomère [4] à [10] :

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

1.2.2 Polymérisation en suspension

Le système réactionnel (monomère + initiateur organo-soluble) est dispersé sous forme de gouttelettes dans un milieu dispersant (eau + colloïde protecteur) (figure 2). En fin de polymérisation, on

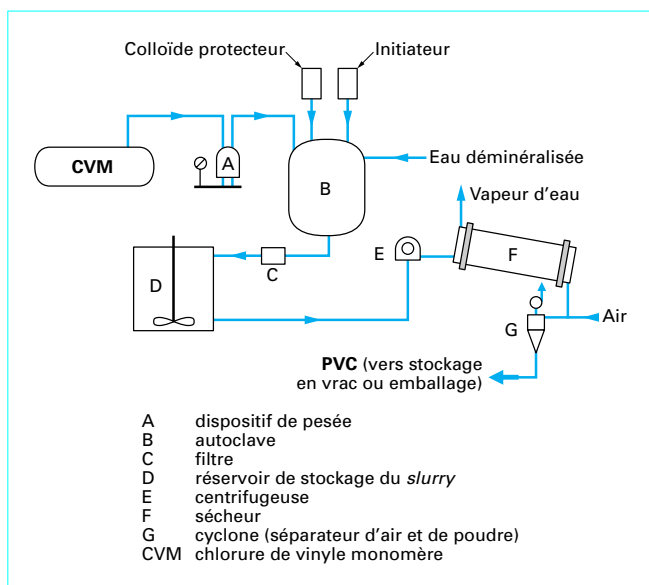


Figure 2 – Polymérisation en suspension du chlorure de vinyle

obtient des grains de PVC (de diamètre moyen d'environ 120 à 150 μm) en suspension dans l'eau (*slurry*).

Après récupération du monomère non transformé, le PVC est séparé de l'eau par essorage ou décantation puis séché et tamisé.

1.2.3 Polymérisation en masse

Ce procédé consiste à polymériser le monomère en l'absence totale d'eau et d'agent dispersant.

Un initiateur organo-soluble est ajouté au chlorure de vinyle monomère. Le PVC, insoluble dans son monomère, précipite dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation.

Le procédé comporte 2 étapes :

— une étape de prépolymérisation dans laquelle environ 10 % du monomère est polymérisé dans des conditions spécifiques pour former des grains de caractéristiques morphologiques définies ;

— une étape de polymérisation au cours de laquelle les grains de « semence » sont transférés dans le réacteur principal où sont ajoutés du monomère et des initiateurs ; la polymérisation se poursuit par croissance de grains initiaux.

Après l'élimination du monomère n'ayant pas réagi, le PVC est tamisé. Il se présente sous forme de grains de 120 à 150 μm de diamètre moyen.

Les performances des résines obtenues par le procédé en masse sont en général voisines de celles des résines fabriquées par le procédé en suspension.

1.2.4 Polymérisation en émulsion

La réaction a lieu en milieu aqueux où le monomère est maintenu en émulsion à l'aide d'agents tensioactifs du type savon. La polymérisation (figure 3) est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble et se poursuit à l'intérieur des micelles (agrégats de molécules de tensioactif en milieu alcalin).

Par ce procédé, on forme une émulsion stable constituée de particules de dimensions comprises entre 0,1 et 1 μm appelée latex.

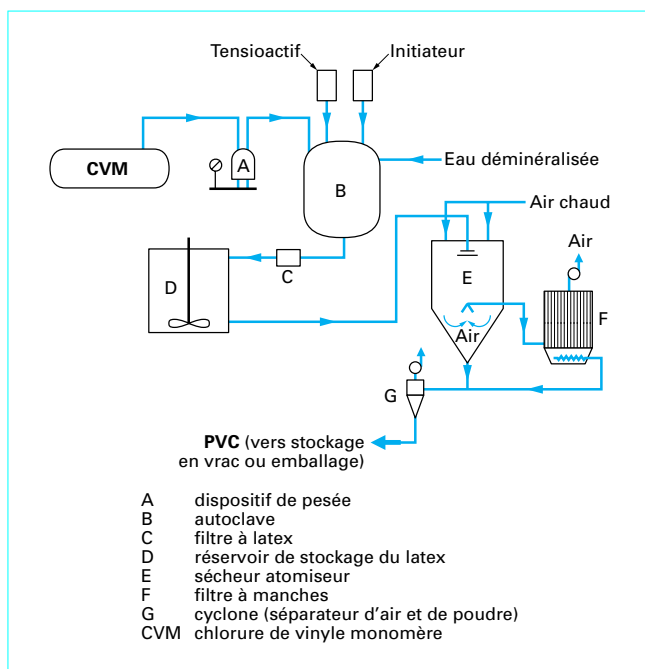


Figure 3 – Polymérisation en émulsion du chlorure de vinyle

Après séchage dans des sécheurs atomiseurs, on obtient des grains de PVC ayant la forme de sphères creuses (**cénosphères**) de faible diamètre (10 à 100 μm) qui peuvent être classifiées et broyées.

1.2.5 Polymérisation en microsuspension

Une dispersion de monomère, d'eau, d'agent de surface et de catalyseur organosoluble préparée à froid par un moyen mécanique puissant est polymérisée à chaud sous agitation lente.

On obtient des particules de taille comprise entre 0,2 et 4 μm qui subissent ensuite un traitement et un séchage semblables à ceux du procédé de polymérisation en émulsion.

1.3 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.

1.4 Chloration

La chloration (par voie sèche ou humide) du PVC constitue plutôt un traitement chimique du poly(chlorure de vinyle). Elle conduit à

un type particulier de résines homopolymères à haute teneur en chlore pouvant atteindre 69 %.

L'intérêt du poly(chlorure de vinyle) chloré ou CPVC réside dans l'amélioration de sa résistance thermique.

Cette propriété est mise à profit pour la fabrication de :

- tuyaux et raccords pour le transport de fluides chauds et le chauffage central,
- fibres textiles (chlorofibres).

1.5 Mélanges prêts à l'emploi

Les résines de poly(chlorure de vinyle) ne sont jamais utilisées telles quelles.

Pour être mises en œuvre correctement, elles nécessitent d'être formulées, c'est-à-dire de recevoir l'ajout d'adjuvants qui vont d'une part éviter une décomposition du polymère par déhydrochloruration et d'autre part assurer un bon écoulement dans les appareils de transformation.

D'autres adjuvants vont être incorporés pour obtenir des propriétés particulières de l'objet fini telles que souplesse, coloration...

Cet ensemble donne naissance à une composition vinylique appelée « *compound* » en anglais. Selon la présence de plastifiants ou pas, on obtient un mélange plastifié PVC-P ou non plastifié PVC-U (désignations ISO 1043-1).

L'homogénéisation de ces ingrédients avec le PVC est réalisée au cours d'un traitement thermomécanique qui permet de fabriquer des mélanges prêts à l'emploi se présentant sous forme de :

- poudres sèches,
- granulés,
- pâtes plus ou moins visqueuses.

Ces mélanges prêts à l'emploi sont ensuite transformés sur des machines appropriées qui, par apport d'énergie thermique et mécanique permettent d'obtenir soit des objets finis, soit des matériaux semi finis.

1.5.1 Formulation

Comme indiqué ci-dessus, les résines PVC nécessitent, pour leur mise en œuvre et l'obtention des propriétés particulières de l'objet fini ou du matériau semi-fini, l'adjonction d'adjuvants spécifiques.

Ceux-ci se classent en différentes familles.

1.5.1.1 Stabilisants [25]

Sous l'effet de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, les molécules de PVC se dégradent avec départ de chlorure d'hydrogène qui catalyse lui-même la réaction (réaction **autocatalytique**). Il y a **déhydrochloruration** intramoléculaire du polymère donnant lieu à la formation de chaînes polyéniques conjuguées et à l'apparition d'une coloration jaune puis brune progressivement [2].

La poursuite intermoléculaire de la déhydrochloruration provoque une réticulation des chaînes entre elles conduisant à l'obtention d'un produit carbonné infusible.

Le rôle de la stabilisation est double :

- fixer le chlorure d'hydrogène libéré pour empêcher la réaction autocatalytique ;
- réagir sur les liaisons insaturées pour supprimer les structures polyéniques.

