

Mise en œuvre des matières plastiques


Les mélanges

1. La matière plastique

En regardant « le cul » de n'importe quel objet en « plastique », on peut observer des symboles qui indiquent les noms des polymères utilisés pour réaliser l'objet.

L'analyse des différents échantillons montre que les matériaux utilisés pour les réaliser contiennent des matières telles que du PVC, PET, PEHD, PEBD, PMMA ,

Nous allons voir que pour réaliser un objet fini (pot de fleur, une chaise, flacon,....) seul du PVC, seul du PE, seul du PMMA ,...ne suffit pas.

 ***Un « plastique » ou plus précisément une matière plastique est un mélange contenant une matière de base constituée d'un ou plusieurs polymères..***

Ces matières de base seront toujours accompagnées d'additifs.

Ce mélange d'ingrédients forme une matière plastique qui possède des propriétés exceptionnelles que seule le polymère ne possède pas.

2. Composition d'un mélange - Formulation

Voici une *formulation type* c'est-à-dire *une recette d'un mélange* utilisé pour la mise en œuvre d'un PVC rigide que vous rencontrerez en entreprise, exprimée en pcr, c'est-à-dire en % de la quantité de résine mise en œuvre :

La résine :

PVC homopolymère (S266 RC).....100 kg

Stabilisants :

"one pack" Ca/Zn (Marck CZ 2000).....2

HSE (huile de soja époxydée).....2

Lubrifiants :

Acide 1,2 dihydroxystéarique (Loxiol G 21B).....0,3

Tristéarate de glycérol (Radia 3059 ou Loxiol G15).....1

Paraffine ou PE oxydé (Lub 75M).....0,1

Phtalates d'alcools C16-C18 (Ligalub, Fae ou Loxiol G60).....0,8

Charges minérales :

CaCO₃ ex minerais ... omyalite 95T (E) [= enrobé].....15

Ou ex minerais ... hydrocarb 95 T (E) [= enrobé].....id.

Ou ex précipitation ... Socal 312 N (E,P).....id.

Ou ex précipitation ... Durcal.....id.

Pigments et colorants :

Divers colorants organiques peu opacifiant, assurant la NUANCE des coloris souhaités

Divers pigments minéraux assurant l'opacité et contribuant à la tenue au vieillissement, dont le TiO₂ Kronos 2081.....4

- (*) Possibilité d'utiliser un mélange S266 RC (85) S 173 GB (15) :
qui est un mélange de PVC Suspension et d'un PVC Emulsion, dans le but est d'augmenter les propriétés mécaniques (résistance au choc sous impact) et la brillance des surfaces extrudées.
Ne pas dépasser les proportions 85 - 15 sous peine de perdre les effets recherchés.

3. Analyse de la formulation

La mise en œuvre du PVC résulte d'*opérations thermomécaniques* de natures très diverses : extrusion, calandrage, injection, etc.

Ceci signifie que de la chaleur doit être fournie au polymère afin de lui conférer une fluidité à chaud suffisante pour qu'à la suite d'un effort mécanique approprié, une masse pâteuse prenne une forme désirée.

Le PVC est un thermoplastique : on conforme à chaud l'objet fini et cette forme est conservée au refroidissement.

Le ***malaxage mécanique*** de la matière produit un ***auto échauffement*** important qui cumule ses effets avec ceux de l'apport de calories proprement dit : les deux types d'échauffement ne sont pas indépendants. Toute nouvelle application nécessitera pour cette raison une mise au point des séquences de travail, en se basant par analogie sur des séquences existantes.

Il faudra s'intéresser de près au comportement du PVC soumis à un stress thermique !

Les résines de PVC ne sont donc jamais utilisées seules car leur stabilité thermique à la température de transformation est trop faible. C'est à dire que suite à l'action de la chaleur, il se transforme chimiquement : on dit qu'il se dégrade.

Il est donc nécessaire de leur adjoindre **des stabilisants**.

D'autre part, comme la plupart des polymères, le PVC a tendance à coller sur le métal chaud des machines de transformation.

Il est donc nécessaire de lui adjoindre **des lubrifiants** qui éviteront ce collage.

Enfin il est possible de modifier les propriétés mécanique et colorimétrique du PVC en l'alliant à d'autres polymères, et en lui ajoutant des plastifiants, **des charges**, **des pigments**,

...

Ce grand éventail des adjuvants explique la grande diversité des applications du PVC qui est utilisés pour fabriquer des objets aussi divers que des emballages, des chaussures, des châssis, des tuyaux souple et rigide,...il existe ainsi plusieurs milliers de formulations !

