

IV.1. Constatations visuelles des compositions avant et après traitement thermique (4 jours à 80°C) :

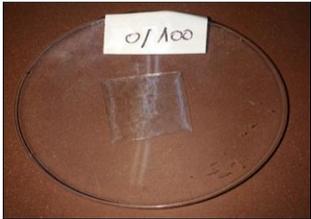
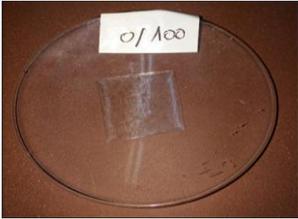
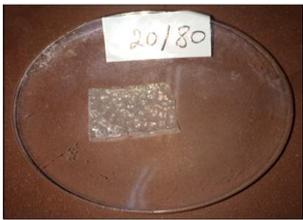
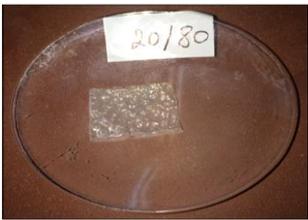
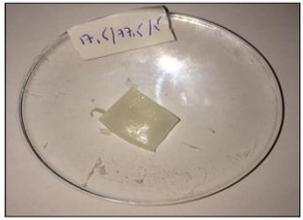
Avant traitement thermique	Après traitement thermique
	
Composition PVC pur.	Composition PVC pur.
	
Composition PS (20) / PVC (80).	Composition PS (20) / PVC (80).
	
Composition PS (0) / PVC (95) + Alun (5).	Composition PS (0) / PVC (95) + Alun (5).
	
Composition PS (17.5) / PVC (77.5) + Alun (5).	Composition PS (17.5) / PVC (77.5) + Alun (5).

Fig. IV.01 : Constatations visuelles du comportement des différentes compositions avant et après traitement thermique.

IV.2 Spectres IR des formulations :

Dans un but de mettre en relief les formulations préparées, les spectres IR de certaines formulations ont été tirés sous forme de films dont les résultats sont donnés ci-dessous :

A)

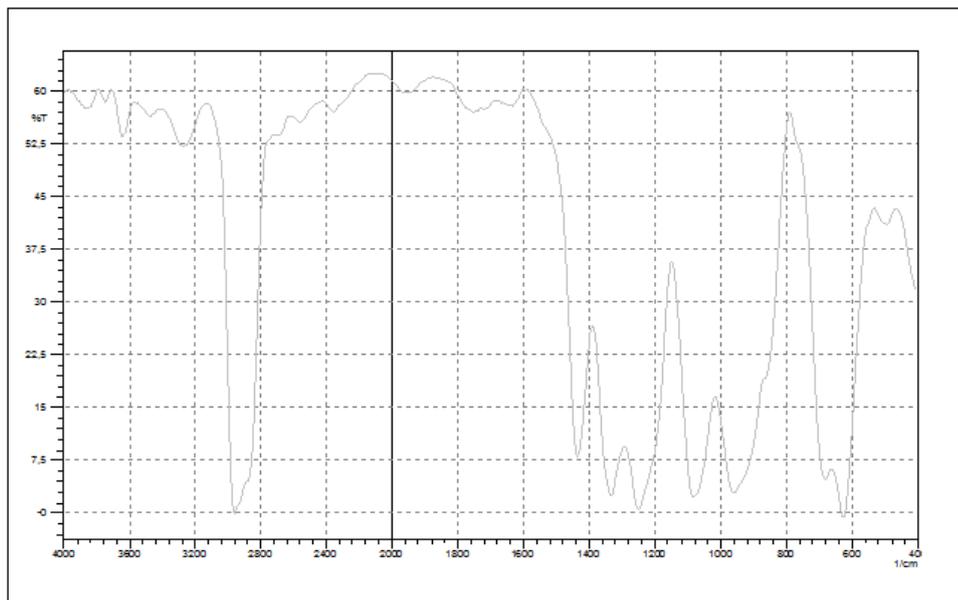


Fig. IV.02 : Spectre IR du PVC pur.

B)