L'efficacité des stabilisants dépend de leur nature chimique et de leur mode d'action ainsi que de leur association provoquant souvent un effet de synergie [14].

Selon leur nature chimique, les principaux stabilisants sont à base de :

- **plomb** utilisé principalement pour la fabrication de tuyaux et profilés rigides pour le bâtiment et d'isolants de câbles électriques ;
- **étain** pour la production d'emballages et d'objets nécessitant une bonne tenue aux intempéries ;
- **calcium/zinc**, fréquemment associés à d'autres stabilisants d'origine soit minérale (magnésium, aluminium), soit organique (polyol) ; leur principale application concerne l'emballage de produits alimentaires ;
- **baryum/cadmium** ; leur emploi est de plus en plus limité voire supprimé dans certains pays européens ; ils présentent une très bonne résistance chimique aux températures élevées et confèrent au PVC une excellente stabilité dans le temps ;
- **composés organiques et stabilisants secondaires** ; certains produits ont une action qui renforce celle du stabilisant primaire en créant un effet de synergie. C'est le cas de l'huile de soja époxydée.

Selon les pays, la législation peut limiter l'emploi de certains additifs.

1.5.1.2 Lubrifiants [27]

La mise en œuvre du PVC à température élevée fait intervenir des forces de frottement entre le polymère et les parois métalliques des machines de transformation et entre les grains ou les macromolécules du polymère lui-même.

Le rôle du lubrifiant est donc de maîtriser et régulariser ces forces de frottement.

Il existe 2 grandes familles de 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 ;
- **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.

1.5.1.3 Plastifiants [24]

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.

On distingue 2 grandes familles de plastifiants :

- a) **primaires** : ils ont un fort effet plastifiant qui permet de les utiliser seuls ; on trouve des esters phtaliques (dioctyle, dibutyle...), phosphoriques, de diacides linéaires dérivés de l'acide dicarboxylique ; ils ont en général un bon pouvoir gélifiant.
- b) **secondaires** : ils sont constitués de plastifiants polymères dont la masse molaire peut atteindre 10 000. Ces produits peu volatils résistent bien à la migration. On trouve également des paraffines chlorées qui présentent l'avantage d'améliorer le comportement au feu du PVC plastifié.

1.5.1.4 Charges [23]

Ce sont des substances inertes, minérales en général qui sont incorporées dans les mélanges pour modifier certaines propriétés (mécaniques, électriques, thermiques), améliorer l'aspect de surface ou réduire le prix de revient des produits finis.

Les plus utilisées sont :

- les carbonates de calcium (naturels ou précipités),
- les kaolins calcinés,

- le talc,
- les dolomies,
- le sulfate de baryum,
- les oxydes métalliques.

1.5.1.5 Colorants et pigments [26]

Ajoutés à faibles doses en général, ces adjuvants permettent d'obtenir une gamme de coloris très étendue.

Ils se classent en plusieurs catégories :

- colorants organiques de type azoïque, anthraquinonique solubles dans le polymère et formant avec celui-ci une phase homogène ;
- pigments minéraux (oxydes de titane, de fer, de chrome, de manganèse, de cobalt...)
- composés organométalliques (phtalocyanine de cuivre...)
- noirs de carbone ;
- pigments métallisés.

Contrairement aux colorants, les pigments sont insolubles dans le polymère et se retrouvent sous forme de suspension de particules dans le produit fini.

1.5.1.6 Agents antichocs

Ils sont destinés à améliorer la résistance aux chocs du PVC en particulier à basse température. Ce sont généralement des polymères et des copolymères de types :

- polyéthylènes chlorés,
- polyacrylates,
- copolymères MBS ou ABS.

1.5.1.7 Autres adjuvants [27]

Pour répondre à des exigences particulières, on peut incorporer au PVC des produits tels que des agents :

- antistatiques,
- fongicides,
- gonflants,
- protecteurs contre le rayonnement solaire,
- processing-aids pour améliorer la gélification du mélange prêt à l'emploi.

1.5.2 Poudres

Pour assurer une homogénéisation correcte des adjuvants liquides et solides répartis sur les grains de PVC, on utilise des mélangeurs.

Deux types sont couramment employés :

- les **mélangeurs rapides** ; la grande vitesse de rotation des pales assure une excellente dispersion des ingrédients ; la poudre ainsi obtenue présente de bonnes propriétés d'écoulement qui permettent d'alimenter directement les machines de production (fabrication de tubes, de raccords...)
- les **mélangeurs lents** ; leur plus grande capacité de mélangeage, leur faible consommation d'énergie d'agitation et leur simplicité d'exploitation les ont imposés pour l'alimentation de machines de calandrage ou de production de granulés.

1.5.3 Granulés

La poudre préparée dans les conditions décrites au paragraphe 1.5.2 peut être dirigée vers une unité de granulation qui se compose généralement :

- d'une extrudeuse ou d'un comalaxeur interne dans lequel la poudre se transforme progressivement en une masse plastique visqueuse sous les effets combinés de la chaleur et de cisaillements mécaniques ;

- d'une granulatrice équipée d'une filière plate ou à trous et d'un système de coupe qui transforme la masse plastique (fondue ou refroidie préalablement) en granulés de forme cylindrique ou cubique.

1.5.4 Pâtes [31]

Celles-ci, appelées également **plastisols**, sont constituées par des suspensions, dans des plastifiants organiques, de particules de PVC de faibles dimensions (0,1 à 3 µm) préparées par les procédés en émulsion ou en microsuspension. Dans ces pâtes, on peut incorporer des stabilisants, charges, pigments, colorants, agents gonflants voire même des qualités spéciales de PVC fabriquées en suspension appelées « *extenders* ».

Selon le type et la quantité de PVC et de plastifiants en présence, on obtient des plastisols dont la viscosité varie de 5 Pa.s (liquide) à 2 000 Pa.s (mastic).

La préparation de ces plastisols est réalisée dans des mélangeurs lents ou rapides. Une opération de filtration et de débullage est ensuite effectuée avant stockage ou utilisation.

2. Propriétés

Pour la clarté du texte, il est nécessaire de distinguer les propriétés des résines (PVC sans adjuvants) et celles des produits transformés (matériaux et objets).

2.1 Résines

Les résines de PVC se présentent sous forme de poudres blanches généralement inodores et insipides.

Suivant leur distribution granulométrique, elles font penser soit à de la farine, soit à du sable très fin.

Pour caractériser avec plus de précision chaque résine et aussi faciliter le choix des utilisateurs, on a recours à des désignations normalisées par l'AFNOR (Association Française de Normalisation), le CEN (Comité Européen de Normalisation) et l'ISO (International Organization for Standardization).

Nous indiquons ci-après leurs principales caractéristiques d'ordre physico-chimique, résultant des mesures effectuées suivant les méthodes décrites dans les normes rassemblées en [Doc. AM 3 325].

2.1.1 Indice de viscosité (IV)

C'est une grandeur qui varie comme la masse moléculaire moyenne du polymère. Il est calculé à partir de la **mesure de la viscosité relative** à 25 °C d'une solution de PVC de concentration déterminée (0,5 % en masse) dans la cyclohexanone. Cette viscosité relative caractérise l'augmentation de viscosité apportée par la dissolution du polymère dans le solvant.

Dans certaines normes nationales étrangères ou habitudes commerciales établies, on trouve la masse moléculaire moyenne des résines exprimée en nombre *K* (ou *K*-Wert), grandeur calculée soit à partir de la viscosité relative ci-avant, soit à partir de la mesure de la viscosité de solutions de concentrations différentes (1 % par exemple), ou dans des solvants différents (1,2 dichloréthane, par exemple selon la méthode DIN 53726 de juin 1961). Des confusions pouvant en résulter, il est nécessaire de préciser la signification de la valeur exprimée.

Un fort indice de viscosité (ou un nombre K élevé) correspond à un PVC de masse moléculaire moyenne élevée, généralement plus difficile à mettre en œuvre et dont la transformation exige un apport énergétique plus important. Parallèlement, on obtient des produits finis à caractéristiques mécaniques plus élevées.

Les valeurs d'indice de viscosité pour les résines de PVC les plus commercialisées varient de 60 à 170 (correspondant à des valeurs du nombre K de 50 à 80).

Ces valeurs correspondent sensiblement à des masses moléculaires moyennes en nombre M_n , d'environ 20 000 à 35 000 et en poids M_p , d'environ 57 000 à 100 000.