3.1 LA RESINE (*voir chapitre sur la polymérisation*)

PVC S2 66 RC

S = Solvic

2 = polymère obtenu par le procédé en suspension

66 = nombre K (image de la masse molaire)

RC = code Solvay (sans intérêt)

PVC S1 73 GB

S = Solvic


1 = polymère obtenu par le procédé en émulsion

73 = nombre K (image de la masse molaire)

GB = code Solvay (sans intérêt)

3.2 LES STABILISANTS

Diverses considérations théoriques (énergies de liaison entre atomes et mécanisme cinétique de la polymérisation du *monomère* correspondant), montrent que le PVC ne devrait manifester une dégradation thermique sensible qu'à des températures élevées, de l'ordre de 250 °C.

 **Or, dès 60 °C, le PVC « vierge », c'est-à-dire exempt de tout additif, est déjà le siège d'un phénomène typique de dégradation : il prend rapidement une coloration rose, nettement visible à l'œil.**

En cas de doute, il suffit de lui ajouter quelques gouttes d'un plastifiant comme le phtalate de dioctyle (DOP) pour développer la coloration due à l'instabilité thermique.

3.2.1 Instabilité thermique du PVC

Par « instabilité thermique », il faut entendre les phénomènes chimiques qui se développent dans la gamme des températures habituelles de mise en œuvre.

Il est évident que si le choc thermique est très important, le PVC, comme d'ailleurs la majorité des matières organiques, se décomposera en donnant de nombreux sous produits d'aspect noirâtre. Familièrement, on dit alors que la matière est « cramée » (pensez au steak trop cuit !).

Il n'est ici question que des phénomènes susceptibles de se manifester entre ± 60 °C et le « tout début du cramage », état dans lequel l'objet fini a perdu toute valeur depuis longtemps.

3.2.2 Conséquences de l'instabilité thermique du PVC

Dans le cas du PVC, deux phénomènes se manifestent simultanément lors d'un choc thermique en l'absence de stabilisant ou lors de la mise en œuvre de formules insuffisamment stabilisées :

- **le développement d'une coloration qui s'accroît très rapidement**
- **l'émission d'acide chlorhydrique (HCl) gazeux (et chaud !)**

L'émission d'HCl se traduit par l'apparition de « fumées blanches », corrosives et toxiques, dues au caractère hygroscopique de l'acide qui condense la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère.

[Cette propriété est utilisée dans la fabrication de balles traçantes : la condensation de la vapeur d'eau forme une traînée blanche qui « matérialise » la trajectoire du projectile.]

Il est strictement indispensable de rester très attentif lors de la mise en œuvre du PVC, afin d'être prêt à prendre les mesures adéquates si une émission de « vapeurs d'HCl » est détectée.

Les mesures préventives ne peuvent en aucun cas être négligées :

- ◆ Utilisation de machines en bon état de fonctionnement ; vérification régulière des régulations de température ; nettoyage approfondi du matériel en fin de travail, de manière à ôter toute trace de matière qui pourrait coller aux parois métalliques et être l'objet d'une surchauffe.
- ◆ Mise en œuvre de mélanges dont la stabilité thermique a été préalablement éprouvée par des tests de laboratoire qui permettent de s'assurer qu'une « réserve de stabilité » couvre les aléas qui pourraient être rencontrés
- ◆ Travail sous une ventilation efficace, permettant l'évacuation des émissions gazeuses, au moins pendant le temps nécessaire à la maîtrise des phénomènes de décomposition.
- ◆ Formation des opérateurs aux mesures préventives et d'urgence.

Il faut insister sur le fait que les cas de décomposition accélérée sont très rares. On ne les rencontre en pratique qu'au stade de la mise au point des formulations en laboratoire, lieu privilégié en équipements divers conçus en fonction des risques encourus.

Bien avant l'émission de fumées blanches, la matière travaillée présente de très nettes traces de « colorations bizarres », signe annonciateur d'un début de dégradation qui doit entraîner automatiquement une réaction appropriée dans le délai le plus court possible.

Attention ! L'apparition de colorations bizarres n'est pas nécessairement liée à un défaut de stabilisation thermique. Il peut s'agir d'une réaction chimique entre constituants de la formulation lorsque cette formulation comporte une erreur de composition ou lorsqu'on a utilisé des ingrédients ne répondant pas aux critères de pureté requis.

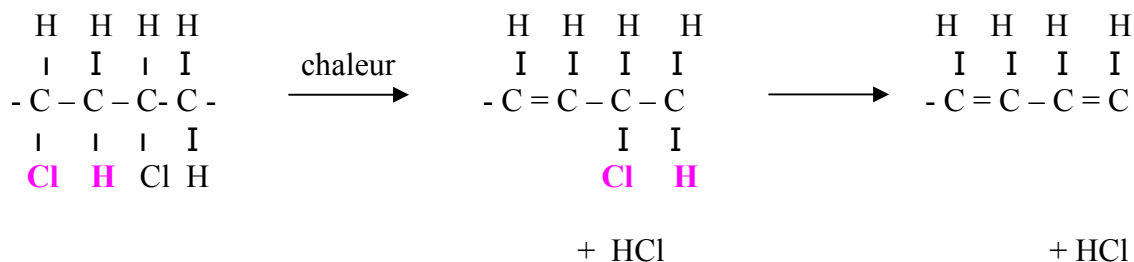
Dans tous les cas, il faut traiter ces colorations comme un début de décomposition car les hésitations ne sont pas permises.