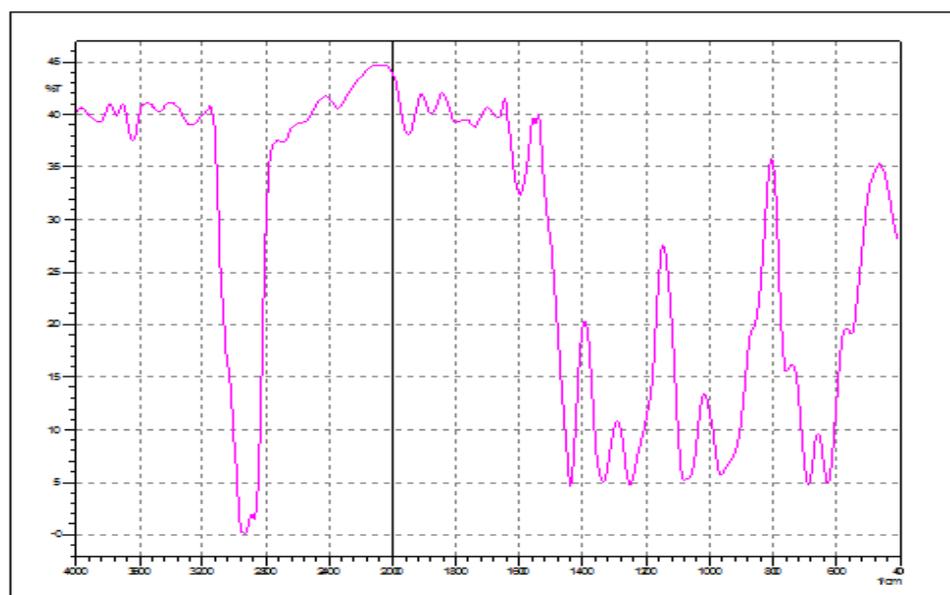


Fig. IV.03: Spectre IR du mélange PS / PVC (20/80).

C)

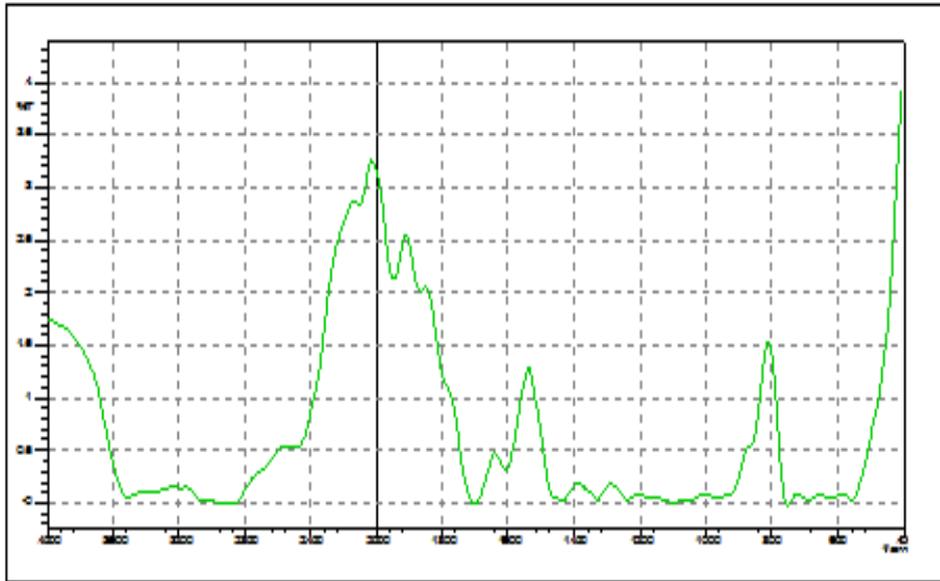


Fig. IV.04 : Spectre IR du mélange PS / PVC + Alun (0/95/5).

D)

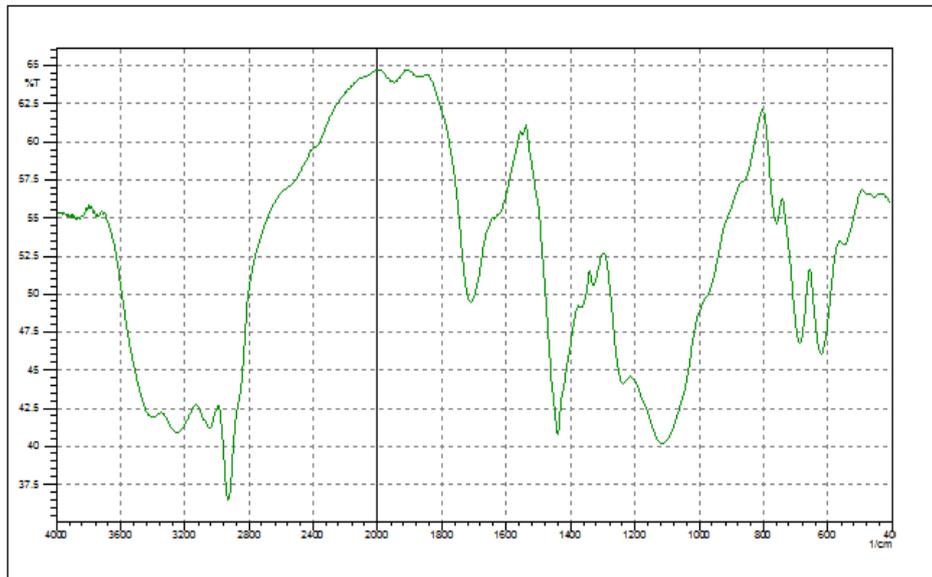


Fig. IV.05 : Spectre IR du mélange PS / PVC + Alun (17.5/77.5/5).