2.1.2 Masse volumique

Cette caractéristique peut être mesurée soit par écoulement libre, soit après tassement mécanique de la poudre. Elle rend compte du volume réellement occupé par une quantité déterminée de poudre et peut présenter certains rapports avec la *coulabilité* de la résine, c'est-à-dire sa plus ou moins grande facilité à alimenter les machines de transformation.

La masse volumique mesurée par écoulement libre se situe **généralement entre 0,35 et 0,65 g/cm³**.

Après tassement, sa valeur oscille entre 0,45 et 0,75 g/cm³.

A noter que la détermination de la masse volumique ne présente pas d'intérêt pour les résines très fines (polymères pour pâtes, par exemple), du fait de l'interférence de phénomènes secondaires (charges électrostatiques) faussant la mesure.

Remarquons que cette grandeur n'a pas de rapport avec la masse volumique de l'objet fini qui ne dépend que de la formulation.

2.1.3 Granulométrie

Pour chaque résine en poudre, il existe une distribution statistique moyenne de la dimension des grains qui couvre généralement une plage de quelques micromètres à 350 μm selon le procédé de polymérisation. On la détermine soit à sec (tamiseuse à dépression d'air), soit sous courant d'eau avec addition éventuelle d'un agent mouillant, soit par d'autres procédés plus élaborés (diffraction de lumière, sédimentation, centrifugation,...) [33].

La répartition granulométrique influe sur l'aptitude à l'écoulement des résines, leurs facultés d'adsorption de plastifiants (surface spécifique), et par conséquent, intervient directement sur la siccité des mélanges (poudres sèches) et sur la consistance des plastisols.

2.1.4 Aptitude à l'écoulement

On utilise également le terme « coulabilité » pour exprimer la propriété d'une poudre à s'écouler dans des conditions opératoires conventionnelles de laboratoire ou à alimenter les machines de transformation.

La méthode consiste à déterminer le temps que prend un volume de poudre donné pour s'écouler totalement au travers de l'orifice calibré d'un entonnoir de géométrie spécifiée. Plus le temps d'écoulement est faible, meilleure est l'aptitude à l'écoulement de la poudre et donc, sa faculté à alimenter correctement les machines de transformation.

Une autre méthode consiste à déterminer le diamètre le plus faible qui assure un écoulement régulier de la poudre placée dans une série d'entonnoirs de forme identique mais de diamètres d'orifice d'écoulement variables.

2.1.5 Taux de cendres sulfatées

L'analyse des résidus après calcination de la résine en présence d'acide sulfurique permet de déceler la présence d'adjuvants minéraux (charges de type carbonate de calcium, par exemple) ou de sels alcalins destinés à améliorer des propriétés particulières sur produits finis, propriétés électriques par exemple.

Nota : cette mesure est peu pratiquée ; d'autres mesures plus spécifiques (mesure de la résistivité transversale sur plaque) rendent mieux compte de la présence de tels composants.

2.1.6 Teneur en matières volatiles

Les procédés de fabrication en milieu aqueux nécessitent, en fin de cycle, un **séchage** adéquat de la résine dont le but essentiel est l'élimination de l'eau. La siccité de la résine conditionne notamment son aptitude à être véhiculée dans les tuyauteries servant à l'alimentation des machines de transformation. Une teneur en matières volatiles trop élevée peut être cause de porosités ou de microbulles dans les objets. C'est donc une propriété qui est suivie avec attention par les fabricants. Elle est exprimée en pour-cent massique (parfois en pour-mille). Elle est en général inférieure ou égale à 0,3 %.

Les traces de monomère résiduel font également partie des matières volatiles. Cette question, qui présente des aspects particuliers sur le plan de l'hygiène et de la sécurité, sera traitée en [Doc. AM 3 325].

2.1.7 pH de l'extrait aqueux

La présence de traces d'adjuvants de fabrication, à caractère basique, acide ou neutre, peut être mise en évidence par la détermination du pH de l'extrait aqueux. Comme il y a peu de rapport entre cette donnée et le comportement de la résine à l'utilisation (isolation électrique, par exemple), cette mesure est très peu pratiquée.

2.1.8 Impuretés et corps étrangers

Au cours des opérations industrielles de fabrication du polymère, il est toujours possible que se produisent des contaminations accidentelles. Celles-ci peuvent être source de défauts visibles dans des produits finis transparents ou de coloris clair et de faible épaisseur. Un contrôle strict des contaminations est effectué par les fabricants (examen visuel de la résine étalée sur une plaque de verre et comptage des impuretés).

2.1.9 Stabilité thermique

La molécule de PVC est sensible à l'action de la chaleur à partir d'un certain niveau de température. Combinée à celles de l'oxygène et de la lumière, cette action peut conduire à un dégagement de gaz chlorhydrique, puis à l'apparition d'une **teinte jaunâtre devenant brunâtre**. Ce comportement dépend en partie de la masse moléculaire de la résine.

La stabilité thermique peut-être déterminée suivant des **méthodes statiques** (action de la chaleur seule) **ou dynamiques** (action combinée de la chaleur et d'un cisaillement mécanique obtenu par friction entre deux cylindres ou entre les cames d'un malaxeur).

Pour caractériser la stabilité thermique du polymère, on peut examiner l'évolution de la coloration, suivre la quantité d'HCl dégagé, repérée au moyen d'indicateurs colorés, ou mesurer le pH d'une solution aqueuse dans laquelle les gaz de décomposition ont été entraînés, etc.

2.1.10 Faculté d'absorption de plastifiant

La porosité, l'état de surface, la répartition granulométrique et, par conséquent, la surface spécifique du polymère influent sur sa faculté d'absorption de plastifiant. C'est une caractéristique de base qu'il faut connaître pour la préparation et la manipulation des mélanges d'une part, pour l'alimentation des machines de transformation d'autre part.

Dans le cas des **mélanges sous forme de poudre sèche**, l'absorption de plastifiant peut être déterminée à température ambiante ou à chaud. Des méthodes de laboratoire existent à cet effet. Elles ont recours à l'utilisation de mélangeurs normalisés et de centrifugeuses, et permettent de suivre la vitesse de plastification et la quantité de plastifiant ayant pénétré dans la résine en fonction du temps. D'autres procédés, plus simples, consistent à observer la possibilité ou la facilité d'écoulement de la poudre à travers une série d'entonnoirs de diamètres différents.

Pour les **pâtes**, l'absorption de plastifiant(s) est étudiée à partir des propriétés rhéologiques. Celles-ci, conditionnant la manipulation et les possibilités d'application des mélanges, sont mesurées au moyen de viscosimètres appropriés (généralement rotatifs) qui expriment la contrainte de cisaillement τ (Pa) en fonction du gradient de vitesse D (s^{-1}) et permettent d'en déduire la consistance ou viscosité dynamique η (Pa.s) :

$$\tau = \eta D$$

Pour les gradients de vitesse élevés, les propriétés rhéologiques sont également déterminées au moyen de rhéomètres capillaires du type Severs.

Suivant l'application, on recherchera des pâtes à comportement *pseudo-plastique*, *dilatant* ou *thixotrope*. Il est intéressant, pour une formulation donnée, d'examiner l'évolution de ses propriétés rhéologiques en fonction du temps. Cette évolution, appelée vieillissement, est plus ou moins importante et dépend de la formulation.

Les méthodes d'essais spécifiques aux pâtes sont rassemblées en [Doc. AM 3 325].

2.2 Produits transformés

Le passage du mélange prêt à l'emploi au matériau semi-fini ou à l'objet fini se fait suivant les techniques de mise en œuvre et les procédés de transformation spécifiques qui sont décrits au paragraphe 3.

La diversité des mélanges prêts à l'emploi (§ 1.5), visant à adapter les formulations aux propriétés requises pour le matériau semi-fini ou l'objet fini, implique une connaissance des caractéristiques de ces derniers, mesurées en général suivant des méthodes normalisées rassemblées en [Doc. AM 3 325].

2.2.1 Masse volumique

La **masse volumique** des objets à base de PVC varie en moyenne **entre 1,0 et 2,0 g/cm³** à température ambiante :

- pour les mélanges non plastifiés (rigides), elle est d'environ 1,4 g/cm³ ;
- pour les mélanges plastifiés (souples), elle est d'environ 1,2 à 1,3 g/cm³.

