

## Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons la méthode de préparation des mélanges constitués par le **PVC**, le **PS**, l'**Alun** et la caractérisation de ces mélanges par différentes techniques.

## III. L'objectif :

L'objectif du travail a été de mettre en évidence l'amélioration des propriétés thermiques du mélange polymérique PVC, PS avec l'additif (Alun).

### III.1 Matériels et produits :

Les produits et matériels utilisés sont résumés ci-dessous :

**Tableau III.01** : matériels et produits.

Matériels	produits
<ul style="list-style-type: none"> <li>• béchers de 25 ml</li> <li>• plaques chauffantes magnétiques.</li> <li>• barreaux magnétiques.</li> <li>• Creusets en verre.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• PVC en poudre (résine).</li> <li>• PS granulés.</li> <li>• Solvant cyclohexanone.</li> <li>• Solvant THF.</li> <li>• Alun (<math>Al_2(SO_4)_3</math>).</li> </ul>

### III.2 Les produits :

Les produits utilisés sont résumés ci-dessous :

#### III.2.1 Résine du polychlorure de vinyle « PVC.S.70 »

La résine PVC.S (suspension).70 est sous forme d'une poudre blanche avec une structure fortement poreuse préparée par polymérisation en suspension. Cette matière est destinée pour la préparation des mélanges d'isolation et de gainage pour câbles électriques.

- **Marque commerciale** : SHINTECH SE 1200.
- **Pictogramme** :



**Fig.III.01** : Pictogramme de polychlorure de vinyle.

- **Caractéristiques du PVC résine :**

**Tableau III.02 :** Quelques caractéristiques de la résine « PVC.S.70 ».

Propriétés	Valeurs
Aspect	Poudre blanche
Valeur K	67 – 72
Degré de polymérisation	1250 – 1450
Densité apparence sans tassage	0.43 – 0.50
Densité apparence après tassage	0.53 – 0.63
Ecoulement libre	$\geq 10$ g/s
Teneur en humidité	$\leq 0.3$ %
Cendres sulfatées	$\leq 0.1$ %
Yeux de poissons (nombre)	$\leq 20$
Refus au criblage par méthode humide	
- Tamis 315 microns.	$\geq 0.01\%$
- Tamis 250 microns.	$\geq 0.1$ %
- Tamis 63 microns.	$\geq 90$ %

### III.2.2 Résine du polystyrène (PS) :

Le polystyrène est une poudre de couleur blanche ; transparent et brillant, il est dur au toucher et d'une sonorité métallique.

- **Pictogramme :**



**Fig.III.02:** pictogramme de polystyrène.

- **Caractéristiques du polystyrène :**

**Tableau III.03:** propriétés de polystyrène.

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	104.15 g/mol
Energie cohésive	29.6-35.4 KJ/Mol
Enthalpie de fusion	8.37-10 KJ/Mol
Entropie de fusion	0.0153-0.0168 KJ/KMol
Température de transition	373 K

Capacité thermique : 100K			0.04737	KJ/KMol
Conductivité thermique (Amorphe, T=473)			0.13	J/ s m K
Coefficient de diffusion D :			4.0	
Solvant	T (K)	M.W(Kg/Mol)		
Cyclohexane	303	90		
Paramètre d'interaction :			0.81-1.1 0.16-0.37	
Solvant	T (K)	M.W(Kg/Mol)		
Cyclohexane	307	0-0.8		
Paramètre de solubilité			15.6-21.1	(MPa)
Propriétés optiques			Transparent	

### III.2.3. Les solvants utilisés :

Les solvants utilisés dans cette étude sont respectivement:

✚ La cyclohexanone :

**Tableau III.04:** propriétés du cyclohexanone

Caractéristiques	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Densité	Point d'ébullition (°C)
Cyclohexanone	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98.15	0.94	155 .8

✚ Tétrahydrofurane (THF) :

**Tableau III.05:** propriétés du tétrahydrofurane.

Caractéristiques	Formule brute	Masse molaire	densité	Point d'ébullition
Tetrahydroferane	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.17	0.886-0.889	65-66.5

### III.2.4. Les additifs utilisés :

Les additifs utilisés sont :

- Charge :

La charge utilisée est le sulfate d'aluminium en forme de poudre micronisée avec une granulométrie très fine et traité superficiellement.



**Fig.III.03:** le sulfate d'aluminium (Alun).

**Caractéristiques d'Alun :**

**Tableau III.06:** Quelques caractéristiques de l'Alun.

<b>Caractéristiques</b>	<b>Propriétés</b>
Formule	$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ .
Masse molaire	342,151
Densité	2,67 g/cm <sup>3</sup> .
Point de fusion	770 °C.
Nom IUPAC	Aluminium sulfate.
Solubilité	Eau.
Apparence	cristaux blancs, lustres ou poudre sans odeur.