Les spectres IR des compositions après traitement thermique sont illustrés comme suit:

F)

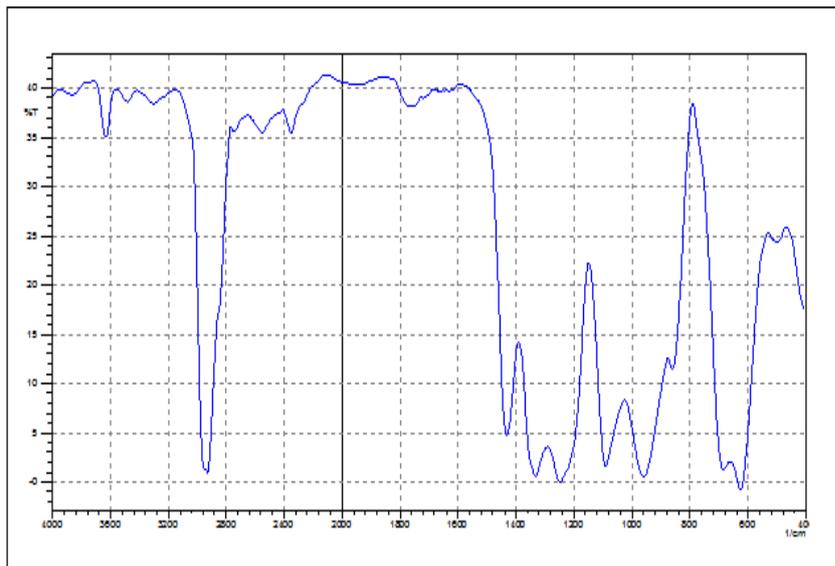


Fig. IV.06: Spectre IR du PVC pur (0/100) après
4 jours de traitement thermique.

G)

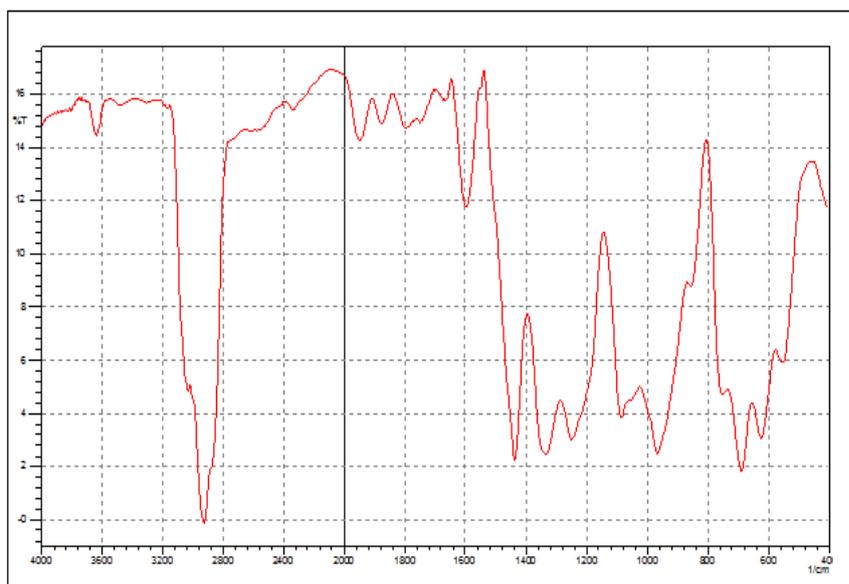


Fig. IV.07 : Spectre IR du mélange PS / PVC, (20 / 80)
après 4 jours de traitement thermique.

H)

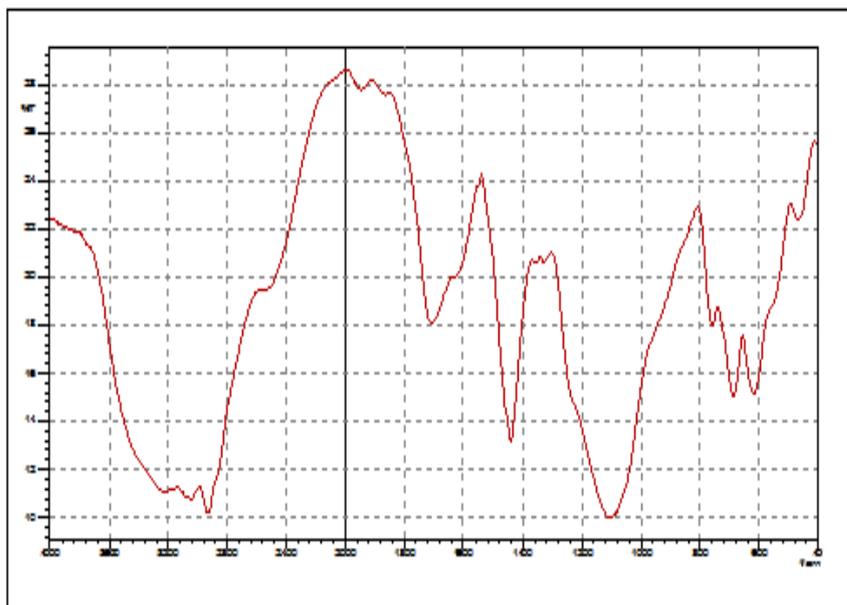


Fig. IV.08 : Spectre IR du mélange PS / PVC + Alun, (0/95/5) après 4 jours de traitement thermique.