L'addition de charges (kaolin, carbonate de calcium, etc.) a pour effet d'augmenter la masse volumique jusqu'à des valeurs de l'ordre de 2,0 g/cm³.

2.2.2 Propriétés mécaniques

Elles sont mesurées à température ambiante (23 °C) et 50 % d'humidité relative selon les méthodes normalisées [29].

■ Dureté

Selon la teneur en plastifiant de la composition de PVC initiale, on mesure la dureté Shore A ou D :

- pour les mélanges plastifiés (souples), elle varie de 40 à 80 unités Shore A ;
- pour les mélanges peu ou non plastifiés (semi-rigides ou rigides), elle est d'environ 30 à 80 unités Shore D.

■ Module d'Young en flexion

Il peut atteindre environ 3 500 MPa pour les PVC non plastifiés. Pour les PVC plastifiés, il est inférieur à 1 500 MPa et varie dans de larges limites.

Cette valeur seuil de 1 500 MPa a été retenue conventionnellement par le Comité technique international ISO TC 61 [Plastiques] et l'AFNOR pour permettre la distinction entre les PVC plastifiés et les PVC non plastifiés.

■ Contrainte à la rupture en traction

Elle varie environ de 30 à 60 MPa pour les PVC non plastifiés et de 10 à 25 MPa pour la plupart des PVC plastifiés (valeurs dépendant de la vitesse de sollicitation et de la teneur en plastifiant). Pour des produits finis biorientés à base de PVC non plastifié, la contrainte à la rupture en traction peut atteindre 90 MPa.

■ Allongement à la rupture en traction

Il est de l'ordre de 100 % pour les PVC non plastifiés et de 200 à 400 % pour les PVC plastifiés (valeurs dépendant fortement de la vitesse de sollicitation et de la teneur en plastifiant).

■ Fluage en traction

La figure 4 donne, pour différentes contraintes, les courbes de fluage, à 20 °C, d'éprouvettes, prélevées dans des plaques obtenues par pressage (§ 3.10) d'une composition à base de PVC, non plastifiée.

■ Rigidité en torsion

Cette mesure, effectuée sur un torsiomètre du type Clash et Berg, permet de déterminer, en fonction de la température, du taux et de la nature du plastifiant, l'évolution du module apparent de rigidité en torsion du matériau. A partir du tracé de la courbe $G = f(T)$, on déduit 3 températures caractéristiques correspondant aux modules $G_1 = 300$ MPa, $G_2 = 23$ MPa et $G_3 = 4$ MPa (figure 5).

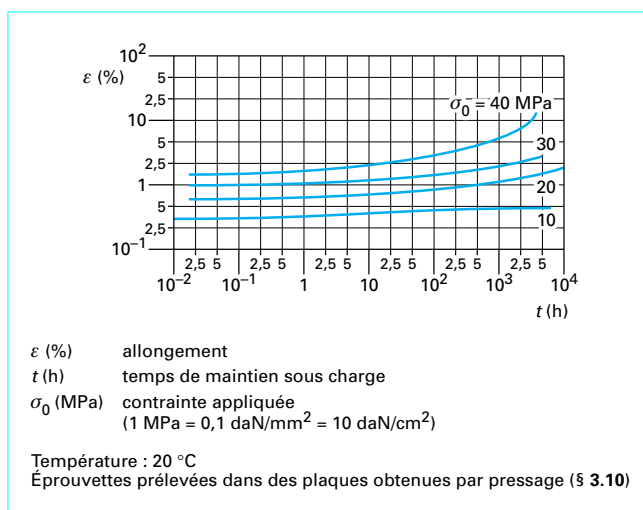


Figure 4 – Courbes de fluage en traction d'un PVC non plastifié

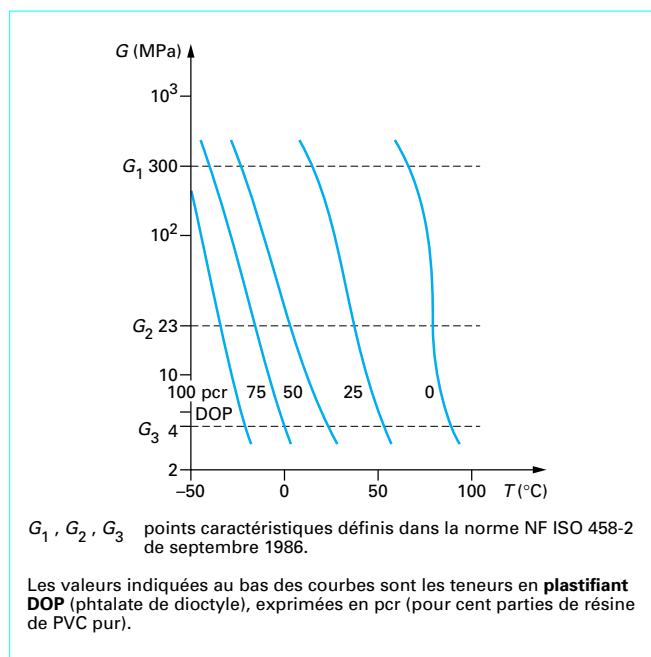


Figure 5 – Module apparent de rigidité en torsion G d'un PVC plastifié en fonction de la température T

2.2.3 Propriétés thermiques

■ 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 $1\,046 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

■ Pouvoir calorifique

Il est de 17 kJ/kg environ, pour les PVC non plastifiés et de valeur supérieure mais variable suivant la formulation pour les PVC plastifiés.

■ Coefficient de dilatation linéique

Il est d'environ 5×10^{-5} à $8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour les PVC non plastifiés. Il est moins significatif pour les PVC plastifiés.

Exemple : la dilatation d'une plaque rigide est d'environ $2,5 \text{ mm}$ par mètre linéaire pour une différence de température de 50 °C .

■ Température de ramollissement Vicat

C'est la température à laquelle une tige métallique cylindrique de section droite 1 mm^2 pénètre de 1 mm dans le matériau immergé dans un liquide dont la température croît régulièrement de 50 °C par heure. La tige métallique exerce sur le matériau une pression de $49,5 \text{ MPa}$. Mesurée uniquement sur les PVC non plastifiés, la température de ramollissement Vicat se situe entre 65 et 85 °C . Pour des mélanges de PVC et de PVC chloré, elle peut atteindre des valeurs supérieures à 100 °C .

■ Température de fléchissement sous charge

Souvent traduite de la littérature technique anglo-saxonne par le sigle HDT (*heat distortion temperature*), elle correspond à la température à laquelle une éprouvette (sous forme de barreau de dimensions normalisées), soumise à l'action fléchissante d'une contrainte de $1,82 \text{ MPa}$ et à une élévation régulière de température de 2 °C par minute, subit une déformation (ou flèche) conventionnelle. Elle ne

s'applique qu'aux PVC non plastifiés. Elle varie de 55 à 70 °C selon les formulations et peut atteindre 90 °C pour celles contenant du PVC chloré.

■ Sensibilité au froid

Compte tenu de la diversité des applications, il est difficile de choisir une seule méthode pour caractériser cette propriété et, très souvent, on préfère adopter un essai correspondant à l'utilisation réelle du matériau. Pour les PVC non plastifiés, il convient de prendre un certain nombre de précautions lors de la manipulation ou de l'utilisation des matériaux et objets finis aux températures relativement basses ($< -10 \text{ °C}$). Dans le cas de PVC plastifiés, ce seuil de -10 °C est sensiblement abaissé et dépend fortement de la nature et du pourcentage de plastifiant incorporé.

2.2.4 Propriétés diélectriques

Les objets à base de PVC présentent généralement de bonnes propriétés d'isolation électrique [21].

La principale caractéristique mesurée concerne la **résistivité transversale**, variable selon la formulation. À 23 °C , on a :

- pour les PVC non plastifiés : $\rho_t \approx 10^{16} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$,
- pour les PVC plastifiés : $\rho_t \approx 10^{10}$ à $10^{16} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$.

Pour certaines applications, il est possible de réaliser des produits semi-conducteurs à partir de compositions de PVC particulières.

