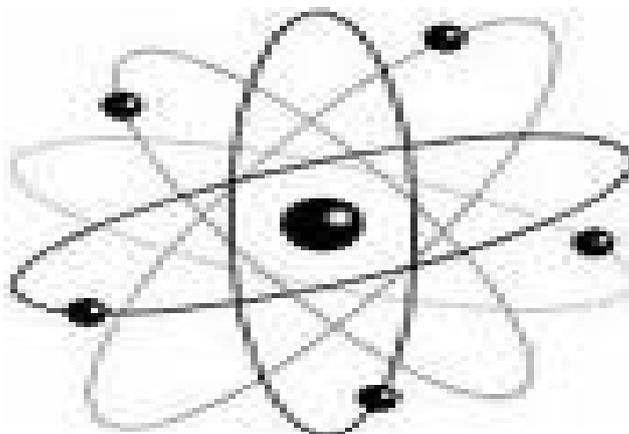




République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Med Khider Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie



Département des Sciences de la Matière      Domaine des Sciences de la Matière  
Filière de Chimie  
Spécialité : Chimie Fondamentale et Appliquée .



***Mémoire de fin d'étude en Master***

***Intitulé :***

**Etude du comportement des films polymériques à base de polystyrène et des mélanges (PVC/PS)**

***Présenté par :***

**Maharbi Abdelkader**

***Devant le jury :***

***Président : Fettah Asma***

***Rapporteur : Meghezzi Ahmed***

***Examineur : Djoudi Lynda***

Année Universitaire  
2013-2014

# REMERCIEMENTS

A DIEU LA TOUT PUISSANT DE M'AVOIR DONNÉ LE COURAGE, LA SANTÉ, ET M'A ACCORDÉ SON SOUTIEN DURANT LES PÉRIODES LES PLUS DIFFICILES.

CE TRAVAIL A ÉTÉ RÉALISÉ AU LABORATOIRE DE CHIMIE APPLIQUÉE DE L'UNIVERSITÉ MOHAMMED KHIDER -BISKRA. JE SOUHAITERAIS DONC REMERCIER :

JE VOUDRAIS REMERCIER MON ENCADREUR PR : AHMED MEGHEZZI PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE BISKRA LE TÉMOIGNAGE DE MA PROFONDE RECONNAISSANCE POUR LES CONSEILS QU'ILS ONT DE ME PRODIGUER AU COURS DE CE TRAVAIL.

JE REMERCIE LES MEMBRES DU JURY, POUR L'HONNEUR QU'ILS NOUS ONT ACCORDÉ EN ACCEPTANT DE JUGER NOTRE TRAVAIL.

JE REMERCIE AUSSI L'ENSEMBLE DES ENSEIGNANTS DU DÉPARTEMENT DE CHIMIE, QUI ONT CONTRIBUÉ À NOTRE FORMATION.

JE REMERCIE AUSSI L'ENSEMBLE DU PERSONNEL DE LABORATOIRE DE CHIMIE APPLIQUÉE DE L'UNIVERSITÉ MOHAMMED KHIDER -BISKRA.

JE REMERCIE VIVEMENT TOUS CEUX QUI NOUS ONT AIDÉS À ÉLABORER CET OUVRAGE.

MERCI.

# DÉDICACE

JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL À:

MA TRÈS CHÈRE MÈRE,

MON TRÈS CHER PÈRE,

MES TRÈS CHERS FRÈRES.

MES TRÈS CHÈRES SŒURS.

TOUTE MA FAMILLE,

ET À TOUS MES AMIS.

TOUTE LA PROMOTION DE MASTER

2014.

ABDELKADER.

# Sommaire

Introduction générale.....	1
Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
CH I-Généralités sur Les Polymères	
I.1 Introduction.....	2
I.2 Définition.....	2
I.3 Classification des polymères.....	2
I.3.1. Selon leur origine.....	2
I.3.1.1.Les polymères naturels.....	2
I.3.1.2. Les polymères artificiels.....	3
I.3.1.3. Les polymères synthétiques	
I.3.2. Selon leur domaine d’application	
I.3.2.1 Les polymères de grande diffusion (polymères de commodité)	
I.3.2.2. Les polymères techniques	
I.3.2.3 Les polymères spéciaux (ou polymères de fonction) .....	3
I.3.3. Selon leur structure (dimensionnalité) .....	4
I.3.3.1. les polymères linéaires (ou monodimensionnels)	
I.3.3.2. les polymères bidimensionnels.....	4
I.3.3.3. les polymères tridimensionnels.....	5
I.4.types des polymères.....	5
I.4.1.Les thermoplastiques.....	5
I.4.2.Les thermodurcissables.....	7
I.4.2.1.Définitions	
I.4.3.Les élastomères	
I.5.Principaux adjuvants	
I.5.1. Plastifiants	
I.5.2. Lubrifiants.....	7
I.5.3. Stabilisants.....	8

I.5.4. Ignifugeants	
I.5.5. Fillers	
I.5.6. Renforts	
I.6. Propriétés des polymères	
I.6. 1. Propriétés physiques des polymères.....	8
I.6.2. Propriétés thermiques.....	9
I.6. 2.1. La température	
I.7. Applications des polymères	
I.7.1 Emballage.....	9
I.7.2 la construction.....	10
I.7.3 Electricité et Electronique	
I.7.4 Automobile.....	10
I.7.5 Loisir et Sport.....	11
I.7.6 Agriculture	
I.8. CONCLUSION.....	11
Chapitre II: Les mélanges, Matériaux et Techniques	
II. Mélange des polymères .....	12
II.1. Introduction	
II.2. Définition	
II.3. les différentes méthodes de comptabilisation.....	12
II.3.1. comptabilisation par création de liaisons chimiques .....	13
II.3.2. comptabilisation par création de liaisons physiques.....	13
II.4. Caractéristiques physico-chimiques des mélanges des polymères .....	14
II.4.1. mélanges miscibles	
II.4.1.1. calcul de la température de transition vitreuse Tg	
II.4.2. mélanges non miscibles	
II.4.2.1. température de transition vitreuse et de fusion	
II.4.3. phénomènes interraciaux dans les mélanges hétérogènes	
II.5. Mélanges (PS+PVC) .....	14
II.6. Propriétés des mélanges.....	15
II.6.1. Viscosité	
II.6.2. Transition de phase.....	15