Ce n'est qu'ultérieurement que des analyses de laboratoire permettront de mettre en évidence un défaut de composition qui constituera en soi une piste d'amélioration des procédures de travail.

3.2.3 Mécanisme de la dégradation du PVC ☠

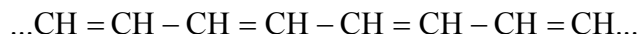
La structure moléculaire normalement attendue pour le PVC se présente comme indiqué ci-dessous.

Sous l'action de la chaleur, le PVC se dégrade c'est à dire qu'il y a formation d'un chlorure d'hydrogène (HCl) et apparition d'une double liaison.



L'atome Cl qui suit immédiatement celui qui a été perdu sous forme de HCl occupe la position dite β par rapport à la double liaison formée

Cette structure, appelée *structure allylique*, est bien connue pour sa haute sensibilité à la chaleur ... la **déshydrochloration** n'a dès lors aucune raison de s'arrêter : on forme ainsi un ensemble de doubles liaisons qui se suivent « à la queue leu leu » :

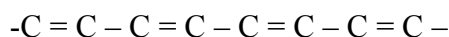


appelé « *doubles liaisons conjuguées* ».

L'indice de conjugaison est le nombre de doubles liaisons impliquées dans une séquence conjuguée. Dès que l'indice de conjugaison vaut environ 4-5, la structure absorbe une partie du spectre de la lumière visible : la matière se colore.

La coloration dépend de l'indice de conjugaison. Comme la perte d'HCl s'intensifie au cours du temps, l'indice de conjugaison augmente aussi. On passe rapidement d'une coloration jaune au rose rouge puis au rouge brun virant au noir.

La réaction s'emballe (**d'où le nom de réaction ZIP donné à ce phénomène**) et l'on obtient la formation de doubles liaisons conjuguées sur la chaîne du polymère



3.2.4 Origine du mécanisme

Bien entendu, la question clé est : *quel est le mécanisme qui provoque le départ du « tout premier HCl » ?* Cette question n'est pas résolue actuellement.

Contrairement à une croyance encore très répandue mais qui ne repose sur aucune donnée expérimentale, le gaz émis lors d'un choc thermique n'est pas du chlore Cl_2 mais bien de l'HCl.

L'apparition de HCl est un phénomène qualifié d'auto catalytique.

Ceci signifie que la « production » d'HCl n'évolue pas « bien gentiment » (linéairement) au fil du temps. *Au contraire, la déshydrochloration s'accélère de plus en plus et peut prendre une allure « catastrophique » sous la forme d'un « coup d'HCl ».*

On pense ici à un phénomène modélisable à l'aide d'une fonction exponentielle ou d'une fonction de puissance, capables de refléter le comportement accéléré du phénomène.

Le départ d'HCl étant une fonction croissante de la quantité d'HCl déjà perdue, on voit qu'il est particulièrement important de capter les toutes premières traces d'HCl formées de manière à éviter l'emballement de la réaction de déshydrochloration.

C'est le rôle des stabilisants thermiques qui sont des substances chimiques qui réagissent quasi instantanément avec l'HCl généré.

3.2.5 Propriétés générales des stabilisants (principal et secondaire)

Un stabilisant thermique principal du PVC devra donc être capable de réagir avec le chlorure d'hydrogène (HCl).

Leur action est nécessairement limitée dans le temps : dès que la possibilité de capter l'HCl formé est épuisée, l'auto catalyse reprend ses droits.

En pratique, la formulation des prémix est conçue de telle sorte que la matière mise en œuvre à chaud contienne un excès de stabilisant thermique destiné à couvrir les fluctuations normalement attendues des conditions de travail.

En plus des stabilisants principaux remplissant cette fonction, on utilise des stabilisants secondaires qui auront pour but de compléter l'action du stabilisant principal en s'additionnant aux carbones C afin d'éviter les doubles liaisons et ainsi éviter la coloration du PVC.

La stabilité est ainsi obtenue par un ensemble de stabilisants aux propriétés complémentaires.

L'efficacité du mélange est souvent supérieure à la somme des efficacités de chaque constituant.

3.2.6 Exemples de stabilisants thermiques

3.2.6.1 Stabilisants primaires

Les stabilisants les plus efficaces pour capter le chlorure d'hydrogène sont des composés métalliques.