2.2.5 Propriétés chimiques

2.2.5.1 Résistance aux agents chimiques

Le PVC non plastifié possède une excellente résistance à de nombreux produits chimiques [18], ce qui permet de l'utiliser dans une gamme étendue d'applications où cette qualité revêt une importance primordiale :

- réservoirs et canalisations utilisés pour le stockage et le transport de produits corrosifs (acides, bases, etc.) ;
- canalisations de décharge, ventilateurs d'extraction, hottes ;
- canalisations souterraines pour adduction, drainage et évacuation d'eau, grâce à sa résistance à l'action des sols corrosifs.

En galvanoplastie, l'excellente résistance chimique du PVC rigide est mise à profit pour le revêtement de bacs et d'autres accessoires (tuyaux, soupapes, etc.).

Par ailleurs, la résistance aux huiles et graisses du PVC non plastifié revêt une importance essentielle pour la plupart des industries, notamment pour l'industrie automobile.

A l'inverse, le PVC non plastifié :

- est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques, chlorés) ;
- il est attaqué par le brome et le fluor mais résiste parfaitement au chlore à la température ambiante.

La résistance du PVC plastifié aux agents chimiques varie en fonction du type et de la quantité de plastifiant incorporé dans la composition.

2.2.5.2 Imputrescibilité (résistance biochimique)

Les objets à base de PVC rigide sont imputrescibles. En revanche, certains PVC plastifiés peuvent être sensibles à l'action de micro-organismes : il est alors nécessaire d'incorporer des fongicides dans les formulations.

2.2.5.3 Tenue à la lumière (résistance photochimique)

S'ils ont été correctement formulés puis transformés, les PVC présentent une bonne résistance au vieillissement naturel, qui peut être encore améliorée par l'addition d'**agents de protection anti-UV**.

Le choix des colorants ou pigments doit être fait en fonction des utilisations et des contraintes d'environnement particulières.

Tableau 1 – Comportement au feu des compositions vinyliques

Essais [30]	Compositions	
	non plastifiées	plastifiées
Indice d'oxygène selon NF T 51-071	40 à 80	20 à 40
Pouvoir calorifique supérieur (PCS) selon NF P 92-510 (kJ/g).....	14 à 21	4,2 à 27,0
Classement des matériaux de construction à l'essai par rayonnement selon NF P 92-501	M1 à M2	M2 à M4
Essai complémentaire de vitesse de propagation de flamme selon NF P 92-504	En général pas de propagation	Variable
Essai complémentaire pour matériaux fusibles selon NF P 92-505.....	Non fusibles	Non fusibles à fusibles avec ou sans ouate enflammée
Essai de propagation de flammes selon NF ISO 1210 (éprouvettes sous forme de barreaux)	Ne brûlent pas après retrait de la flamme	En général, brûlent après retrait de la flamme pendant 10 à 30 s
Classement par les compagnies d'assurances (1).....	Fe.V.C.Fu.Co	Fe.IV.C.Fu.Co

(1) Classement du Comité Technique Permanent du Groupe de travail Incendie du Comité Européen des Assurances [12] : matière ou marchandise solide (C) qui participe de manière directe ou indirecte au processus de combustion (Fe) :

- moyennement combustible (IV),
- difficilement combustible (V),

et qui dégage, en cas d'incendie :

- de la fumée « dans une proportion extraordinaire » (Fu),
- des gaz et vapeurs fortement corrosifs (Co).

2.2.6 Comportement au feu

2.2.6.1 Réaction au feu

Le PVC non plastifié, de par sa constitution, naturellement ignifugé, ne se consume qu'avec difficulté et son comportement au feu limite les risques de naissance et de propagation des incendies [11] [22] [30].

Les compositions plastifiées, du fait même de la présence de plastifiants, en quantité et en qualité variables, ont des comportements au feu différents.

Le tableau 1 donne, à titre indicatif, des ordres de grandeur de résultats moyens obtenus sur des compositions à base de PVC soumises aux différents essais de comportement au feu.

L'évaluation finale du risque à partir des données du tableau s'inscrit aujourd'hui dans un cadre plus vaste qui englobe également :

- les notions de contraintes de proximité dues à la présence ou non, à côté de l'élément examiné, d'autres matériaux à comportement au feu différent ;
- les mesures de détection (chaleur, fumées, etc.), de prévention (extincteurs automatiques), de conception des bâtiments (issues de secours, aération, facilité d'accès, etc.).

L'aspect réglementaire de la sécurité incendie sera abordé en [Doc. AM 3 325].

2.2.6.2 Toxicité des gaz de pyrolyse

Le PVC, sous l'action de la chaleur, se décompose avec dégagement de gaz chlorhydrique (HCl), de vapeur d'eau, de gaz carbonique (CO₂) et d'oxyde de carbone (CO). S'ils écartent la présence de chlore et de phosgène au cours des incendies où du PVC est impliqué, certains auteurs citent cependant la production, sous forme de traces, d'hydrocarbures divers et de dioxines.

La composition des mélanges gazeux est d'ailleurs variable suivant la teneur en oxygène au niveau du foyer d'incendie. La toxicité réelle des gaz de combustion fait l'objet actuellement, dans le monde, d'études scientifiques effectuées sur des animaux (aspect physiologique) ou dans des laboratoires de chimie (aspect analy-

tique). Notons cependant que, contrairement à celle de l'oxyde de carbone, la présence d'acide chlorhydrique gazeux est facilement décelable, même à faible dose, par son odeur piquante.

2.2.6.3 Corrosivité

Les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique sont corrosives. En cas de risques particuliers sur ce point, des mesures spéciales de protection doivent être prises. Par ailleurs, après un incendie, une bonne aération et un lavage des murs et éléments métalliques peuvent limiter sensiblement les effets secondaires consécutifs à leur corrosion chimique.

3. Mise en œuvre

3.1 Généralités. Gélification

Les compositions vinyliques préparées selon les modes opératoires décrits en 1.5 peuvent être mises en œuvre par toutes les techniques applicables aux matières thermoplastiques. Ce sont principalement :

- l'extrusion,
- l'extrusion soufflage,
- le calandrage,
- l'injection et l'intrusion,
- le thermoformage,
- le revêtement par poudrage.

Dans le cas des compositions sous forme de plastisols [31], les mises en œuvre se font par :

- enduction,
- trempage,
- pistolage,
- extrusion,
- moulage par rotation.

Les produits finis issus de la transformation des compositions vinyliques ont des propriétés qui sont influencées tant par le processus de transformation de la résine de PVC que par la rhéologie du polymère fondu.

Le poly(chlorure de vinyle) est un polymère de structure essentiellement amorphe et donc ne présente pas de température de fusion nette.

A température ambiante, la rigidité du PVC est due à l'attraction entre les atomes de chlore (électronégatifs) d'une chaîne macromoléculaire et les atomes d'hydrogène (électropositifs) de chaînes voisines.

L'augmentation de la température ambiante a pour effet d'augmenter statistiquement les distances entre ces chaînes macromoléculaires et par suite, de diminuer les forces d'attraction électrostatiques.

Au-delà d'une certaine température, la cohésion entre les chaînes diminue rapidement.

Au cours de sa mise en œuvre, le PVC non plastifié commence à se ramollir au voisinage de sa température de transition vitreuse (80 °C). L'augmentation de la température le rend progressivement visqueux puis de plus en plus fluide.

La **gélification** est le processus qui au départ d'une structure granulaire de la résine conduit à l'obtention d'une phase homogène de chaînes macromoléculaires de laquelle les grains de PVC ont disparu totalement.

Ce processus nécessite en général l'apport simultané de chaleur et d'énergie mécanique.

En pratique, cette destruction n'est jamais totale car elle nécessite des températures élevées (~ 350 °C) incompatibles avec la stabilité thermique de la résine.

On définit le **degré de gélification** par le niveau d'organisation des chaînes macromoléculaires à un instant donné de la transformation de la résine.

La cohésion qui caractérise la gélification est due à un certain enchevêtrement des chaînes macromoléculaires et aux liaisons intermoléculaires (forces de Van der Waals).

Elle augmente avec l'apport d'énergie sous forme thermique et mécanique.

Remarque : sur un plan général, le degré de gélification peut être apprécié par la mesure de la viscosité du PVC à l'état « fondu » (visqueux), à une température modérée, de 30 à 50 °C inférieure à sa température habituelle de mise en œuvre à travers un capillaire cylindrique de rapport longueur/rayon inférieur à 1.