II .6.3. Les charges minérales et vieillissement des polymères .....	16
II. 6.3.1. Identification des charges minérales: .....	16
II. 6.3.2.Principes vieillissement des polymères.....	17
II. 6.3.2.1 .Vieillissement physique	
II. 6.3.2.2.Vieillissement chimique	
➤ Le vieillissement thermochimique .....	17
II .7.Méthode en solution: Matériaux et Techniques.....	18
II.7. 1. Matériaux utilisés	
II.7. 1.1. Résine de polychlorure de vinyle « PVC » .....	18
Caractéristiques de PVC résine.....	19
II.7. 1.2.Solvants	
II.7. 1.3.Additifs utilisés.....	19
II.7. 1.4.Propriétés d'Alun poudre.....	20
II.7. 1.5-LE polystyrène	
II.7. 1.6.Caractéristiques de PS.....	20
II.7. 1.7.Propriétés des Matériaux utilisés .....	21
II.8. Techniques utilisées:	
II .8. 1. Etude thermique ATD/ATG	
II.8. 1.1.La thermogravimétrie	
II.8. 1.2.L'analyse thermique différentielle ATD.....	21
II.8. 3.Etude spectroscopie IR .....	22
Chapitre III : Partie Expérimentale et discussion des résultats	
III. Partie Expérimentale	
III.1. Méthodologie.....	24
III.2. Préparation des mélanges .....	25
III.3.Obtention d'un film polymérique.....	26
III.4.Consignes de sécurité	
III.5.Objectifs	
III.6.But.	
III.7.Mode opératoire .....	26
III.8.Constatations visuelles des compositions après traitement thermique (4 jours à 80°C) .....	28
1. Avant vieillissement thermique	
2. Après vieillissement thermique .....	28

III.9.Discussion des résultats.....	29
III.9.1.Etude spectroscopique avant vieillissement thermique	
III.9.1.1.Spectre infrarouge du PVC	
III.9.1.2 .Spectre infrarouge du PS .....	29
III.9.1.3.Spectre infrarouge d'Alun .....	30
III.9.1.4.Spectre infrarouge de la composition (80%PS et 20%PVC)	
III.9.1.4 .Spectre infrarouge de la composition (75%PS/15%PVC/10%Alun).....	30
III.9.2.Vieillissement thermique sur les films polymériques obtenus.....	31
III.9.2.1. Spectre IR (100%PVC) après vieillissement	
III.9.2.2. Spectre IR de la composition (80%PS/20%PVC) après vieillissement.....	31
III.9.2.3. Spectre IR de la composition (75%PS/15%PVC/10% Alun) après vieillissement .....	32
III.9.3. Les différentes fréquences caractéristiques.....	32
III.9.3.1. Avant vieillissement.....	32
III.9.3.2.Après vieillissement .....	33
III.9.4.Caractéristiques spectroscopiques de la bande d'absorption (C- Cl) pour les différentes compositions par Infrarouge .....	34
III.9.5Les propriétés thermiques .....	35
III.9.5.1.L'analyse thermique (ATD/ATG) des diverses compositions	
III.9.5.2.Les courbes d'analyse thermogravimétrique différentielle du polychlorure de vinyle PVC	
III.9.5.3.Les courbes thermogravimétrique différentielle du PS .....	36
III.9.5.4. Les courbes thermogravimétrique et différentielle de la composition (80%PS/ 20%PVC) sans additif.....	37
III.9.5.5.Les courbes thermogravimétrique différentielle de la composition (75%PS/ %15PVC/10% Alun) avec additif .....	38
III.9.6. Tableaux d'attribution des différentes pertes de masse .....	39
III.9.7. Etude cinétique de la dégradation thermique des diverses compositions .....	40
Conclusion générale .....	
Références bibliographiques.....	
Liste des annexes.....	

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère très présent dans notre vie quotidienne. Il couvre tous les secteurs de l'activité économique. C'est aussi l'un des plus utilisés ces dernières années, avec une consommation mondiale de plus de 20 millions de tonnes ; ceci est dû à l'ensemble de ces propriétés mécaniques et physiques et son aptitude à être modifié [1].

Le PVC pur est un matériau rigide qui résiste relativement bien aux intempéries, à l'eau et aux produits chimiques. Il est électriquement isolant mais assez instable à la chaleur et à la lumière qui entraînent une perte de chlore sous la forme de chlorure d'hydrogène (HCl) [02], pour cela cette résine de PVC n'est jamais utilisée telle quelle, elle est mélangée aux différents additifs avant la transformée. Ces additifs sont également responsables de la grande variété qui existe entre les différents produits en PVC au niveau de leurs propriétés (mécanique, thermique, ..) [03].

Le polystyrène aussi est un polymère de large utilisation dans divers secteurs de notre vie quotidienne, il est connu pour ces faibles propriétés thermiques et son usure sous l'effet d'agents corrosifs, il est connu que des mélanges de polymères acquièrent des propriétés intermédiaires renforçantes et peuvent ainsi acquérir de nouvelles propriétés qui leur ouvrent un large domaine d'application.

L'objectif de ce présent travail s'articule autour de l'étude de l'influence de l'ajout comme minéral à un mélange de polystyrène et polychlorure de vinyle à l'état de films sur les propriétés thermiques de ces derniers.

Ce mémoire comporte trois chapitres :

Le chapitre I est consacré à un aperçu général sur le polychlorure de vinyle et leurs additifs.

Le chapitre II expose les mélanges, les matériaux et les techniques

Le chapitre III est la partie expérimentale du travail qui a été réalisée au niveau du laboratoire pédagogique de chimie, et couvre la discussion et les interprétations des résultats obtenus.

Le mémoire se termine par une conclusion générale sur le travail entrepris, une liste des références bibliographiques et une liste des annexes.

# Chapitre I

## GÉNÉRALITÉ SUR LES POLYMÈRES

## I-Généralités sur Les Polymères

### I.1 Introduction

Le terme plastique est devenu le nom générique des composés organiques Macromoléculaires. Les matériaux polymères sont utilisés pour leurs propriétés mécaniques et leurs Aptitudes à être facilement mis en forme. Ces qualités sont liées à la structure qui se décline à différents niveaux: de l'agencement des différents atomes et groupes d'atomes qui constituent la molécule de polymère (macromolécule) jusqu'à celui du matériau constituant l'objet final.

Le terme générique de matière plastique ne désigne pas un matériau unique. Comme le terme métal ne désigne pas uniquement le fer ou l'aluminium, la matière plastique désigne de manière générique des matériaux qui diffèrent les uns des autres par leurs Structures, leurs modes d'obtention, leurs compositions et leurs propriétés.

Tous les plastiques ont néanmoins une chose en commun : ils sont constitués de grandes Chaînes moléculaires aussi appelées macromolécules. L'unité de base de ces chaînes est Les monomères, ces macromolécules, et donc par extension les matières plastiques, sont également appelés polymères (poly = plusieurs).[4]

### I.2 Définition

la définition d'un polymère est :Produit constitué de molécules caractérisées par un grand nombre de répétitions d'une ou de plusieurs espèces d'atomes ou de groupes d'atomes (motifs constitutionnels) reliés entre eux en quantité suffisante pour conduire à un ensemble de propriétés qui ne varient pratiquement pas avec l'addition ou l'élimination d'un seul ou d'un petit nombre de motifs constitutionnels.[4]

### I.3 Classification des polymères

#### I.3.1. Selon leur origine [02]

On peut les classer en trois catégories

##### I.3.1.1.Les polymères naturels

Sont issus du règne végétal où l'animal, leur importance est considérable. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), le caoutchouc naturel, etc.