D)

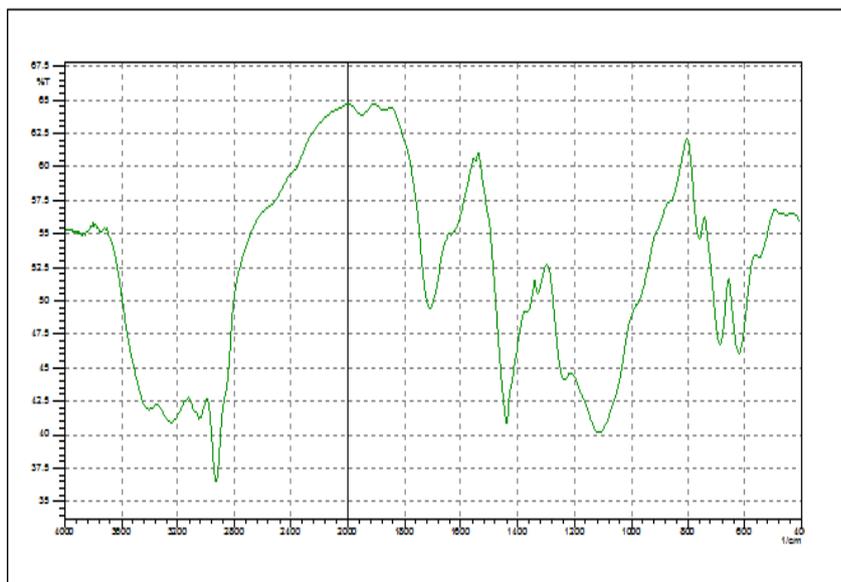


Fig. IV.09: Spectre IR du mélange PS / PVC +Alun, (17.5/77.5/5) après 4 jours de traitement thermique.

IV.2.1 Tableaux d'attribution des différentes fréquences d'absorption pour les compositions (spectres IR):

Tableau IV.01 : les différentes fréquences d'absorption caractéristiques pour le PVC pur (voir la **Fig. IV.02**).

Nombre d'onde (cm⁻¹)	750 – 850	830 - 970	1200 - 1260	2850 - 2970	2970
Attribution	Elongation C-Cl	Déformation CH ₂	Déformation CH	Elongation CH ₂	Elongation CH

Tableau IV.02 : les différentes fréquences d'absorption caractéristiques pour le mélange PS / PVC (20/80) (voir la **Fig. IV.03**) :

Nombre d'onde (cm⁻¹)	750-850	830-970	1200-1260	1350-1450	2970
Attribution	Elongation C-Cl	Déformation CH ₂	Déformation CH	Cycle benzénique	Elongation CH

Tableau IV.03 : les différentes fréquences d'absorption pour le mélange PS / PVC +Alun (0/95/5), (voir la **Fig. IV.04**) :

Nombre d'onde (cm⁻¹)	750-850	640 - 1100	1700	1920	2960
Attribution	Elongation C-Cl	Déformation SO ₄ ⁻	OH de H ₂ O	Elongation CH	Elongation OH

Tableau IV.04: les différentes fréquences d'absorption pour le mélange PS / PVC +Alun (17.5/77.5/5) (voir la **Fig. IV.05**) :

Nombre d'onde (cm⁻¹)	690	640 -1100	1350 -1450 -1600	1710	2960
Attribution	Elongation C-Cl	Déformation SO ₄ ⁻	Cycle benzénique	C=C	Elongation CH

Tableau IV.05 : les différentes fréquences d'absorption pour le PVC pur après traitement thermique (voir la **Fig. IV.06**) :

Nombre d'onde (cm⁻¹)	750 -850	1200 -1260	1440	2970
Attribution	Elongation C-Cl	Déformation CH	Déformation CH ₂	Elongation C-H

Tableau IV.06: les différentes fréquences d'absorption pour le mélange PS / PVC, (20/80) après traitement thermique (voir la **Fig. IV.07**) :

Nombre d'onde (cm⁻¹)	680 - 850	1120	1450-1500- 1600	1650	2850-2950	3090
Attribution	Elongation C-Cl	Déformation CH ₂	Cycle benzylique	C=C	C-H Alcane	C-H Alcène

Tableau IV.07: les différentes fréquences d'absorption pour le mélange PS / PVC + Alun (0/95/5) après traitement thermique (voir la **Fig. IV.08**) :

Nombre d'onde (cm⁻¹)	750	640 -1100	1700	1920	2960
Attribution	Elongation C -Cl	Déformation SO ₄ ⁻	OH du H ₂ O	Elongation C-H	Elongation CH ₂

Tableau IV.08: les différentes fréquences d'absorption pour le mélange PS / PVC + Alun (17.5/77.5/5) après traitement thermique (voir la **Fig. IV.09**) :

Nombre d'onde (cm⁻¹)	690	640 - 1100	1450-1500- 1600	1650	2850- 2950	3090
Attribution	Elongation C-Cl	Déformation SO ₄ ⁻	Cycle benzylique	C=C	C-H Alcane	C-H Alcène

IV.2.2 Evaluation des pourcentages des fréquences d'absorption de la liaison C-Cl dans les diverses compositions polymériques :

Tableau IV.09 : Caractéristiques spectroscopiques des différentes compositions par Infrarouge.