### III.3. Méthodologie :

Toutes les étapes de travail sont regroupées dans l'organigramme suivant :

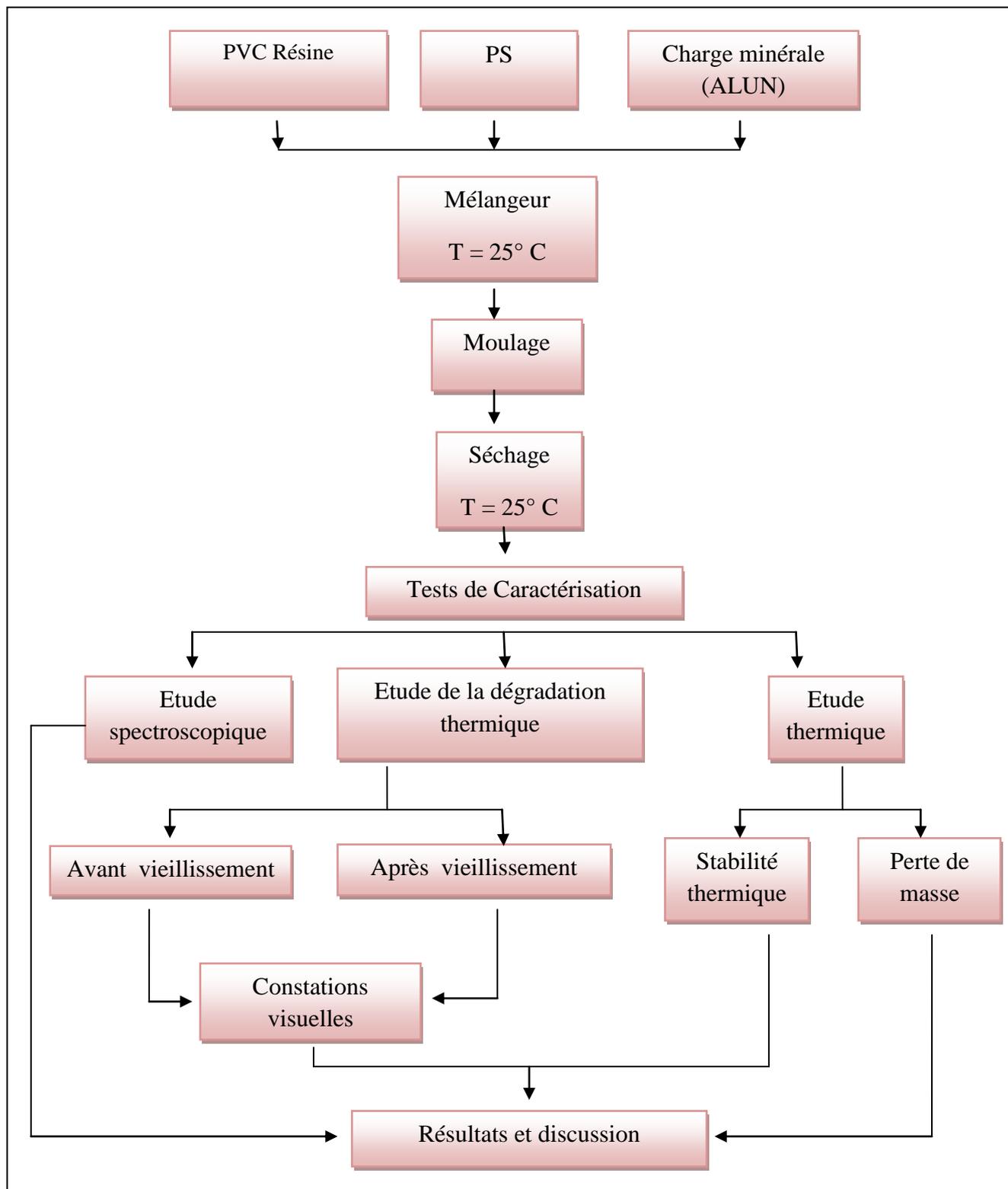


Fig.III.04: Organigramme du protocole expérimental.

### III.4. Préparation des mélanges :

#### III.4.1. Mode opératoire :

Nous avons préparé 4 mélanges à différents pourcentages en poids de 5% et 10%. Pour réaliser le mélange de PVC /PS, nous avons effectué une étude préliminaire, en utilisant des compositions différentes en PS par rapport à l'autre matière comme il suit : 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100.