### **I.3.1.2. Les polymères artificiels**

Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; l'ester cellulosique (nitrocellulose, acétate de cellulose...)

Ont toujours connu une certaine importance économique.

### **I.3.1.3. Les polymères synthétiques**

Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés par la suite.

## **I.3.2. Selon leur domaine d'application**

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories [05]

### **I.3.2.1 Les polymères de grande diffusion : appelés (polymères de commodité)**

Dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable.

### **I.3.2.2. Les polymères techniques**

Ont des caractéristiques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour de nombreuses applications ; les polyamides, les poly acétals... font partie de cette famille.

### **I.3.2.3 Les polymères spéciaux(ou polymères de fonction)**

Présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc.

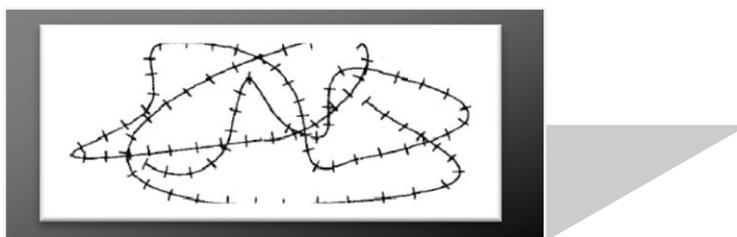
Tous les spécialistes ne donnent pas la même définition à chacune de ces catégories même s'ils s'accordent sur les termes.

### I.3.3. Selon leur structure (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

#### I.3.3.1. les polymères linéaires (ou monodimensionnels)

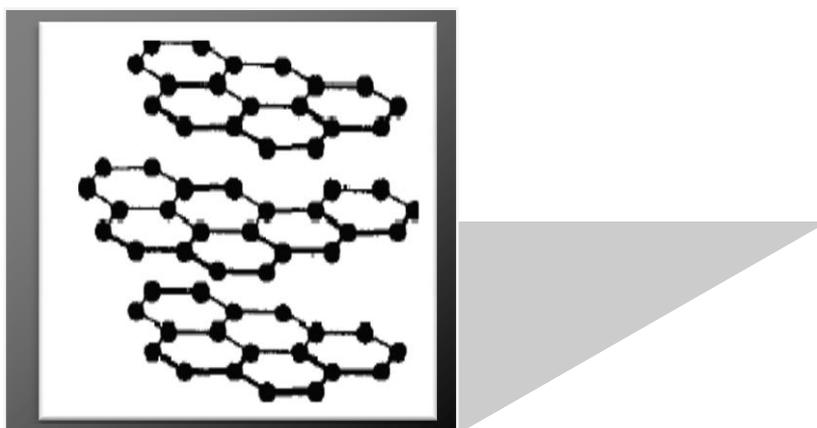
Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure I. 1) chaînes polymères est constitué de longueur variable, propriété désignée par le terme poly molécularité ;



**Figure I.1** : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire

#### I.3.3.2. les polymères bidimensionnels

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...); dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (figure I.2).

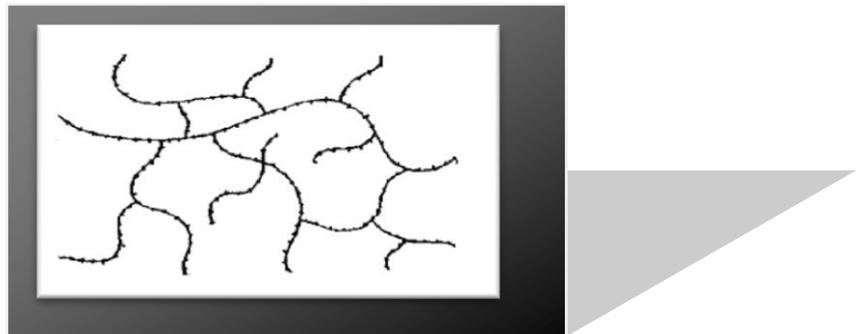


**Figure I.2** : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphite.

### I.3.3.3. les polymères tridimensionnels

Qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnels), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infini puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule.

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté sur la (figure I.3).



**Figure I.3 :** Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel [05].

### I.4. types des polymères [04]

Il existe de nombreuses classifications pour les polymères, en fonction du mode d'obtention, (polyaddition, polycondensation ou polymérisation) ou bien alors en fonction de leurs propriétés (thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères),

. On peut également les différencier par leurs structures : cristallines ou amorphes

Les acronymes permettent une identification aisée puisqu'ils utilisent une séquence de symboles indiquant la structure chimique. Des lettres supplémentaires permettent de qualifier les charges ou les propriétés de base comme la densité, par exemple PE-HD désigne un polyéthylène (PE) haute densité (HD).

Lorsque l'on classe les polymères selon leurs propriétés on distingue 3 grands types de polymères :

### **I.4.1. Les thermoplastiques**

Un polymère thermoplastique possède une structure chimiquement linéaire. Il est composé de chaînes macromoléculaires liées entre elles par des forces de cohésion. Les chaînes peuvent être :

- Linéaires et denses : dans ce cas le polymère sera rigide, comme le PE

HD (polyéthylène haute densité)

- Ramifiées : dans ce cas le polymère sera plus souple comme le PE BD

(Polyéthylène basse densité)

Les thermoplastiques peuvent être fondus à plusieurs reprises et sont capables soit de se dissoudre ou au moins d'être sensibles au gonflement sous l'action de nombreux solvants.

Ils sont rigides à température ambiante, ramollissent avec l'augmentation de

La température puis finalement devient fluide. Les thermoplastiques amorphes sont semblables à du verre par rapport à la structure moléculaire et la transparence. Ils se distinguent des thermoplastiques semi cristallins, qui sont laiteux et opaque. Quand un plastique est transparent comme le verre on peut supposer qu'il s'agit d'un

Thermoplastique amorphe (mais attention il y a des exceptions, comme par exemple le Polyméthylpentène).

Les plastiques thermoplastiques constituent la plus grande proportion de matières utilisées dans le monde.