Nous allons ci-après examiner les principales techniques de mise en œuvre du PVC, à l'exclusion de la mise en œuvre des plastisols qui fait l'objet d'un autre article de ce traité [31].

3.2 Extrusion

3.2.1 Principe et conditions opératoires

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

Compte tenu que le profilé sort de la filière à température élevée (entre 180 et 210 °C), son manque de rigidité impose de le maintenir dans la forme désirée jusqu'à son refroidissement.

Cette opération est réalisée au moyen d'un conformateur thermostaté par une circulation d'eau qui, tout en conservant sa forme au profilé, assure son refroidissement jusqu'à une température proche de l'ambiante.

Derrière le conformateur est placé un appareil de tirage du profilé assurant son acheminement vers le système de coupe et de finition avant stockage.

Le choix des extrudeuses et les conditions opératoires de mise en œuvre dépendent de la forme de présentation du mélange prêt à l'emploi.

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

En présence de granulés, on utilise des extrudeuses mono ou double vis.

■ **Extrudeuse monovis :** elle est constituée schématiquement d'une vis de longueur le plus généralement 20 à 30 fois son diamètre dont le filet à pas constant engendre une augmentation régulière de la compression de l'entrée vers la sortie de l'extrudeuse (taux de compression compris entre 2 et 2,5). Cette vis peut être thermorégulée par circulation de fluide (huile, eau, air). Elle tourne dans un fourreau cylindrique chauffé électriquement et équipé d'une circulation d'air forcée, d'huile ou d'eau pour éviter toute surchauffe locale excessive préjudiciable à la qualité et à la longévité du profilé extrudé.

■ **Extrudeuse double vis :** elle est équipée de 2 vis à filets interpénétrants tournant dans un fourreau bicylindrique. Les 2 vis peuvent tourner dans le même sens (vis corotatives) ou en sens contraire (vis contrarotatives). Elles peuvent avoir des axes parallèles ou convergents (bi-vis coniques). La longueur des vis est le plus couramment 15 à 22 fois leur diamètre. Elles conduisent à une excellente gélification de la poudre et à une bonne homogénéité de la matière.

Dans tous les cas, il faut veiller à ce que l'outillage en contact avec la matière chaude soit conçu de façon à assurer à celle-ci un écoulement régulier sans zone de stagnation.

De plus, l'outillage doit résister à l'abrasion et à la corrosion due à la libération accidentelle de gaz chlorhydrique provenant de la décomposition de la résine.

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

Les températures de la matière en sortie de filière sont en général de :

- 190 °C pour les compositions vinyliques plastifiées,
- 210 °C pour les compositions vinyliques non plastifiées.

3.2.2 Fabrications types

L'extrusion permet essentiellement de fabriquer les produits finis ci-après :

Tubes rigides pour :

- le transport de fluides divers,
- l'adduction d'eau potable,
- l'évacuation, le drainage...
- les canalisations électriques, les gaines PTT...

Tuyaux souples pour :

- les usages domestiques ou industriels (arrosage...),
- les emballages tubulaires (tubes souples et berlingots),
- les gaines pour câbles et fils électriques...

Profilés rigides pour volets, portes, châssis de fenêtres, plinthes, cornières, rails et cache-rails...

Profilés souples ou semi-rigides : mains courantes, nez d'escaliers, protection de carrosserie automobile...

Feuilles et plaques rigides pour :

- le secteur du bâtiment (toitures, bardages...),
- le thermoformage (emballages...).

Films souples ou semi-rigides pour usages divers (emballages par exemple).

3.3 Extrusion soufflage

Cette activité a été fortement développée au cours des trente dernières années, en France surtout, avec la forte demande d'eau minérale en bouteille.

L'arrivée sur le marché de nouveaux plastiques fait décroître rapidement cette activité.

3.3.1 Fabrication de corps creux

Ils sont obtenus à partir de portions de tubes (appelées paraisons) découpées directement en sortie d'extrudeuse. Celles-ci sont ensuite soufflées dans des moules refroidis, constitués généralement de 2 demi-coquilles.

La température de la paraison peut atteindre 220 °C.

Exemple : une ligne de fabrication de bouteilles d'eau minérale de 1,5 ou 2 litres comporte 12 moules par extrudeuse et produit de l'ordre de 10 000 flacons par heure.

Les bouteilles et flacons en PVC non plastifié trouvent un vaste champ d'application grâce aux caractéristiques suivantes :

- grande légèreté et robustesse,
- bonne rigidité même pour des récipients à parois minces,
- sécurité d'utilisation,
- fini de surface très brillant et possibilité d'obtenir une transparence excellente ou inversement une opacité adaptée à l'emploi,
- bonne résistance à la rayure,
- étanchéité,
- absence de bruit à la manutention.

3.3.2 Fabrication de films

L'extrusion en continu d'un tube de fine épaisseur, soufflé immédiatement en sortie d'extrudeuse sous forme de gaine, permet, après découpe longitudinale, l'obtention de films souples ou rigides, d'épaisseur généralement comprise entre 20 et 300 µm.

Les températures utilisées sont du même ordre qu'en extrusion.

Les fabrications types concernent principalement les emballages tels que sacs, sachets, gaines, housses, etc.

3.4 Injection

La technique de mise en œuvre consiste à injecter dans un moule la matière préalablement ramollie sous l'effet d'un chauffage externe combiné à l'action d'un travail mécanique par cisaillement intense apporté par une vis en rotation dans un cylindre. La pression d'injection exercée par la vis sur la matière peut atteindre 180 MPa.

Le cycle d'injection comporte les opérations suivantes :

- remplissage par rotation de la vis du volume libre du cylindre avec de la matière gélifiée ;
- fermeture du moule (pression moyenne de 35 à 50 MPa) ;
- injection dans le moule par translation de la vis qui agit comme un piston et refroidissement dans le moule du produit injecté ;
- ouverture du moule, la partie arrière entraînant la pièce ;

e) éjection de la pièce par les éjecteurs.

La durée du cycle varie de quelques secondes à quelques minutes selon les dimensions de la pièce.

Selon la teneur et la nature des plastifiants, la température d'injection varie de 140 °C (PVC très plastifié) à 210 °C (PVC non plastifié).

Les fortes pressions exercées sur le matériel (cylindre, moule...) imposent l'emploi d'aciers ayant une limite d'élasticité élevée.

Pour les moules, on choisit un acier à teneur en chrome supérieur à 13 % (type Z 30C13).

Grâce au caractère amorphe du PVC, on peut fabriquer des pièces sans déformations ayant par ailleurs un retrait faible (0,3 à 0,5 %).

En PVC non plastifié, on produit des pièces destinées principalement aux secteurs :

- bâtiment (raccords, grilles, couvercles...);
- industrie électrique (boîtes de dérivation, interrupteurs, coffrets...);
- génie chimique (raccords, vannes, corps de pompe, anneaux de raschig...);
- ameublement (tiroirs, dossiers de chaises...);
- bureautique et micro-informatique (boîtiers, carcasses, claviers, pièces de calculateurs).

En PVC plastifié, la gamme d'articles est particulièrement étendue et concerne par exemple les secteurs de la chaussure (bottes et bottillons, sandales, semelles), de l'automobile (soufflets, joints, embouts, balises routières...), du bâtiment (chevilles...).

On fabrique aussi des jouets, des accessoires pour jeux d'enfants...

3.5 Calandrage

Ce procédé de transformation concerne à la fois les PVC plastifiés et non plastifiés. Il est destiné à la fabrication de films et de feuilles.

La matière chaude, déjà partiellement gélifiée par exemple dans une extrudeuse ou un malaxeur interne, subit un traitement complémentaire thermomécanique par passage successif entre des cylindres chauffés et animés de vitesses de rotation différentes.

Selon le degré de plastification du mélange, la température des cylindres varie entre 140 °C (PVC très plastifié) et 200 °C (PVC non plastifié).

Par cette technique, on obtient des films d'épaisseur comprise entre 80 et 200 µm ou des feuilles de 200 à 1 000 µm d'épaisseur. Leurs largeurs peuvent atteindre 4 m avec une productivité de l'ordre de 3 000 kg/h.