Composition, (PS / PVC + Alun)%	Absorption bande C-Cl avant traitement thermique (longueur cm)	Absorption bande C-Cl après traitement thermique (longueur cm)	Intensité relative de la bande C-Cl
0/100	3.5	1.8	51.42%
20/80	1	0.8	7.0%
17.5 / 77.5 + 5	/	1.2	La bande C-Cl est cachée sous celle de l'absorption de l'Alun.

Tableau IV .10 : Caractéristiques spectroscopiques des différentes compositions par Infrarouge.

Composition (PS / PVC + Alun)%	Intensité d'absorption avant traitement thermique (longueur cm).		Intensité d'absorption après traitement thermique (longueur cm).		Rapport C-Cl / bande de référence (%) Avant traitement thermique.	Rapport C-Cl / bande de référence (%) Après traitement thermique.
	Bande de référence	Bande C-Cl	Bande de référence	Bande C-Cl		
0/100	1.2	3.5	1.2	1.8	2.91	1.5
20/80	3.5	1	3.4	0.7	0.28	0.20
17.5 / 77.5 + 5	--	--	--	1,2	La bande C-Cl est cachée sous l'absorption de l'Alun.	

D'après les résultats du tableau, on remarque que pour la composition renfermant le polymère seul PVC, il y a diminution d'intensité de la bande d'absorption C Cl, elle est significative et est de l'ordre de 1,41 après traitement thermique, donc le polymère libère facilement le gaz :chlorure d'hydrogène..

A l'encontre la composition renfermant un taux de polystyrène de 20% montre une diminution de l'intensité de la bande qui passe de 0,28 à 0,2 inférieure qui est vraisemblablement liée au pouvoir inhibiteur du polystyrène additionné, il n'est pas à exclure une dégradation pour cette composition mais à moindre échelle.

La composition qui englobe l'addition d'alun comme minéral à la composition polymérique PS/PVC à un taux de 10% ne peut être interprétée par infrarouge pour les raisons que certaines absorptions de l'alun apparaissent dans le même domaine d'absorption de la liaison C-Cl ($650-850\text{ cm}^{-1}$).

IV. 3 Interprétation des résultats de l'analyse thermique :

Analyse thermogravimétrique des compositions :

L'analyse thermogravimétrique a été introduite dans un but d'une évaluation du pouvoir inhibiteur du composé minéral additionné à savoir l'alun d'une part, d'autre part la détermination des effets thermiques des différentes étapes de la dégradation de nos compositions et les pertes de masse correspondantes.

IV.3.1 Courbes thermogravimétriques différentielles du composé PVC résine:

D'après les courbes ATD, ATG obtenues et qui sont représentés dans la (Fig. IV.10), on remarque d'une part que le mélange PVC se dégrade suivant trois étapes distinctes, la première étape correspond à la migration du stabilisant au sein de la structure macromoléculaire du polymère et à l'élimination en cascade de HCl.

La deuxième étape correspond à la formation du poly acétylène qui par suite se réticule au fur et à mesure de sa formation, il est considérablement plus stable que le polymère PVC. A partir de la température $T= 425\text{ }^{\circ}\text{C}$, on observe sur la courbe ATG du poly chlorure de vinyle, une perte de masse qui est due au cracking du poly acétylène.

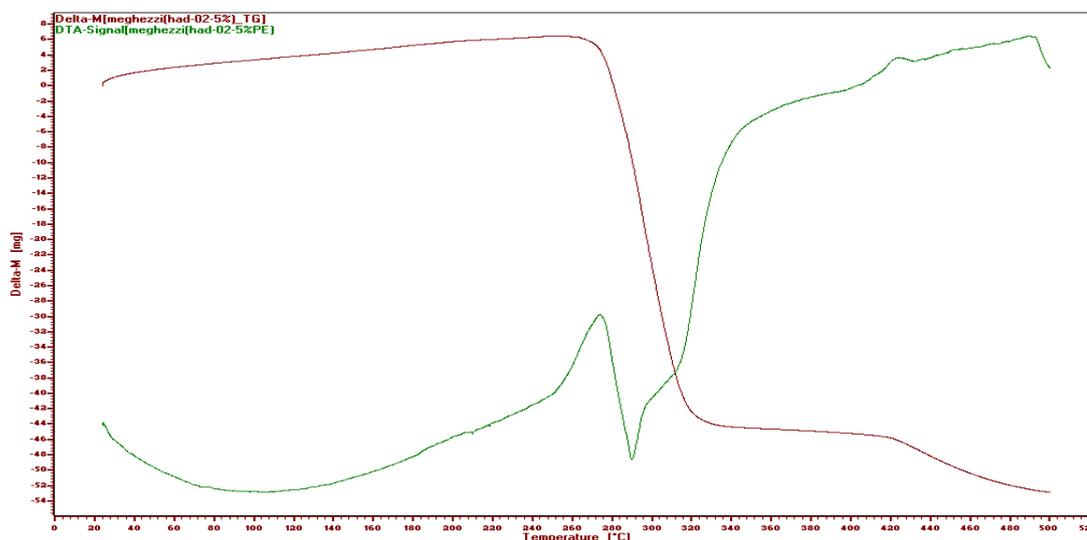


Fig. IV.10: Courbes ATD, ATG du polychlorure de vinyle PVC (résine).