Exemples de thermoplastiques amorphes

- Acrylonitrile butadiène styrène (ABS)
- Acrylonitrile styrène acrylate (ASA)
- Polycarbonate (PC)
- Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)
- Polystyrène (PS)
- Polychlorure de vinyle (PVC)
- Polystyrène acrylonitrile (SAN)

Exemples de thermoplastiques semi-cristallins

- Polyamide (PA)
- Polyéthylène (PE)
- Polyéther cétone (PEK)
- Polyester thermoplastique (PET)

### **I.4.2. Les thermodurcissables**

Les plastiques thermodurcissables sont transformés sous l'impact conjugué de la Température, la pression et les produits chimiques. Les macromolécules réticulent Pendant la cuisson. Cet état de la matière est irréversible, et donc les thermodurcissables ne peuvent être fondus de nouveau après leur réticulation. Ils restent solides et rigides presque jusqu'à la température de décomposition. Cette famille comprend différents matériaux comme les compounds qui durcissent, les résines liquides ou de coulée et les semi-produits. Ils sont indissolubles et ne fusionnent pas. De ce fait, la tenue à la chaleur et la résistance aux attaques chimiques.

#### **I.4.2.1. Définitions**

- poudres pré-réticulées avec ou sans charge et/ou renforts qui prennent forme sous l'action de la chaleur et de la pression.

.Exemples de thermodurcissables

- Résine urée-formol (UF)
- Polyester insaturé en poudre (UP)

### **I.4.3. Les élastomères**

Elastomères est le terme générique désignant des polymères à hauts poids moléculaires et dotés de propriétés élastiques. Ils peuvent être d'origine naturelle (caoutchouc) ou synthétique. Ils peuvent subir une élongation qui peut atteindre plusieurs fois leur longueur initiale puis reprendre leur forme originelle.

Exemples d'élastomères :

- Styrène butadiène styrène (SBS)
- Styrène éthylène butylène styrène (SEBS)
- Caoutchouc éthylène propylène ter polymère (EPDM)

### **I.5. Principaux adjuvants [6].**

Malgré la grande variété des polymères, pour satisfaire les exigences de l'utilisation plusieurs additifs peuvent entrer dans la composition d'un polymère entraînant des variations importantes de leurs propriétés :

**I.5.1. Plastifiants** : molécules à bas poids moléculaire, diminuent la force de liaison entre les chaînes, améliorent la souplesse d'un polymère rigide.

**I.5.2. Lubrifiants** : facilitent les qualités de frottement, Ex. : poudre de téflon et talc

**I.5.3. Stabilisants** : ralentissent la dégradation des polymères pendant la mise en œuvre ou l'utilisation en améliorant la résistance aux effets de chaleur, radiation et oxydation

**I.5.4. Ignifugeants** : lors de combustion les polymères libèrent des gazes toxiques, les ignifugeants rendent plus difficile l'amorçage ou la propagation de la combustion

**I.5.5. Fillers** : ajout de 5 à 60 % de filler permet de renforcer les propriétés mécaniques telles que la dureté, la résistance et la résistance à l'abrasion, diminuent le prix. Ex. noire de carbone ou carbonate de calcium

**I.5.6. Renforts**: pour des applications structurelles [6].

## **I.6. Propriétés des polymères**

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques. Leur module d'élasticité est en général inférieur de deux ordres de grandeur à celui des métaux.1

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur. Hormis les paramètres spécifiques ou matériaux (masse molaire, taux de ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation,.....), et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées).

### **I.6. 1. Propriétés physiques des polymères**

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

La masse volumique : La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion. En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques.

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [7].

## I.6.2. Propriétés thermiques

### I.6.2.1. La température

La température de transition vitreuse "**T<sub>g</sub>**" et la température de fusion "**T<sub>f</sub>**" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères. La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement.

Les zones cristallines ne fondent que bien au-delà de la température de transition vitreuse.

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante: [8]

**Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.**

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température [8].

## I.7.Applications des polymères [04]

Les applications des polymères selon European Plastics Demand by Resin (2009)•Emballage 34%•Bâtiment et Construction 23%•Électricité et Électronique 9%  
•Automobile 8%•Sport et Loisirs 3%•L'agriculture 2%•Autres 21%

Ces six marchés représentent environ 80% des plastiques utilisés en Europe. Les 20% Restants sont dans de nombreux autres marchés, même si leur poids économique est Faible ils sont des opportunités à forte valeur ajoutée potentielle comme le marché de la santé, comprenant notamment le boom du secteur biomédical.

Selon EuPC, cinq familles de plastiques représentent 75% de tous les plastiques utilisés en Europe :

•PE (LDPE - PEHD) •PP•PVC•PS - polystyrène expansé •PET

### I.7.1 Emballage

L'emballage est le plus grand marché pour les matières plastiques. Les emballages Plastiques sont essentiels pour la santé humaine et la nutrition.

Ce marché a de nombreux segments : de l'emballage de base pour des hamburgers au Techniques innovantes de protection pour les produits médicaux. des technologies

Novatrices dans tous les segments de ce marché sont aujourd'hui utilisées, contribuant à améliorer notre vie quotidienne.

Les facteurs clés de ce segment de marché sont les questions environnementales.

Ce secteur est fortement impacté par les développements des biomatériaux et de la Législation. Les nouveaux matériaux dégradables ou "compo stables" sont soumis à Discussion et débats.

Les principales matières plastiques utilisées dans ce marché sont : PE, PP, PVC, PS et PET.

### **I.7.2 la construction**

Bâtiment et construction sont le deuxième secteur le plus important, avec un volume de 23% de tous les plastiques en Europe. Les plastiques sont adaptés à ce secteur en raison de leurs propriétés : isolation, production de masse, recyclabilité.

Selon EuPC, les principales applications sont les suivantes:

•Pipes• Isolation• Revêtement mural et de sol• les châssis de fenêtre

Saviez-vous que les cadres de fenêtres en plastique représentent plus de 50% des Systèmes de fenêtres en Europe

Pour ce secteur, le PVC est l'un des principaux matériaux. la plupart des applications PVC ont de longues durées de vie dans le bâtiment et les marchés de la construction.

Face à des enjeux environnementaux, le PVC joue un rôle crucial.

### **I.7.3 Electrique et Electronique**

L'utilisation de plastiques dans le secteur électrique est énorme, dans toutes les Applications de la vie quotidienne comme dans l'ingénierie un. Pour ce marché, les Plastiques apportent la sécurité et permettent la production de masse.

Le secteur électronique est soumis à la miniaturisation et la complexité.

Les polymères «classiques» comme les PE, PP, PVC, PS, ABS et PC, les mélanges sont utilisés. Mais de nouveaux matériaux aux propriétés nouvelles sont développés afin de répondre à la demande, comme les polymères conducteurs (poly anilines) et les polymères à cristaux liquides utilisés pour des applications en micro-moulage par injection.