Exemples

Le sels de plomb (Pb), le sels d'étain (Sn), le mélange [baryum – Cadmium], le mélange [baryum – zinc] , le mélange [calcium – zinc]

3.2.6.2 Stabilisants secondaires

De nombreux composés organiques sont utilisés pour augmenter l'efficacité des stabilisants primaires, comme par exemple pour conserver une bonne coloration lors de la transformation.

Exemples

L'huile de soja époxydé

3.3 LES LUBRIFIANTS

3.3.1 Les lubrifiants externes

Ce premier type de lubrifiant est utilisé lors de la transformation pour augmenter la vitesse d'écoulement du PVC fondu sur le métal afin d'éviter la décomposition qui se produirait si le PVC restait trop longtemps en contact avec le métal chaud.

Ce sont des corps gras incompatibles avec le PVC qui migrent en surface lors de la transformation et qui forment un film entre la masse plastique et le métal de la machine ce qui réduit les frottements PVC / surfaces machines

En l'absence de lubrifiant, on observe une longue traînée lente de matière au voisinage des surfaces ce qui augmente le temps de séjour du mélange fondu au voisinage des surfaces chaudes et contribue à l'apparition de colorations non souhaitées.

3.3.2 Les lubrifiants internes

Le lubrifiant interne à pour effet de diminuer la friction visqueuse au sein de la matière fondue

Ce lubrifiant est utilisé pour faciliter la déformation des grains de PVC lors de sa mise en œuvre.

De ce fait, les grains de PVC glissent plus facilement les uns sur les autres ce qui évite au polymère de surchauffer. Ceci contribue à la maîtrise des coloris et des colorations parasites.

La plupart des lubrifiants ont à la fois un rôle interne et un rôle externe, chacun des caractères étant plus ou moins marqué et fonction de la dose utilisée et des autres lubrifiants.

Exemples

Les acides et alcools gras , cires de paraffine, ...

3.4 LES ADJUVANTS

3.4.1 Les plastifiants

Ce sont des molécules qui augmentent la souplesse du PVC. Elles s'intercalent entre les chaînes de polymères et diminuent ainsi les interactions entre chaînes.

Les plastifiants facilitent donc le mouvement relatif des chaînes de polymères sous l'action de contraintes.

2.5.2 Les charges

Le terme « charge » peut être employé pour désigner les composés minéraux ajoutés au PVC mais nous limiterons ce terme aux charges utilisées pour diminuer le prix des formulations de PVC.

La seule charge utilisée pour limiter le prix de revient des formulations est le carbonate de calcium (CaCO_3) naturel broyé (CCNB) utilisé entre 15 et 35 % du mélange

Les produits disponibles diffèrent par la granulométrie et l'enrobage.

Le CaCO_3 utilisé est d'origine ex-minerais.

Il est purifié c'est à dire débarrassé des impuretés naturelles présentes dans les gisements.

☠ Le CaCO_3 utilisé doit être une variété « enrobée » [↔ E] c'est à dire que les grains de CaCO_3 doivent être recouverts d'une substance qui les isolera chimiquement des grains de PVC. L'enrobage se fera avec de l'acide stéarique.

En l'absence de cet enrobage, le CaCO_3 est dit « précipité » [↔ P].

Dans ce cas, le CaCO_3 (P) réagira avec le PVC pour produire du HCl.

De ce fait la formulation non enrobée provoquera l'apparition de colorations parasites (rosissement parasite) dues à l'apparition de doubles liaisons conjuguées.

Notons également que l'incorporation de charge de CaCO_3 provoque :

- ◆ Une diminution des propriétés mécaniques lors de la traction
- ◆ Une diminution de la résistance aux chocs

3.4.3 Les pigments

Le PVC « nature » est transparent mais il est possible, à partir de pigments, d'obtenir presque tous les coloris à condition que les autres adjuvants de la formulation (stabilisants et charges) ne diminuent pas le pouvoir colorant des pigments.

Un pigment est une molécule d'origine minérale, un colorant est une molécule d'origine organique.

Le blanc est obtenu avec l'oxyde de titane (TiO_2) à condition d'utiliser la qualité « rutile » et non « anatase ».

Rutile / anatase : 2 réseaux cristallins différents du TiO_2

☠ *Le rutile permet d'obtenir des PVC à très longue durée de vie en exposition extérieure et un PVC ayant un très grande stabilité à la lumière.*

☠ *L'anatase qui est autre variété de TiO_2 est une variété photosensible qui développe des colorations non souhaitées. Elle est utilisée comme charge pour la fabrication de papier journal de faible qualité (jaunissement rapide)*

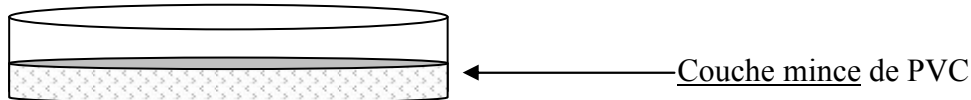
4. Manipulations sur l'instabilité thermique du PVC vierge de tout additif

Les manipulations sur l'étude de l'instabilité thermique du PVC nécessitent l'utilisation d'un colorimètre qu'il faudra étalonner à chaque expérience.