IV.3.2 Courbe TGA du polystyrène : [43]

Le thermogramme de la (Fig. IV.11) montre une seule étape de la dégradation du polystyrène se traduisant par un effet endothermique sur la courbe ATD lié à la dépolymérisation du polymère et obtention du monomère correspondant : le styrène. La perte de masse atteint les 93% partant de la température de chauffe 285°C jusqu'à la totale dépolymérisation à 420°C.

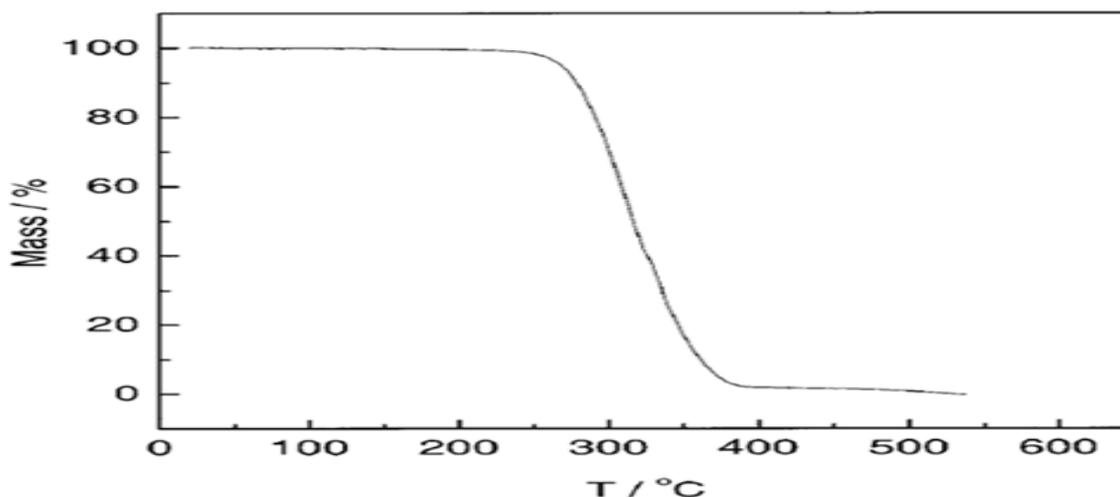


Fig. IV.11 : Courbe TGA du polystyrène [43].

IV.3.3 Courbes thermogravimétriques différentielles du composé PS / PVC :

La dégradation de la composition se fait selon quatre étapes successives, trois effets endothermiques et un dernier effet exothermique avec les pertes de masses respectives (voir le (Tableau (IV.13))).

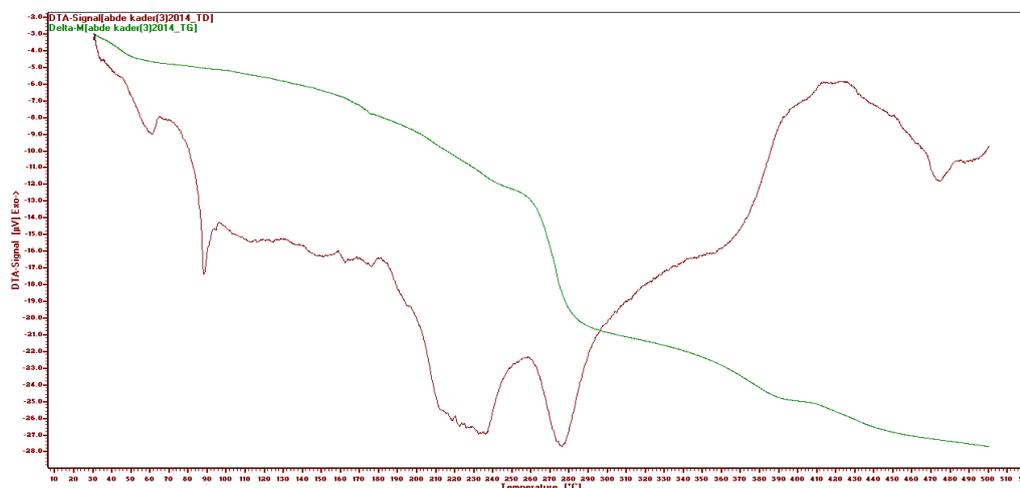


Fig. IV.12: Courbes ATD, ATG de la composition
PS / PVC (20 / 80).

IV.3.4 Courbes thermogravimétriques différentielles du composé PS / PVC + Alun (17.5 / 77.5 + 5) :

On remarque une similitude dans le comportement de cette composition comparativement à la précédente, on a les quatre effets thermiques (trois endothermiques et le dernier exothermique), la différence réside dans les pertes de masse comme mentionné dans le Tableau ci-dessous , ou l'on remarque un retard à la dégradation confirmé par la perte de masse de la fin du 2^e effet endothermique et le début du 3^e effet relatif à l'élimination du chlorure d'hydrogène HCl.