Le mélange de solutions a été effectué sous agitation magnétique à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à la dissolution totale des polymères et l'obtention d'une solution homogène.

Le film a été ensuite préparé par versement de la solution dans un moule en verre de 8 cm de diamètre ; ce moule en verre a été nettoyé avant l'utilisation pour assurer une surface lisse. la solution est coulée dans une boîte de Pétri 8 cm de diamètre et séchée à l'air libre pendant un jour [42].

#### III.4.2. Les calculs :

$M_{(PS)} = 105 \text{ g/mol}$ . Donc pour obtenir une valeur de  $0.01 \text{ mol} \rightarrow 1.05 \text{ g}$ .

$M_{(PVC)} = 62 \text{ g/mol}$ . Donc pour obtenir une valeur de  $0.01 \text{ mol} \rightarrow 0.62 \text{ g}$ .

Alors :

**Pour polystyrène (PS) :**

On à :	<b>100%</b>	$\rightarrow$	<b>1.05g</b>	}	→	<b>Alors : x =0.945 g.</b>
	<b>90%</b>	$\rightarrow$	<b>x</b>			

**Pour polychlorure de vinyle (PVC):**

On à :	<b>100%</b>	$\rightarrow$	<b>0.62g</b>	}	→	<b>Alors : x =0.062 g.</b>
	<b>10%</b>	$\rightarrow$	<b>x</b>			

Les différentes formulations choisies pour la préparation de nos échantillons sont données dans les deux tableaux suivant :

### III.4.3. Les pourcentages des mélanges :

Tableau III.07 : Les différentes formulations.

%	100/0	20/80	0/100
PS	1.05	0.21	0
PVC	0	0.496	0.62

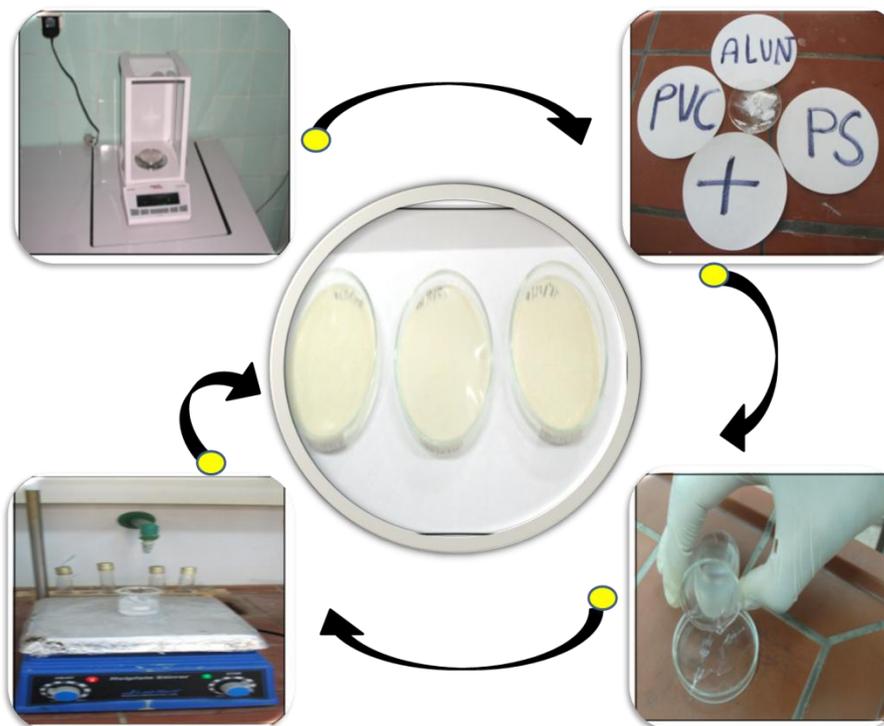
### III.4.4. Les pourcentages des mélanges avec l'Alun :

Tableau III.08 : les différentes formulations.

%	0/95	17.5/77.5	37.5/57.5
PS	0	0.183	0.393
PVC	0.62	0.480	0.356
Alun	0.18	0.18	0.18



Fig.III.05: Les étapes de la préparation d'un film du mélange : PS / PVC.