### **I.7.4 Automobile**

Il Ya de nombreux plastiques utilisés pour les pièces automobiles (13 polymères différents), mais les trois principales familles sont : le PP (32%), le polyuréthane (17%) et le PVC (16%).

### **I.7.5 Loisir et Sport**

L'utilisation du plastique dans le marché des loisirs et du sport a amélioré, depuis de nombreuses décennies, les performances athlétiques.

De nombreuses propriétés des plastiques correspondent parfaitement au besoin de performances de ce secteur, le premier de ces besoins étant la légèreté.

Ce secteur utilise de nombreux plastiques techniques ou très techniques ainsi que des composites (fibres de verre ou de carbone).

### **I.7.6 Agriculture**

Le secteur agricole utilise principalement des thermoplastiques standards tels que le PE et le PVC. Le principal mode de transformation est l'extrusion, mais depuis plusieurs décennies ce secteur utilise des technologies innovantes contribuant à une amélioration des rendements et de qualité.

## **I.8.CONCLUSION**

Les progrès technologiques et scientifiques permettent de mieux comprendre le comportement, les relations entre la structure et les propriétés des matières plastiques. Les organisations nationales et internationales établissent des normes pour répondre aux clients, de plus en plus conscients des questions de sécurité, de santé et d'environnement. Les fabricants doivent répondre aux spécifications afin de développer des produits pour de nouveaux marchés et fournir des informations aux consommateurs [04].

Les polymères représentent une branche de la chimie à part entière car avec des molécules dont la chimie est proche (les dérivés vinyliques avec la double liaison C=C), on obtient des polymères avec des propriétés physico-chimiques très différentes. Les uns sont des thermoplastiques solubles ou non dans l'eau, les autres des thermodurs insolubles et infusibles.

C'est la connaissance des mécanismes de « prise » et de la chimie des polymères des matériaux polymères, d'une façon simple et schématique, qui permet aux praticiens de discuter avec les fabricants et de choisir au mieux le matériau adapté à chaque cas tout en connaissant leurs limites et les précautions à prendre pour optimiser le résultat [09].

# Chapitre II

LES MÉLANGES,

MATÉRIAUX

ET TECHNIQUES

## II. Mélange des polymères

### II.1. Introduction

La règle presque générale concernant les macromolécules de nature chimique différente est la non-miscibilité. L'incompatibilité des polymères entre eux provoque des séparations de phases qui sont la principale cause des propriétés médiocres des mélanges de polymères.

Les mélanges incompatibles ont, au mieux, des propriétés intermédiaires à celles de leurs constituants, mais elles peuvent également être très différentes. Pour étudier la miscibilité de différents polymères, les auteurs se réfèrent à certaines propriétés caractéristiques de la compatibilité des constituants et de la qualité du mélange.

### II.2. Définition

Le mélange de deux ou de plusieurs polymères représente peut être la manière la plus facile à les modifier (du moins à l'échelle du laboratoire) de manière à obtenir un résultat voulu, en jouant sur la symbiose des propriétés des différents composants.

Les mélanges de polymères ou blendes (en anglais), sont parfois appelés alliages. Cependant, ce dernier terme se réfère plutôt aux polymères compatibles, c'est à dire à ceux qui sont capables de former un mélange plus ou moins intime au niveau moléculaire (l'acceptation exacte de « Compatible » dépend du contexte).

Les polymères sont rarement miscibles mais sont souvent associés pour conférer des propriétés spécifiques (tenue mécanique...) [10,11], aux pièces qu'ils vont former.

Par exemple :

- **les boucliers « polypropylène (PP) »** sont en fait des mélanges copolymère PP-PE + Élastomère (EPDM) + talc.
- **le PP associé à de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM)** est utilisé dans les tableaux de bords.
- Les mélanges polychlorure de vinyle (PVC)/ABS(Acrylonitriles Butadiène Styrene) sont utilisés dans les peaux de planches de bord.

### II.3. les différentes méthodes de comptabilisation

Pour parvenir à une bonne comptabilisation, il faudrait être en mesure d'améliorer l'adhésion entre les phases ainsi que diminuer la taille des nodules. Deux méthodes sont envisageables :

1. compatibilisation par création de liaisons physiques
2. compatibilisation par création de liaisons chimiques

### II.3.1.compatibilisation par création des liaisons chimiques

Le principe consiste en l'introduction dans le mélange d'un troisième composant polymère qui va venir se placer à l'interface des deux phases en créant des liaisons chimiques entre les Polymères immiscibles.

Une partie de ce polymère sera attirée par une des deux phases avec laquelle il va s'enchevêtrer et va créer des liaisons covalentes par réaction chimique avec l'autre phase comme indiqué sur le schéma ci-après

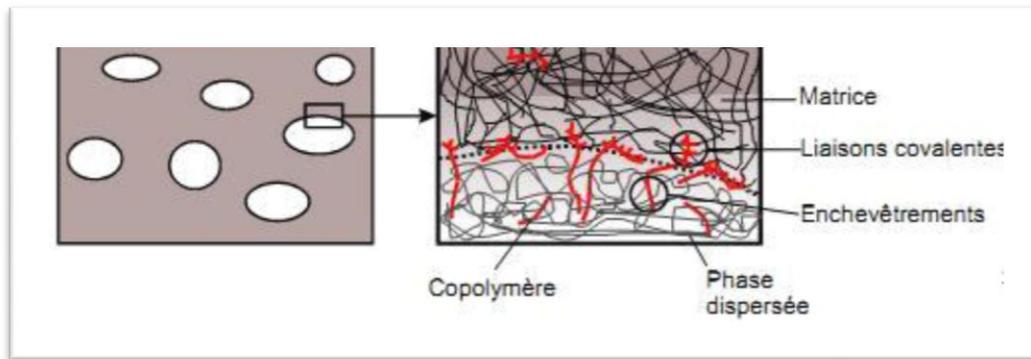


Figure II.1 : compatibilisation par création de liaisons chimiques

### II.3.2.compatibilisation par création des liaisons physiques

Cette technique consiste à générer in situ ou à introduire dans un mélange de polymères immiscibles un troisième composant, par exemple un copolymère à bloc ou polymère greffé constitué des polymères à mélanger ou de chaînes de polymères miscibles avec les polymères à mélanger, qui viendrait se placer à l'interface comme représenté sur le schéma ci-après :