Donc l'ajout d'alun à la composition empêche le départ du chlorure d'hydrogène suite aux associations intermoléculaires qui s'établissent entre l'atome d'aluminium et les doublets électroniques libres du chlore.

Composition	PS / PVC	PS / PVC + Alun
Effet 2 et l'effet 3	$\Delta m = 16.5 + 18.7$	$\Delta m = 13 + 18$

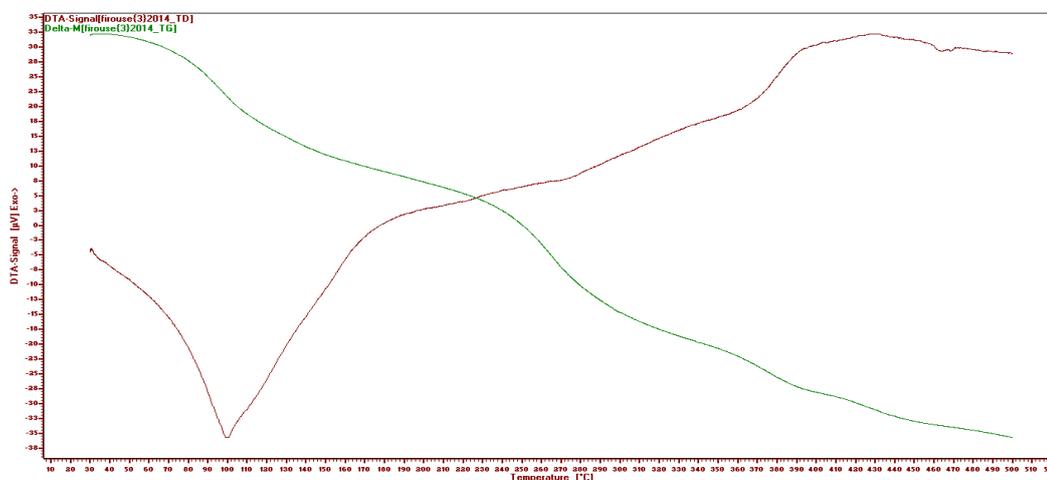


Fig. IV.13: Courbes ATD, ATG de la composition (PS / PVC + Alun (17.5/77.5/5)).

IV. 4. Tableaux d'attribution des différentes pertes de masse :

Tableau(IV.11) : Données de la (Fig. IV.09).

(T°C)	[0 –140]	[140 – 316]	[316 – 425]
Δm (%)	10	13	18
Effet	Endothermique	Endothermique	Exothermique
Attribution	Elimination du chlorure d'hydrogène HCl.	Formation du polyacétylène réticulé.	Cracking du polyacétylène.

Tableau(III.12) : Données de la (Fig. IV.10).

(T°C)	[290 - 420]
Δm (%)	93
Effet	Endothermique
Attribution	Dépolymérisation du polystyrène et obtention du monomère.

Tableau(IV.13) : Données de la (Fig. IV.11).

(T°C)	[60 – 120]	[120 – 260]	[260 – 378]	[378 – 470]
Δm (%)	2.2	16.5	18.7	7.7
Effet	Endothermique	Endothermique	Endothermique	Exothermique
Attribution	Elimination du H ₂ O.	Elimination chlorure d'hydrogène HCl.	Elimination chlorure d'hydrogène HCl .et dépolymérisation du PS.	Transformation Polyéthylène en Polyacétylène + Cracking.

Tableau(IV.14) : Données de la (Fig. IV.12).

(T°C)	[60 – 120]	[120 – 260]	[260 – 378]	[378 – 470]
Δm (%)	10	13	18	6.8
Effet	Endothermique	Endothermique	Endothermique	Exothermique
Attribution	Elimination du H ₂ O	Elimination chlorure d'hydrogène HCl	Elimination HCl et dépolymérisation du PS.	Transformation Polyéthylène en Polyacétylène + Cracking.

IV.5 Etude cinétique de la dégradation thermique des diverses compositions :

Dans un but d'évaluer l'effet de l'ajout du composé minéral alun et d'en déterminer son influence sur la dégradation thermique de nos compositions on a exploré les courbes de variation de la vitesse de perte de masse à partir des thermogrammes correspondants.