- étalonnage complet (étalons blanc / noir)
- étalonnage journalier (étalon vert)

☺4.1 . Montrer l'effet du temps de chauffe sur la coloration du PVC vierge de tout additif

1. Fabriquer quelques (5 par exemple) coupelles remplies de PVC vierge de tout additif tassé, dont la surface est " lissée mécaniquement" :



2. Disposer ces coupelles - sauf une qui servira de référence - dans une étuve à 180°C.

Attention: surveiller la dégradation! Ne pas aller jusqu'à l'émission de fumées acides!

Si un début de décomposition importante se manifeste, il faut immédiatement retirer tous les échantillons restant dans l'étuve et, en cas d'émission de fumées blanches, ne pas hésiter à les immerger dans l'eau d'un seau préalablement disposé à proximité de la zone de travail. Il va de soi qu'il faut prévoir de mettre des gants de protection thermique à la disposition des opérateurs.

Il est préférable, au moins au début de l'expérience, de ne pas choisir des temps de séjour trop proches, de manière à pouvoir observer des différences significatives d'indices de jaune ou d'écarts colorimétriques.

3. Les retirer à des temps connus, p. ex. 15', 30', 45', 60' etc.
4. A l'aide du colorimètre, sur les échantillons refroidis
- Mesurer l'indice de jaune Y_i du PVC de référence ainsi que celui des échantillons refroidis.
 - Mesurer les Y_i des différents PVC ayant séjournés dans le four par rapport à la coupelle de référence.

N.B. : placer une plaque de verre blanc (plaque pour préparation de microscopie ou un film de papier pour micro-ondes) sur les surfaces de PVC à mesurer de manière à éviter la pénétration de poussières de PVC dans la tête de mesure du colorimètre !

4. Tracer sur Excel le diagramme $Y_i = f(\text{temps passé à l'étuve})$.

Au lieu de l'indice de jaune, on peut aussi mesurer l'écart colorimétrique ΔE par rapport à l'échantillon de référence

S'interroger quant à l'information qu'on peut extraire du diagramme, comme p. ex.

Si possible, on cherchera la « meilleure fonction » de lissage des courbes en utilisant les options du logiciel Excel.

Dès qu'un modèle « suffisamment fidèle » est obtenu, on peut utiliser son expression explicite pour estimer, à l'aide d'un calcul de dérivées, la « vitesse de développement » de la composante colorimétrique choisie en fonction du temps de séjour dans l'étuve : cette vitesse est-elle constante ? ; Que peut-on en déduire ? C'est l'occasion pour les élèves d'utiliser pratiquement la notion de dérivée en relation avec des données expérimentales qu'ils ont acquises eux-mêmes.

* l'effet du temps est-il constant? (un même laps de temps à chaud a-t-il le même impact sur ΔE quel que soit le temps déjà écoulé à chaud ?) [accélération du phénomène de coloration visible via la dérivée)

*simulation numérique selon les standards Excel et établissement de l'équation correspondante; calcul et représentation de la fonction dérivée

Signaler que le phénomène n'a pas lieu à température ambiante: il faut une " énergie d'activation" pour initier la réaction de ZIP, donc une température minimale en dessous de laquelle le phénomène est" infiniment lent ".

☺ 4.2 *Montrer l'effet de la température de chauffe sur la coloration du PVC vierge de tout additif*

Préparer 5 coupelles de PVC vierge de tout additif dont une servira de référence.

Placer 1 coupelle dans l'étuve préalablement chauffée à 180 °C pendant 15 minutes

Placer 1 coupelle dans l'étuve préalablement chauffée à 200 °C pendant 15 minutes

Placer 1 coupelle dans l'étuve préalablement chauffée à 220 °C pendant 15 minutes

A l'aide du colorimètre, sur les échantillons refroidis

- Mesurer l'indice de jaune Y_i du PVC de référence ainsi que celui des échantillons refroidis.
- Mesurer les Y_i des différents PVC ayant séjournés dans le four par rapport à la coupelle de référence.

4. Tracer sur Excel le diagramme $Y_i = f(\text{temps passé à l'étuve})$.

5. Manipulations sur l'instabilité thermique du PVC stabilisé - Rôle du stabilisant

☺5.1 *Illustrer le rôle d'un stabilisant thermique (p. ex. du stéarate de calcium).*

Pour ce faire, il suffit de répéter l'expérience précédente en utilisant cette fois une masse de PVC S préalablement additionnée d'une quantité donnée de ce stabilisant (p. ex. 2% p).