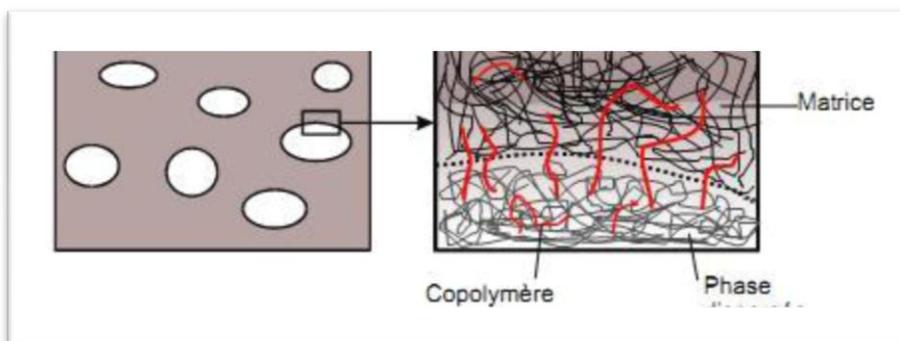


Figure II.2: compatibilisation par création de liaisons physiques

## II.4. Caractéristiques physico-chimiques des mélanges des polymères

### II.4.1. mélanges miscibles

#### II.4.1.1. calcul de la température de transition vitreuse Tg

Si on a un mélange miscible, celui-ci sera caractérisé par une seule température de transition vitreuse Tg. La transition vitreuse d'un mélange miscible de polymère peut être déterminée par une loi de mélange simple:

$$1/T_g = X_A/T_{gA} + X_B/T_{gB} \quad X_A, X_B : \text{fractions massiques des constituants}$$

### II.4.2. mélanges non miscibles

#### II.4.2.1. température de transition vitreuse et de fusion

Si les températures de transition vitreuse et de fusion sont suffisamment éloignées, on distingue respectivement deux températures de transition vitreuse et deux températures de fusion.

### II.4.3. phénomènes interraciaux dans les mélanges hétérogènes

La nature de l'interface dans les polymères immiscibles (compatibilité et adhésion entre les phases) est un paramètre très important qui joue sur: [12,13]

- les propriétés mécaniques.
- les propriétés d'écoulement.
- l'obtention des mélanges.

## II.5. Mélanges (PS+PVC)

Bien que les mélanges (PS+PVC) ne soient pas miscibles, de nombreuses études permettent de prédire avec plus ou moins de justesse leur comportement, tant au niveau de la Morphologie, que de l'adhésion entre les phases. Ainsi, en jouant sur les caractéristiques des Polymères et les conditions de mise en œuvre, il est possible d'obtenir différents matériaux faciles à caractériser par des mesures simples de propriétés mécaniques ou thermiques. Cependant, les propriétés finales dépendent majoritairement des propriétés des constituants de Base des mélanges.

## II.6. Propriétés des mélanges

### II.6.1. Viscosité

Une des caractéristiques des mélanges de polymères est sa viscosité.

Dans le cas d'un mélange parfaitement miscible, la viscosité suit une loi logarithmique.

Équation (8)  $\log h = f_1 \log h_1 + f_2 \log h_2$

Avec  $f_i$  fraction volumique du polymère  $i$

$h_i$ /viscosité du polymère  $i$

Dans le cas d'une miscibilité imparfaite, la viscosité du mélange s'écarte de la valeur prédite

Par l'équation selon deux cas :

- Déviation positive : la viscosité du mélange est supérieure à celle décrite par la loi

Précédente. C'est le cas des macromolécules qui ne subissent pas d'interactions

Répulsives et de celles qui sont capables d'établir des interactions attractives, type

Liaisons hydrogène ou interactions électrostatiques. C'est le cas des mélanges

Compatibilisés.

- Déviation négative : la viscosité du mélange est inférieure à celle prévue par la loi

Logarithmique. Elle traduit un manque d'interaction entre les phases et la présence de

Glissement entre les domaines. Elle caractérise les mélanges particulièrement

Incompatibles.

### II.6.2. Transition de phase

Les transitions de phase telles que la fusion ou la transition vitreuse sont également de

Critères de compatibilité.

Dans le cas de polymères partiellement cristallins, l'abaissement du point de fusion est

caractéristique d'une compatibilité partielle. La phase amorphe agit alors comme un plastifiant et

facilite la fusion des zones cristallines. Cependant, la cristallisation peut également être

influencée par des modifications morphologiques. Ce critère n'est donc pas suffisant pour

caractériser la compatibilité.

Les transitions vitreuses sont également caractéristiques des interactions qui peuvent exister entre

les différentes macromolécules. Les mélanges complètement incompatibles possèdent deux

transitions bien distinctes, très proches de celles des polymères purs. A l'inverse, les systèmes

parfaitement homogènes présentent une unique transition à une température bien différente de

celles des constituants qui la composent. Entre ces deux extrêmes, une transition large, située entre celles des constituants du mélange est caractéristique d'une miscibilité Partielle.

La transition vitreuse d'un mélange miscible de polymère peut être déterminée par une loi de mélange simple: Équation (9)  $1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2}$

### II .6. 3. Les charges minérales et vieillissement des polymères [4]

Elles sont utilisées à la fois comme diluants bon marché et charges fonctionnelles. Les Caractéristiques qui déterminent les propriétés qu'une charge va conférer à un composite Sont la forme de la particule, sa taille, sa surface et la compatibilité de la particule avec La matrice. Les charges les plus connues dans le secteur des polymères sont le talc, le Carbonate de calcium, le noir de carbone.

#### II.3. 6.1. Identification des charges minérales

Un minéral est défini comme une combinaison de constituants inorganiques comme On en trouve dans la croûte terrestre, avec un ensemble caractéristique de compositions Chimiques, de formes cristallines (de hautement cristallin à amorphe), et de propriétés Physico-chimiques [4].

Les minéraux sont exempts d'enregistrement, s'ils ne sont pas chimiquement modifiés. L'identification de beaucoup de minéraux doit être basée sur leur composition chimique Et leur structure interne. Les informations analytiques requises sont :

- La composition élémentaire : Vue d'ensemble complète de la composition du Minéral et des proportions dans le spectre de fluorescence rayons X du minéral.
- Les données du spectre (diffraction rayons X (XRD) ou IR) pour l'identification De la structure cristallographique.
- Les propriétés physico-chimiques : dureté, capacité de gonflement, forme, Densité, superficie de la surface.

### II. 6.3.2.Principes vieillissement des polymères

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication. Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie.

Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique, etc.) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu,...).

Les différents mécanismes responsables du vieillissement des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : physique ou chimique.

#### II. 6.3.2.1 .Vieillissement physique

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface.

#### II. 6.3.2.2.Vieillissement chimique

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage.

Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent.

- **Le vieillissement thermochimique** qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermo oxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse.

Les tests réalisés par l'appareil définis dans la **Figure suivante**:



**Figure II.3: un four à convection électrique**

## **II .7.Méthode en solution: Matériaux et Techniques**

Elle s'effectue en présence d'un solvant à la fois du polymère 1 et du polymère2,

En obtient un meilleur contrôle de la température par une meilleure agitation

Les inconvénients proviennent du cout du solvant, de la limitation des masses moléculaires et des difficultés de séchage du polymère.