**Fig.III. 06:** Les étapes de la préparation d'un film du mélange : PS / PVC +Alun.

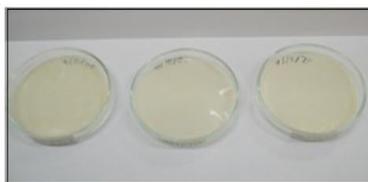
#### III.4.5. Les résultats obtenus :

- Mélange du PS / PVC, (20 / 80) :



**Fig.III. 07 :** les films préparés du mélange.

- Mélanges du PS / PVC + Alun, (17.5 / 77.5 / 5) :



**Fig.III. 08 :** les films préparés du mélange PS / PVC + l'additif (Alun).

### III.5. Analyses physico-chimiques des polymères :

#### Introduction :

Les méthodes d'analyse sont très importantes pour la qualité des tests de contrôle de polymères à usage industriel, et parmi les diverses méthodes de laboratoire utilisées, on note l'analyse physico-chimique :

Cette analyse physico-chimique des polymères fait l'objet de plusieurs principales méthodes qui sont :

- Spectroscopie infrarouge **FTIR**.
- Analyse thermogravimétrique **ATG**.
- Analyse thermique différentielle **ATD**.

#### III.5.1. Méthodes d'analyses :

##### III.5.1.1 La thermogravimétrie :

#### Principe :

La dégradation thermique des matériaux se traduit souvent par l'émission de substances volatiles : eau de cristallisation, molécules provenant du craquage des modifications de structure (thermogravimétrie), elle apporte des informations intéressantes sur le mécanisme de dégradation et peut être utilisée sur le plan analytique. [46].

Les thermo grammes se présentes généralement comme indiqué sur la Fig.III. 17.



**Fig.III.09** : L'appareil de l'Analyse thermique (Dispositif ATD-ATG couplé (Lynseis 2400)).

**Applications des polymères :**

Les appareils commerciaux les plus courants permettent l'étude d'échantillons de masse initiale comprise entre environ 1 mg et 1g.

Notons au passage que la masse et la géométrie de l'échantillon qui gouvernent les transferts thermiques au sein de la matière et éventuellement la diffusion des réactifs ou des produits, peuvent influencer notablement la cinétique de dégradation.

Il est donc nécessaire d'utiliser des échantillons comparables sur le plan de la masse et de la surface spécifique.

Des vitesses de montée en température de l'ordre de 2 °C/min sont couramment employées, 5°C/min et 10°C/min.

Dans ces conditions, la température de début de dégradation de la majorité des polymères industriels se trouve située entre 150 °C et 500 °C.

**III.5.1.2. L'analyse thermique :**

On sait que certaines propriétés physiques des polymères par exemples : le coefficient de dilatation, le module d'élasticité, la capacité thermique etc...., varient avec la température, ces variations étant particulièrement marquées au voisinage des températures de transition ou de changement d'état.

Ces dernières étant caractéristiques de la structure et de la composition des polymères, on pourra envisager leur utilisation sur le plan analytique.

On conviendra d'appeler analyse thermique toute méthode de détermination de ces caractéristiques fondée sur l'étude de la variation d'une propriété physique avec la température.

En principe, on dispose d'un large éventail de possibilités par exemple, on peut envisager d'utiliser la perméabilité aux gaz ou l'indice de réfraction pour application vraiment générale, la plus répandue étant l'analyse thermique différentielle ATD.

**III.5.1.2.1. L'Analyse thermique différentielle : ATD****Principe :**

L'ATD a fait l'objet d'un nombre important de publications et nous contenterons d'en décrire très brièvement le principe.

La température T du four est constante, elle croit selon un programme déterminé et l'on enregistre la différence de température T entre l'échantillon et une substance de référence qui ne présente pas de transitions ou de changements d'état dans le domaine de température considéré (alumine pure par exemple).

**Applications aux polymères :**

Le thermogramme d'un polymère industriel contient suffisamment d'informations, pour que l'on puisse envisager de l'utiliser dans des applications d'analyse quantitative.

L'existence de collections importantes de thermogrammes (par exemple la collection Stadler plus de 700 thermogrammes de matières plastiques) permet d'envisager une approche empirique utilisant éventuellement des polymères, par exemple les polyesters insaturés.

**III.5.1.3. La spectroscopie Infrarouge à transformée de FOURIER (FTIR).****Principe :**

La spectroscopie Infra- Rouge (IR) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer les groupes chimiques présents dans une molécule.

L'échantillon est traversé par un balayage de rayonnement Infrarouge dont l'énergie peut être absorbée par la molécule. Certains rayonnements sont absorbés pendant que d'autres sont transmis.

Un spectre IR indique la transmittance  $T$  (inverse de l'absorbance) exprimée en pourcentage, en fonction du nombre d'onde  $\sigma$  (inverse de la longueur d'onde) exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ . Une transmittance de 100 % signifie qu'il n'y a pas d'absorption ; de ce fait les bandes d'absorption d'un spectre IR pointent vers le bas.



**Fig.III.10:**l'appareil de l'Infrarouge  
(Fourier FTIR-8400S de type SCHIMADZU).