Les feuilles et les films ainsi produits trouvent de multiples applications :

- films rigides (non plastifiés) pour la fabrication d'emballages ou, en plus grande épaisseur, pour le thermoformage de récipients, d'objets divers, d'éléments de construction... ;
- feuilles et plaques chargées de matières minérales pour la fabrication de dalles et de tapis de sol ;
- feuilles et films souples (plastifiés) pour rideaux, tentures, nappes, papiers peints, films d'étanchéité.

3.6 Intrusion

Comme dans le procédé de moulage par injection, un système vis-fourreau avec chauffage externe assure le ramollissement de la matière. Les vis, généralement courtes, alimentent en continu (contrairement à l'injection) des moules souvent montés sur des carrousels.

Les conditions de mise en œuvre sont voisines de celles adoptées en injection.

Le PVC plastifié se prête bien à cette technique.

Les objets fabriqués par intrusion sont essentiellement des chausures de plage, des bottes, des bottillons et des jouets.

3.7 Technique des poudres

Le PVC plastifié peut, dans certains cas, être directement transformé à partir de poudres par échauffement thermique, sans apport d'énergie mécanique.

Les poudres sont mises en œuvre, par exemple, par trempage en lit fluidisé ou par pistolage électrostatique, sur des pièces métalliques généralement préchauffées, éventuellement revêtues d'une couche d'accrochage (primaire) pour assurer une bonne adhérence sur métal, ou par moulage par rotation.

Compte tenu de l'absence de travail mécanique, les températures de mise en œuvre sont relativement élevées et généralement comprises entre 190 et 230 °C.

La technique des poudres est principalement utilisée pour :

- le revêtement en continu de fils métalliques par préchauffage et trempage en lit fluidisé ;
- le pistolage électrostatique sur pièces préchauffées ou non : recouvrement de grillages et de tubes métalliques et, en général, d'articles se trouvant en atmosphère humide ou corrosive ;
- le moulage par rotation : technique utilisée pour la fabrication de tableaux de bord automobiles ;
- le frittage pour la réalisation des séparateurs de batterie.

3.8 Biorientation

Lorsque le PVC rigide est soumis à des températures comprises entre 90 et 110 °C, donc supérieures à sa température de transition vitreuse, il est dans un état caoutchoutique (ou thermoélastique). On peut alors le soumettre à un étirage de 2 à 4 fois sa dimension initiale, suivant deux directions perpendiculaires. Un refroidissement rapide fige alors les tensions induites lors de cette biorientation.

Par ce moyen, il est possible d'étirer des préformes et d'obtenir des flacons, des plaques ou des tubes dont les caractéristiques mécaniques (résistance aux chocs, résistance au fluage, à la fissuration sous contrainte, à la fatigue), l'imperméabilité, etc., sont très nettement améliorées.

3.9 Thermoformage

C'est la technique de fabrication de pièces plus ou moins complexes **à partir de feuilles ou de films en PVC non plastifié**. Elle consiste à chauffer la matière thermoplastique entre 130 et 150 °C, puis à effectuer sa mise en forme dans une empreinte par l'action du vide, d'une surpression, ou par combinaison des deux, en y adjoignant une action mécanique dans certains cas.

Les pièces les plus complexes peuvent être fabriquées selon cette technique : panneaux et portes de réfrigérateurs, emballages, plateaux divers, jouets, etc.

3.10 Pressage

Pour la fabrication de plaques d'épaisseur ≥ 1 mm, on fait appel à des presses à un ou plusieurs étages munies de plateaux, permettant soit un chauffage rapide pour le ramollissement de la matière, soit un refroidissement contrôlé afin d'assurer, avant démoulage, la rigidité de la plaque pressée. Il s'agit essentiellement d'un procédé discontinu permettant, par exemple, l'obtention de plaques épaisses par compression d'un empilement de feuilles calandrées.

La température de pressage se situe entre 130 °C pour le PVC plastifié et 200 °C pour le PVC non plastifié ; la pression exercée sur la matière peut atteindre 20 MPa.

On réalise par cette technique :

- des plaques de forte épaisseur destinées à la chaudronnerie industrielle, obtenues par pressage de feuilles de PVC fabriquées par calandrage ;
- des disques microsillons à base de copolymères VC/VAC.

3.11 Mise en solution

La mise en solution de certaines résines d'homopolymères ou de copolymères de chlorure de vinyle est destinée à la réalisation d'**organosols** ou au filage de chlorofibres.

Cette technique très particulière qui requiert des précautions spéciales dans le choix des solvants appropriés sort du cadre de ce traité.

Elle est particulièrement utilisée dans :

- l'industrie textile pour la réalisation de vêtements de protection contre le froid ;
- la fabrication de vernis et d'adhésifs.

4. Applications

Grâce à ses propriétés très diverses, le PVC est le polymère qui couvre tous les secteurs de l'activité économique. C'est aussi un des plus utilisés puisqu'en 1996, avec une consommation mondiale de 20 millions de tonnes dans le monde dont 830 kT en France et près de 5 000 kT en Europe de l'Ouest, il se place au second rang derrière le polyéthylène.

Cette diversité de propriétés et son aptitude à répondre favorablement à plusieurs exigences cumulées en font un matériau de choix pour les secteurs du bâtiment, de l'emballage, de l'électricité et de l'électronique, des transports et de la santé.

Les 2/3 des applications du PVC ont une durée de vie de 15 à plus de 50 ans.

4.1 Bâtiment

Le PVC est le matériau de synthèse le plus utilisé dans le bâtiment.

En Europe de l'Ouest : plus de 50 % du polymère est consommé dans ce domaine.

Son développement se poursuit régulièrement grâce à ses qualités de :

- longévité,
- résistance au feu,
- facilité d'entretien,
- économie,
- facilité de mise en œuvre,
- souplesse d'adaptation,
- innocuité et hygiène,
- inertie vis-à-vis de l'environnement.

Les principaux secteurs concernés recouvrent :

- la construction,
- la rénovation,
- l'assainissement,
- l'étanchéité,
- le bricolage,
- la décoration,
- l'électricité,
- la plomberie.

On le retrouve pour une large part sous forme de **PVC non plastifié** :

- tubes et raccords pour l'évacuation des eaux pluviales et usées ou pour l'adduction d'eau potable,
- tubes servant de fourreaux aux câbles électriques,
- tubes de drainage,
- profilés pour fenêtres, volets, bardages, plinthes, clôtures,
- gouttières, grilles d'aération et d'évacuation,
- coffrets électriques, boîtes de dérivation, chemins de câbles,
- dalles de sol,
- plaques de couverture.

Mais également sous forme de **PVC plastifié** :

- isolation et gainage des câbles électriques,
- revêtements de sols et murs, bâches, stores,
- feuilles d'étanchéité pour toitures et bassins,
- portes industrielles transparentes.

4.2 Emballage

C'est le deuxième débouché pour ce polymère. 17 % des matières plastiques utilisées dans l'emballage sont en PVC.

Grâce à ses qualités de :

- protection et conservation : inertie, innocuité, organolepsie, barrière aux gaz,
- imperméabilité,
- compatibilité,
- soudabilité,
- élasticité,
- transparence,

alliées à un excellent rapport qualité/prix, le PVC couvre de nombreuses applications dont celles particulièrement exigeantes du médical.

En PVC non plastifié, on trouve :

- des bouteilles pour produits alimentaires (eau, huile, vinaigre...),
- des flacons pour produits d'entretien,
- des corps creux et blisters pour l'industrie pharmaceutique.

En PVC plastifié, ce sont :

- des berlingots pour produits d'entretien,
- des poches pour conservation du sang, des solutés,
- des films pour produits alimentaires (protection et conservation),
- des housses pour palettes de transports,
- des films de protection d'articles de quincaillerie, de jouets.

4.3 Électricité, électronique

Grâce à la combinaison de ses bonnes propriétés diélectriques et de comportement au feu, le PVC occupe une position forte dans ce secteur, principalement en électricité. Avec 9 % de la consommation, ce secteur représente le 3^e débouché du PVC.

Les principaux marchés concernent :

- les câbles et les fils électriques,
- les tubes lisses et annelés et les raccords,
- les gaines PTT,
- les coffrets, boîtiers, interrupteurs,
- les plinthes,
- les chemins de câbles,
- les séparateurs de batterie,
- les accessoires de bureautique et micro-informatique,
- les cartes de crédit.

4.4 Santé-biens de consommation

Plus de 7 % du PVC est destiné à ces 2 secteurs.