### **II.7. 1. Matériaux utilisés**

#### **II.7. 1.1. Résine de polychlorure de vinyle « PVC »**

La résine PVC.S (suspension).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.

#### **Polychlorure de vinyle (PVC): $-(CH_2-CHCl)_n-$**

Dur, inflammable, résistant à l'attaque des acides et des bases ; se ramollit à 80°C. A T élevée (200°C), le PVC prend une fluidité trop basse pour l'injection ; on lui adjoint des plastifiants ; selon leur quantité, on peut obtenir des produits rigides, semi-rigides, flexibles ou élastiques.

### Caractéristiques de PVC résine

Caractéristiques	Valeurs
Aspect	Poudre blanche
Valeur K	67 – 72
Degree de polymerization	1250 – 1450
Densitéapparente sans tassage	0.43 – 0.50
Densité apparente après tassage	0.53 – 0.63
Ecoulement libre	≥10g/s
Teneur en humidité	≤0.3%
Cendressulfates	≤0.1%
Refus au criblage par méthode humide	≤ 0.01%
Tamis 315microns	≤ 0.1%
Tamis 250microns	≥ 90%
Tamis 63microns	

Tableau (II. 1) : Quelques caractéristiques de la résine « PVC ».

#### II.7. 1.2.Solvants

Le THF est généralement un bon solvant pour une très large gamme de polymères et a été reconnu comme un solvant standard

#### II.7. 1.3.Additifs utilisés

Les additifs utilisés sont **L'alun**

Sous forme d'une poudre blanche avec la structure suivante :  $Al_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$



- Soluble dans le cyclohexanone
- Insoluble dans l'huile

**Figure II.4:** poudre d'Alun

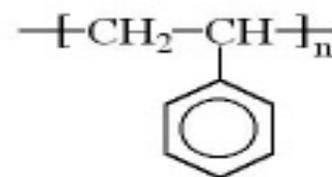
**II.7. 1.4. Propriétés d'Alun poudre**

Caractéristiques	Propriétés
Formule	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O
Masse molaire	342 ,151
Densité	2,67 g/cm <sup>3</sup> .
Nom IUPAC	Aluminium sulfate.

**II.7. 1.5-LE polystyrène**

Le polystyrène est un polymère thermoplastique linéaire à squelette aliphatique obtenu par

Polymérisation du motif styrène avec la structure suivante:



**Marque commerciale : PS granulée impact 6541**

**II.7. 1.6. Caractéristiques de PS**

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/ K Mol
Température de transition vitreuse	373 K
Capacité thermique : T=100K	0.04737 KJ/K Mol
Conductivité thermique (Amorphe, T= 473)	0.13 J/s m K
Coefficient de diffusion D0 Solvant T (K) M.W (Kg/Mol) Acétone 293 1.200-2.450 Benzène 298 1.32-3.9 Cyclohexane 303 90 Toluène 293 140-2.850	1.18-0.80 27.9-17.2 4.0 4.30-0.74
Paramètre d'interaction Solvant T (K) M.W (Kg/Mol) Acétone 298 0.6- 1 Cyclohexane 307 0-0.8 Toluène 298 1-0.2	0.81-1.1 0. 0.50-0.93 0.16-0.37
Paramètre de solubilité	15.6-21.1 (M Pa) 1/2
Propriétés optiques	transparent

**Tableau (II.2) : Caractéristiques de PS**

Se prête facilement au moulage et à l'extrusion, objets domestiques et éléments électriques.

Il est aussi utilisé pour les peintures. En réchauffant les granulés de polystyrènes contenant un agent gonflant, on obtient un matériau expansé, utilisé pour les isolations thermiques.

### II.7. 1.7. Propriétés des Matériaux utilisés

Caractéristiques	PVC	PS	Alun
Masse molaire (g/mol)	62	105	360.18
Masse (g) pour 0.01(mol/l)	0.62	1.05	3.6018
Solubilité dans cyclohexanone	Complète	Complète	Complète

Tableau (II. 3). Propriétés des Matériaux utilisés

## II.8. Techniques utilisées

### II .8. 1. Etude thermique ATD/ATG [14]

#### II.8. 1.1.La thermogravimétrie

Est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...).

1. L'échantillon est pesé et la ligne de base est établie
2. L'échantillon est soumis à la montée en température
3. à différentes températures, des réactions chimiques peuvent libérer des espèces gazeuses ou former des oxydes entraînant une variation de masse de l'échantillon.
4. Ce changement de masse est enregistré en fonction de la température.

#### II.8. 1.2.L'analyse thermique différentielleATD

Un grand nombre de transitions (fusion, cristallisation, transition vitreuse...)

Ne s'accompagnent pas d'une variation de masse.

Ces transitions qui ne sont pas détectée par l'analyse thermogravimétrique le sont par les analyses thermique et enthalpique différentielles.

**L'analyse thermique différentielle:** est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère

contrôlée. Avec la méthode DTA, toute transformation est détectable pour toutes les catégories de matériaux.

1. L'échantillon et la référence sont soumis à la montée en température
2. Quand l'échantillon subit un changement de phase, sa réponse en température va varier par rapport à la référence
3. Le thermocouple va mesurer cette variation. Celle-ci va être enregistrée  $DT=TSTR= f(T)$
4. Le type de réaction (exo ou endothermique) va produire un pic.

Les tests réalisés par l'appareil définis dans la **Figure suivante**



**Figure II.5:** Appareil Couplage ATD/.ATG

### II.8. 3. Etude spectroscopie IR [4]

La spectroscopie infrarouge est une technique simple et fiable utilisée aussi bien en chimie organique qu'inorganique, en recherche et dans l'industrie. Cette technique exploite le fait que les molécules absorbent des fréquences spécifiques caractéristiques de leur structure. Les absorptions correspondent aux fréquences de résonance, à savoir les fréquences telles que le rayonnement absorbé correspond à la fréquence de la liaison ou du groupe en vibration. La partie infrarouge du spectre électromagnétique est généralement divisée en trois régions : l'infrarouge proche, moyen et lointain, cette appellation se rapportant au spectre visible. L'infrarouge proche à plus haute énergie, de  $14000$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ , peut exciter des vibrations harmoniques. L'infrarouge moyen de  $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ , peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et les structures associées rotations-vibrations. L'infrarouge lointain, ( $400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ ), proche de la région des micro-ondes, est à basse énergie et peut être utilisé pour de la spectroscopie rotationnelle.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est enregistré en faisant passer le rayon infrarouge à travers l'échantillon. L'examen de la lumière transmise révèle la quantité d'énergie absorbée dans chaque longueur d'onde. Cela peut être fait avec un rayon monochromatique, dont la longueur d'onde change avec le temps, ou en utilisant un instrument à transformée de Fourier pour mesurer toutes les longueurs d'onde en même temps. De là, on obtient un spectre de transmission ou d'absorption, montrant les longueurs d'ondes absorbées par l'échantillon. L'analyse de ces caractéristiques d'absorption révèle des détails sur la structure moléculaire de quand la fréquence de l'IR est la même que la fréquence de vibration d'une liaison, il y a absorption des échantillons présentant peu de liaisons et de hauts niveaux de pureté, donnent des spectres simples.