1. Peser à la balance 8g de PVC vierge et 2 g de stéarate de calcium
2. Mélanger les 2 composants afin d'obtenir une masse homogène

La masse devra être soigneusement homogénéisée, ce qui peut être réalisé simplement en enfermant le PVC et l'additif dans un simple sac en plastique transparent refermé en forme de « bulle » et secoué énergiquement pendant quelques minutes.

3. Refaire les manipulations réalisées au chapitre 3

On pourra alors utilement comparer les courbes d'évolution d'un paramètre colorimétrique (indice de jaune, écart colorimétrique total) du PVC stabilisé ou non en fonction du temps de séjour dans l'étuve pour une même température.

☺5.2 *Réflexion sur l'homogénéité mélanges*

Prendre 2 bouteilles vides en plastique d'un ½ litre
Placer du noir de carbone dans le fond des 2 bouteilles.
Remplir la 1 totalement avec du PVC
Remplir la 2 au ¾ avec du PVC
Agiter les deux et observer l'homogénéité des 2 mélanges obtenus.
Le meilleur mélange est celui effectué dans un récipient rempli au ¾ .

6. Manipulations sur les « PREMIX » lors de la mise en œuvre (pressage ou extrusion)

Les « Premix » sont des mélanges de PVC, de stabilisants et de charges « tout fait ». On en trouve dans le commerce.

Les prémix que nous allons utiliser ont été fabriqués à NOH (Solvay Bxl) lors de stages réalisés par des étudiants de la section plasturgie des années antérieures.

Ils diffèrent entre eux par leur formulation : présence de quantités variables de stabilisants thermiques, présence ou absence de pigments tel le TiO_2 , présence de quantités variables de matières de charge comme le $CaCO_3$, etc.

***Il faut identifier les 4 prémix suivant leur composition : M1 , M2 , M3 , M4
S'aider pour se faire du tableau didactique du laboratoire.***

Le but des manipulations suivantes est de mettre en évidence la formulation la plus favorable du point de vue de la coloration initiale, c'est-à-dire celle qui sera mesurée sur des échantillons dès la sortie de leur mise en œuvre ?

Le problème n'est pas simple, car chacun des additifs est susceptible d'intervenir dans le développement de colorations présentant diverses nuances, soit en tant qu'agent de stabilisation thermique, soit en tant qu'espèce chimique réagissant d'une manière particulière lors de la mise en œuvre (masquage d'un défaut ou accentuation d'une teinte).

Il est bien clair qu'il faut :

- choisir une méthode de mise en œuvre ; cette décision n'est pas indifférente car chaque mise en œuvre implique différents processus d'échauffements thermomécaniques qui à leur tour peuvent induire des réactions chimiques à l'état fondu ; en toute première approximation, on choisira une méthode simple comme le pressage de plaques minces ; ultérieurement et suivant le temps dont on dispose, on peut adopter une mise en œuvre par extrusion de ceintures rigides, méthode qui sollicite bien plus la matière d'un point de vue mécanique ; on pourra alors examiner dans quelle mesure les informations récoltées dans un cas simple sont extrapolables à une mise en œuvre plus élaborée
- utiliser des prémix dont la composition est connue, sous peine de ne pas être à même d'établir des correspondances réelles entre les compositions et les effets observés

Les plaques pressées ou les ceintures extrudées sont débitées en morceaux carrés d'une surface supérieure à celle du spot du colorimètre ; puis ils sont disposés dans une étuve ventilée conditionnée à une température choisie (p. ex. 220 °C, température plus élevée que dans le cas précédent, tous les prémix étant stabilisés) pour des séjours de durées variables mais contrôlées.

Comme précédemment, on recueille les informations nécessaires à l'établissement des relations

$$Y_i \text{ (ou } \Delta E) = F(T, t, C)$$

La signification des symboles utilisés est la suivante, la référence à utiliser étant dans tous les cas constituée d'un élément de plaque ou de ceinture n'ayant pas séjourné dans l'étuve :

Y_i : yellow index

ΔE : écart colorimétrique total

T : température de l'étuve ventilée

t : temps de séjour

C : concentration en ingrédients connus

Les informations sont ensuite mises sous forme graphique à l'aide du logiciel Excel.

Mode opératoire pour la réalisation de plaques en PVC

L'expérience en matière de mise en œuvre montre que la qualité des plaques obtenues n'est pas le fruit du hasard mais qu'elle nécessite certaines précautions lors de la réalisation. Le MOP de la fabrication doit être rigoureusement respecté sous peine de voir des plaques de très mauvaise qualité.