IV.5.1 Courbes de la variation de la vitesse de perte de masse en fonction de l'élévation de la température du mélange PS / PVC (20 / 80) :

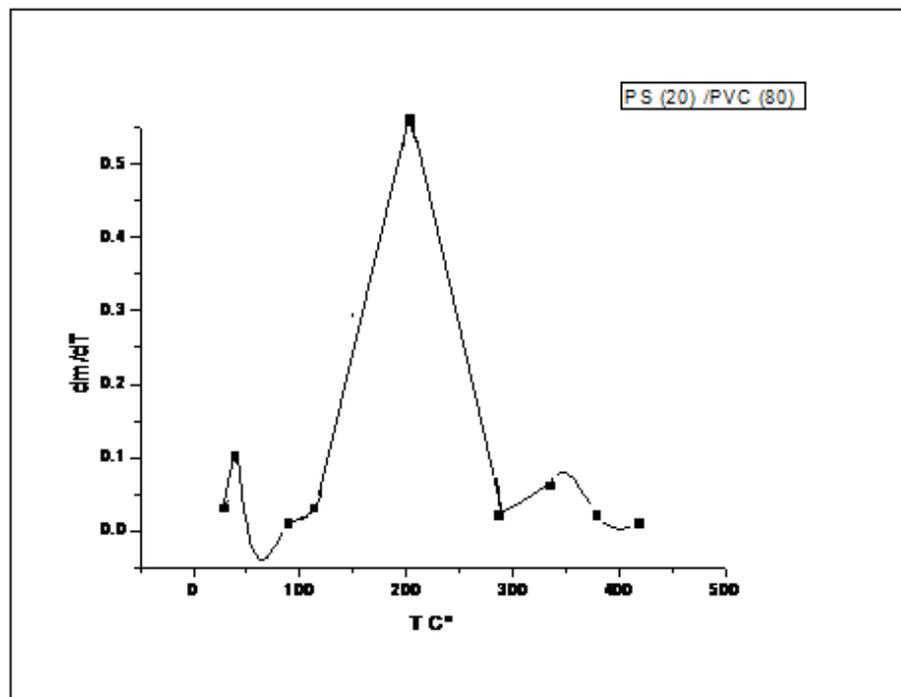


Fig. IV.14 : courbes de la variation de la vitesse de perte de masse en fonction de l'élévation de la température

$$(\Delta m / \Delta T = f(T, ^{\circ}C)). \text{Composé}$$

PS (20) / PVC (80).

IV.5.2 courbe de la variation de la vitesse de perte de masse en fonction de l'élévation de la température du composé PS / PVC + Alun (17.5 / 77.5 + 5):

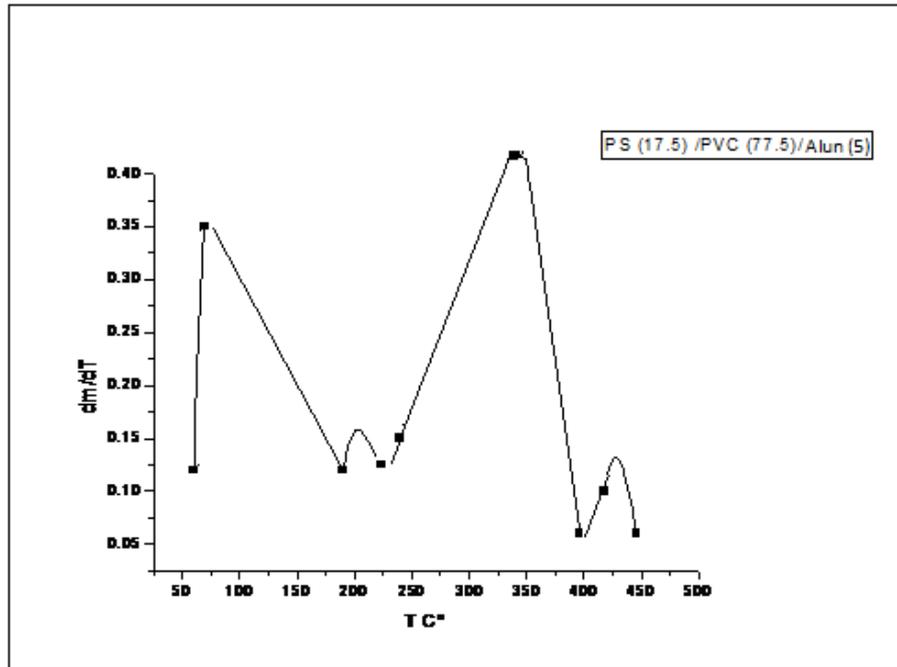


Fig. IV.15 : courbes de la variation de la vitesse de perte de masse en fonction de l'élévation de la température ($\Delta m / \Delta T = f(T, \text{ }^{\circ}\text{C})$). Composition PS (17.5) / PVC (77.5) + Alun (5).

T (°C)	[120 – 290]	[190-250]
Hauteur du pic (cm)	4,2	0,5

L'étude des courbes de variation de la vitesse de perte de masse en fonction de l'élévation de la température $\Delta m / \Delta T = f(T)$ montre que pour la composition renfermant le PS avec le PVC à des taux de 20/80 respectivement, l'allure de la courbe suit une dégradation rapide dans l'intervalle de température 120-290°C, ce qui nous amène à conclure que le chlorure d'hydrogène se libère facilement de la composition.

A l'encontre la composition qui renferme un taux d'alun de 5%, l'allure de la courbe de dégradation est autre, d'après la (**Fig. IV.15**), la vitesse de dégradation dans le même intervalle de température est lente (la courbe est aplatie), la hauteur du pic calculée ne dépasse les 0,5 cm, ce qui confirme l'action du composé minéral à pouvoir empêcher la libération du chlorure d'hydrogène à partir de la composition.