Ses qualités principales :

- inertie,
- innocuité,
- transparence et imprimabilité,
- imperméabilité et soudabilité afin de maintenir le niveau de stérilisation,
- souplesse,

en font le premier des matériaux plastiques utilisés dans le secteur médical.

On l'emploie principalement pour la fabrication de :

- poches pour la conservation du sang, des solutés,
- cathéters,
- gants chirurgicaux,
- champs opératoires,
- alèses,
- matelas,
- sols hospitaliers,
- blisters.

Dans le secteur des biens de consommation, c'est la production de :

- jouets (ballons, poupées, canots pneumatiques),
- piscines,
- tissus enduits, bagages,
- chaussures, bottes, bottillons,
- disques microsillons.

4.5 Transports

Dans ce secteur, la consommation du PVC représente environ 3 % de la consommation totale.

Par automobile, sur 100 kg de matières plastiques utilisées, 8 à 9 kg sont en PVC.

Le choix du PVC repose sur ses qualités de :

- isolation électrique,
- insonorisation,
- vieillissement,
- comportement au feu,
- esthétisme.

Dans le secteur automobile, le PVC est principalement utilisé pour la fabrication de :

- câbles électriques,
- planches de bord,
- baguettes et soufflets de protection,
- mastics,
- simili cuirs,
- joints,

ainsi que de bâches et de mousses rigides d'isolation pour les véhicules utilitaires.

Dans les transports en commun, on le rencontre sous forme de tissus de sièges et de rideaux.

On l'utilise également pour la réalisation de canots pneumatiques et l'isolation de bateaux.

4.6 Valorisation du PVC en fin de vie

Le PVC est un matériau parfaitement valorisable.

Des solutions industrielles ont été mises au point et fonctionnent correctement.

L'utilisation du PVC de seconde génération se développe fortement (tubes, profilés...).

Des études sont activement menées dans les secteurs électriques et automobile pour développer la valorisation en créant de nouveaux débouchés.

Cette valorisation repose sur 2 modes principaux :

- l'incinération,
- le recyclage de la matière.

4.6.1 Incinération

La composition vinylique à base de PVC a en moyenne un pouvoir calorifique inférieur (PCI) voisin de 20 kJ/kg, c'est-à-dire équivalent à celui du bois ou du charbon.

Il peut donc être utilisé comme combustible de substitution. Dans les déchets ménagers, il facilite la combustion.

Celle du PVC libère des fumées contenant du gaz chlorhydrique (environ 585 kg/t) qui est neutralisé avec un agent approprié : solution de bicarbonate de sodium ou de soude, chaux pulvérulente ou lait de chaux.

Ces différentes techniques permettent de contenir les émissions d'HCl à l'atmosphère dans des limites conformes à la législation en vigueur, soit moins de 50 mg/Nm³ selon l'arrêté du 25 janvier 1991 publié au J.O. du 8 mars 1991.

La combustion du PVC, comme celle de tous les composés chlorés, peut donner naissance à des dioxines (polychlorodibenzo-para-dioxines PCDD, polychlorodibenzo-furanes PCDF) [16].

La présence du PVC dans les déchets ménagers ne change pas le faible taux de dioxines émises.

Grâce à des conditions d'incinération conformes aux réglementations françaises et européennes (directives n° 89/369/CEE et n° 89/429/CEE sur la prévention et la réduction de la pollution atmosphérique en provenance des installations d'incinération des déchets municipaux), le faible taux d'émission de ces dioxines peut être garanti.

La présence de carbone dans la molécule de PVC conduit naturellement, par incinération, à la formation et au dégagement d'oxyde de carbone CO et de gaz carbonique CO₂. Ce dernier est inférieur à celui libéré par les autres matières plastiques. Sa contribution à l'effet de serre s'en trouve réduite d'autant.

4.6.2 Recyclage de la matière

Sous ce vocable, on peut englober 2 approches de ce type de valorisation :

- la régénération qui consiste à réintroduire le PVC à un degré de pureté élevé dans le circuit industriel de fabrication de produits semi-finis (granulés par exemple) ou finis (tubes, profilés...) ;
- la production de matières premières qui permet de récupérer le gaz chlorhydrique et sa réintroduction dans la fabrication du chlorure de vinyle monomère.

4.6.2.1 Régénération

Quelle que soit l'origine du PVC collecté (bouteilles, tubes, châssis de fenêtres...), un traitement préalable de tri, nettoyage, purification, est nécessaire pour assurer une valorisation judicieuse.

L'opération de tri vise à extraire les polluants du type :

- autres plastiques,
- verre,
- métaux,
- caoutchouc,
- papier.

Une opération de lavage et de traitement préliminaire élimine les éléments indésirables tels que terre, étiquettes...

Par broyage, on obtient des copeaux de dimension grossière (environ 30 mm de côté) qui suivent ensuite différentes étapes de lavage et de séparation basées sur les différences de densité (décantation, hydrocyclonage) pour éliminer les résidus lourds (verre, métaux...) ou légers (bouchons, papier d'étiquetage...).

Le PVC ainsi amené à une pureté supérieure ou égale à 99,9 % est séché et réduit en poudre de granulométrie adaptée aux utilisations

ultérieures (< 1mm). On utilise ensuite les mêmes moyens de mise en œuvre que pour les compositions vinyliques (§ 3).

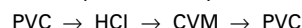
4.6.2.2 Production de matières premières

Lorsqu'il est soumis à des températures élevées (supérieure à 200 °C), le PVC se décompose en gaz chlorhydrique (HCl) et en hydrocarbures, qui peuvent donner lieu à une valorisation énergétique, selon les procédés mis en œuvre.

a) Valorisation de l'HCl

Le gaz chlorhydrique provenant de la décomposition thermique du PVC est récupéré, purifié et condensé. Il peut alimenter une unité d'oxychloration (§ 1).

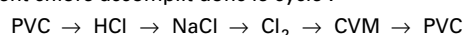
L'élément chlore accomplit donc le cycle :



Il peut également être neutralisé soit avec du bicarbonate de sodium (Na HCO₃), soit avec de la soude (NaOH).

L'HCl est ainsi transformé en chlorure de sodium (NaCl) qui, après purification, est électrolysé pour donner du chlore, lequel est transformable en chlorure de vinyle puis en PVC.

L'élément chlore accomplit donc le cycle :



b) Valorisation de la matière

Si le PVC est présent à faible teneur, par exemple dans le cas de plastiques mélangés, il peut faire l'objet d'une valorisation matière.

Si, au contraire, on traite une fraction riche en PVC ou en produits chlorés en général, il est préférable de procéder à l'incinération avec valorisation énergétique.

Actuellement, il n'existe pas de réalisations industrielles, mais des projets sont avancés.

4.7 Nouveaux marchés

Depuis quelques années, de nouvelles applications s'ouvrent au PVC avec l'apparition de nouvelles qualités.

a) Les qualités à fluidité améliorée sont développées à partir de copolymères ou plus récemment d'homopolymères à très faible masse molaire. Ces nouvelles qualités permettent d'obtenir des pièces complexes de grandes dimensions, à parois minces (§ 4.3) pour des usages qui exigent de bonnes caractéristiques de tenue à la chaleur, au vieillissement et de réaction au feu. Les marchés visés concernent la bureautique, la micro-informatique, l'électricité, l'électronique, l'électroménager.

b) Dans le cadre des développements dans l'automobile, des techniques améliorées de moulage par rotation permettent d'obtenir des produits d'aspect de surface et de « toucher » très proches du cuir qui répondent aux exigences de non-exsudation des plastifiants (fogging), l'exsudation provoquant l'apparition d'une pellicule grasse à la surface des pièces.

c) Des compositions vinyliques à base de résines PVC de très hautes masses molaires (indice de viscosité > 200), ont permis d'améliorer les caractéristiques de :

- résistance en traction et en flexion,
- élasticité,
- souplesse à basse température,
- résistance à l'abrasion et à l'entaille,

et de donner au produit fini un aspect mat et agréable au toucher.

Ces compositions vinyliques peuvent se substituer aux profilés en caoutchouc particulièrement dans le domaine des joints élastiques (élastomères thermoplastiques) pour fenêtres, tubes et raccords en PVC rigide, encapsulage de glaces fixes d'automobiles, soufflets souples pour leviers de vitesse, ceintures de protection de caisses de voitures.