MODE OPERATOIRE

1. Préchauffer le moule fermé à 180°C pendant 30 minutes.
2. Introduire la quantité de mélange préalablement pesée (pour une série de plaques, toujours mettre la même quantité de matière) et replacer le moule fermé entre les plateaux de la presse.
3. Chauffer l'ensemble 5 minutes sans pression (simple contact moule plateau)
4. Appliquer une pression entre 80 et 100 kg/cm² pendant 1 minute
5. Relâcher la pression
6. Placer le moule dans la partie froide (entre 5 et 15 minutes)
7. Démouler sans laisser de traces de doigts ou contamination de surface
8. Mesurer l'épaisseur de la plaque au pied à coulisse

ATTENTION : PRECAUTIONS IMPORTANTES

- **Eviter de mettre les doigts sur la plaque (cela altère la qualité des mesures colorimétriques)**
- **Mettre chaque plaque dans un sac plastique (protection)**
- **Étiqueter chaque plaque**

Mode opératoire pour la réalisation de ceinture en PVC

Un extrudeuse nous fournira des ceintures dont l'épaisseur devrait être voisine de 2 ou 3 mm.

Les conditions de mise en œuvre à appliquer sont les suivantes (pour une machine à 4 zones)

- Zone d'alimentation Z1 : 180 °C (*pour faire fondre le plus vite possible*)
- Z2 – Z3 : 170 °C (*pour éviter la décomposition*)
- Z4 : 185 °C (*réchauffement pour diminuer la viscosité en fondu*)
- Noyau / filière : 190/200 °C (*pour glacer la surface*)

En sortie de filière, il faut refroidir rapidement pour préserver la constante d'épaisseur de la ceinture.

6.1

Mettre en évidence la formulation la plus favorable du point de vue de la coloration initiale, c'est-à-dire celle qui sera mesurée sur des échantillons dès la sortie de leur mise en œuvre ?

1. A partir des mélanges M1, M2, M3, M4 réalisés à NOH presser 2 plaques pour chaque mélange suivant le MOP adéquat.

La première plaque sera pressée à la température de 180 °C et la seconde du même mélange à la température de 200 °C , les autres paramètres restant constants.

On obtient 2 plaques par mélange soit 8 plaques au total . Ne pas oublier de les étiqueter !!
(M1A, M1B, M2A, M2B,.....)

6. Une fois refroidie, découper chaque plaque en 4 morceaux que vous étiqueter
(M1A1 , M1A2, M1A3, M1A4 , M1B1, M1B2,)

On obtient 32 échantillons différents !!!

7. Garder les 8 échantillons (M1A1, M1B1, M2A1, M2B1, M3A1 , M3B1, M4A1 , M4B1)
au propre et au sec comme échantillons de référence.

8. Par mélange, placer les 3 autres échantillons à l'étuve préalablement chauffée à 180°C
successivement 10', 20', 30'

9. Mesurer pour les 32 échantillons, L^* , a^* , b^* et Y_i
Préparer une feuille de saisies

10. Par mélange M1, M2, M3 ,M4 faire les graphiques $Y_i = f(\text{temps passé au four})$
On obtient 4 graphiques avec 2 courbes par graphique

11. Faire le graphique $Y_i = f(\text{numéro de l'échantillon})$

Se donner un ΔY_i de ± 1 , déterminer les échantillons à garder dans cette norme et éliminer les autres ; émettre des hypothèses sur les échantillons hors norme

7. Manipulations sur les mélanges spéciaux

Les manipulations précédentes présentent un désavantage évident : les formules des prémix utilisés sont complexes et comportent de nombreux ingrédients qui sont tous présents simultanément lors de la mise en œuvre et donc susceptibles d'interférer entre eux, sans qu'il soit possible de « démêler » la complexité rencontrée.

Les informations recueillies, bien que très utiles dans le cadre d'une formation aux techniques de la plasturgie, ne permettent que de dégager des tendances globales qui méritent d'être affinées par une approche plus analytique.

Dans la partie « manip sur les prémix spéciaux », on se focalise sur un ou deux ingrédients, p. ex. un stabilisant thermique et un pigment, tous les autres étant maintenus constants lors de la fabrication des prémix à mettre en œuvre.

On réalisera donc une série de prémix à teneurs croissantes en un ingrédient particulier choisi pour son impact potentiel sur la mise en œuvre ou les propriétés des objets finis.

Attention : lors de l'étude de l'effet lié à l'introduction progressive d'un ingrédient autre qu'un stabilisant thermique, il ne faut pas oublier d'ajouter au moins un stabilisant thermique lors de l'opération de pré mixage !

Idéalement, il faut utiliser un mélangeur de laboratoire pour réaliser les prémix car la manière dont les ingrédients sont progressivement incorporés dans la masse de PVC joue un rôle important.

Les ingrédients ne peuvent être introduits dans n'importe quel ordre ni à n'importe quelle température : ces paramètres jouent fortement sur l'homogénéité du mélange final et le caractère plus ou moins intime de la dispersion des additifs dans la « solution solide ». Il faut disposer de l'appareillage adéquat et d'une méthode de pré mixage, p. ex. sous la forme d'un mode opératoire ou d'une feuille de consignes.

Pour une approche plus professionnelle, la technique de pré mixage utilisant une « bulle » plastique même longuement secouée après avoir reçu toutes les pesées ne suffit plus.

Les résultats obtenus permettent cette fois de quantifier l'effet d'un ingrédient particulier « toutes autres choses étant égales par ailleurs »,

Mode opératoire de la réalisation d'un mélange réalisé à l'aide d'un mélangeur rapide muni d'une double enveloppe pour le refroidissement

L'efficacité d'un bon mélange (dont l'homogénéité du mélange final) dépend du taux de remplissage du mélangeur. Celui-ci doit être compris entre 60 et 80 % en volume. Il est donc indispensable d'estimer le volume disponible.

Que se passerait-il si le taux de remplissage n'était par exemple que de 20% ?
Que se passerait-il si la capacité du mélangeur était exploitée à 100 % ?

1. Comment peut-on estimer le volume du mélangeur?

Il est prudent de procéder d'abord en utilisant une (ou plusieurs) formule(s) géométrique(s) basée(s) sur l'observation de la cuve de mélange. Cette première estimation fournit une "fourchette de vraisemblance" jouant le rôle de contrôle de cohérence pour la réalisation d'une estimation par empotage et récupération d'un liquide de remplissage.

2. Mode opératoire du mélangeur

1. Vérifier que la double enveloppe est vide d'eau de refroidissement mais prête à recevoir un flux d'eau froide.
2. Introduire à faible vitesse (± 500 rpm) le(s) PVC, la charge et les ingrédients **solides** à l'exclusion du TiO_2 (car il s'agit d'un solide fortement abrasif qui raye la cuve de mélange et provoque de ce fait un "grisaillement" des formules : il faut limiter le temps de séjour du TiO_2 dans la cuve)
3. Mélanger 1 min. à faible vitesse; ensuite, augmenter la vitesse à ± 1500 rpm en suivant la montée en température du mélange
4. A $65^\circ C$, réduire la vitesse à ± 500 rpm et introduire les additifs **liquides** sauf le TiO_2 (ne pas les introduire en une seule fois mais ne pas dépasser un temps d'introduction de 1 min.)
5. Repasser à vitesse rapide (± 1500 rpm) jusqu'à l'obtention d'une température maximale de $\pm 90^\circ C$
6. Repasser à faible vitesse (± 500 rpm) et ajouter le pigment TiO_2 , puis repasser à haute vitesse (± 1500 rpm) jusqu'à l'obtention d'une température maximale de $\pm 120^\circ C$
7. Mettre en circuit l'eau froide dans la double enveloppe et passer à basse vitesse (± 500 rpm) pendant le refroidissement
8. Arrêter l'opération à $\pm 40^\circ C$ et décharger le mélange

😊 7.1 *Influence des stabilisants St Ca et St Zn*

😊 *Les deux stéarates de Ca et de Zn sont nécessaires.*

Le premier assure une stabilité long terme qui se manifeste après quelques minutes de mise sous contrainte thermique des objets finis.

Le second contribue à éclaircir la coloration initiale, celle qui est observée au début de la mise sous contrainte thermique d'un échantillon

Réaliser 3 mélanges dans les mêmes conditions opératoires

→ *un mélange « complet » (St Ca + St Zn)*

Utiliser pour ce faire le « one pack ». C'est une formulation de stabilisants qui contient du St Ca et du St Zn

→ *un mélange sans St Zn*

→ *un mélange avec ¼ de la dose en St Ca*

😊 7.2 *Influence du CaCO₃*

Prendre un mélange de PVC complet sans CaCO₃

Réaliser 2 plaques à 20°C

Une avec du CaCO₃ précipité · (10p) → résultat = rose

L'autre avec du CaCO₃ enrobé * (10p) → résultat = blanc

Refaire cela à d'autres températures

Analyser les plaques au colorimètre

Etablir une norme de blancheur (à partir de quel produit, on décline en fonction du manque de blancheur ?)

😊 Etude théorique du CaCO₃ p et du CaCO₃ e

Le p attaque le PVC et détruit le double liaison ce qui produit le rose (ZIP)

Le e n'attaque pas de PVC qui reste blanc car le point de fusion de l'enrobage (stéarate de calcium) est supérieur à la T° de travail du PVC

M1 ☺ Expression des pourcentages en poids (% en poids) des composants du mélange en non en pcr

Le pcr : pourcentage en résine est l'unité du mélangeur. Pour lui, la résine PVC est à 100 (100g ou 100 kg) et toutes les masses des autres constituants sont calculées par rapport à cette référence de 100.

Il est facile sur Excell, de prendre le poids total du mélange et d'exprimer le % des autres constituants d'un mélange.

☞ Exercices sur le calcul des %

☞ calculer les masses de matières à mettre en œuvre pour obtenir une tonne de mélange