Des structures moléculaires plus complexes donnent des spectres plus complexes.

Les tests réalisés par l'appareil définis dans la **Figure suivante** :



**Figure II.6:**appareil infrarouge

# Chapitre III

PARTIE EXPÉRIMENTALE

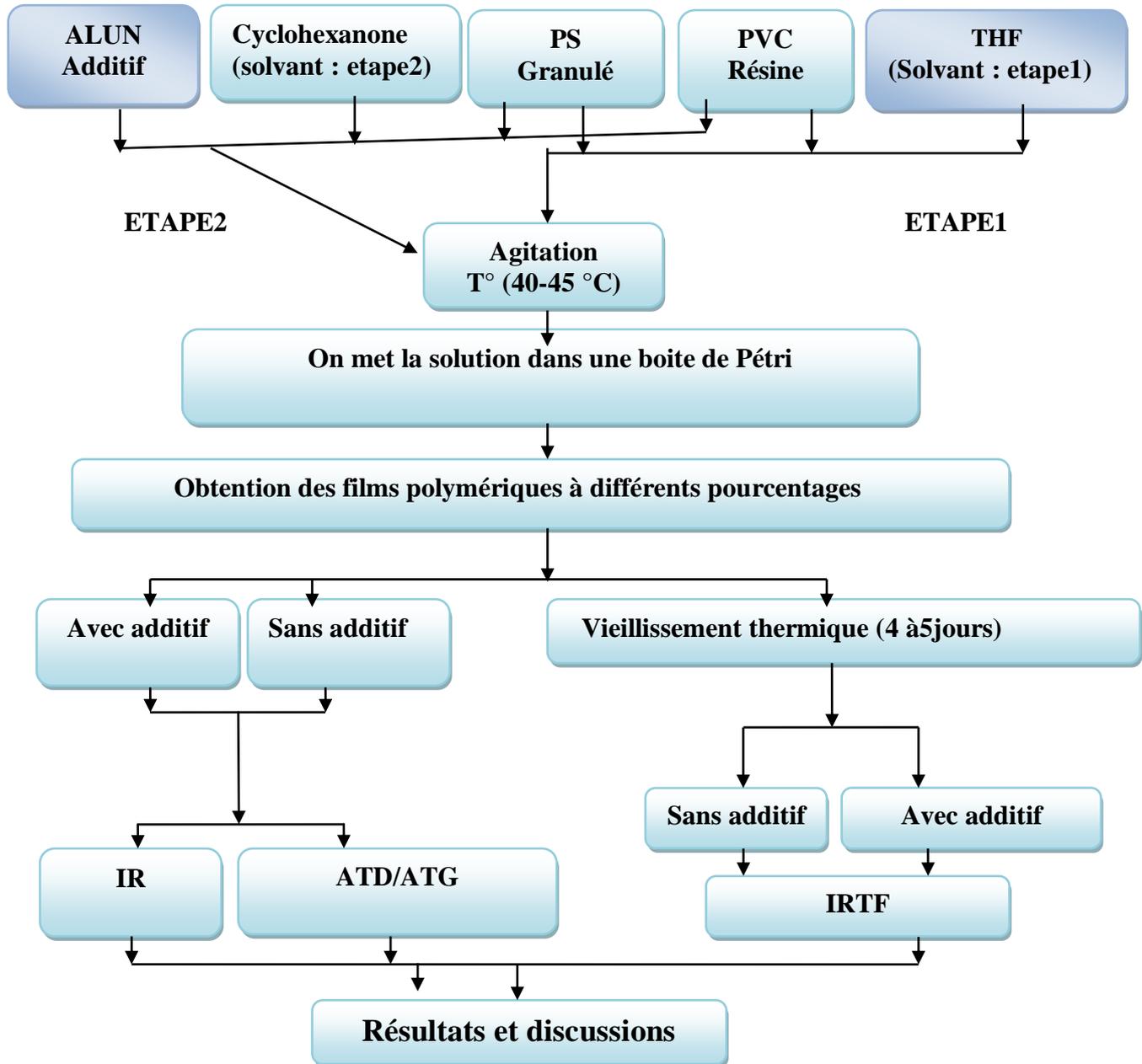
ET DISCUSSION DES

RÉSULTATS

**III. Partie Expérimentale**

**III.1. Méthodologie**

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



**Figure (III. 1) :** Organigramme de la partie expérimentale

**III.2. Préparation des mélanges**

Les calculs effectués pour la préparation de nos échantillons sont les suivants :

**M (g/mol )Mps=105(g/mol )Mpvc=62(g/mol )Malun=360.18(g/mol )**

➤ Pour PS (0.01mol) 100% → 1.05g  
 90% x(g) avec  $x = (1.05 \cdot 90) / 100 = 0.945$  → 945g  
 ➤ Pour PVC (0.01mol) 100% → 0.62g  
 90% → x(g)  
 ➤ Pour ALUN (0.01mol) 100% → 1.05g  
 90% → x(g)

Les différentes compositions choisies pour la préparation des échantillons sont données dans le tableau suivant :

Mélange (PS+ PVC)	% PS	PS(g)	% PVC	PVC(g)
(A) 100/0	<b>100%</b>	<b>1.05</b>	<b>0%</b>	<b>0</b>
90/10	90%	0.945	10%	0.062
(B) 80/20	<b>80%</b>	<b>0.84</b>	<b>20%</b>	<b>0.124</b>
70/30	70%	0.735	30%	0.186
50/50	50%	0.525	50%	0.31
40/60	40%	0.42	60%	0.372
30/70	30%	0.315	70%	0.434
20/80	20%	0.21	80%	0.496g
10/90	10%	0.105	90%	0.558
0/100	0%	0	100%	0.62

**Tableau(III.1) :** Les différentes formulations utilisées. (Sans additif)

Mélange (PVC+PS+Alun)	% PS	PS(g)	%PVC	PVC(g)	%Alun	Alun(g)
(A )90/0/10	90%	0.945	0%	0	10%	0.360
(B) 75/15/10	75%	0.7875	15%	0.093	10%	0.360

**Tableau(III.2) :** Les différentes formulations utilisées. (Avec additif)

### **III.3.Obtention d'un film polymérique**

Il existe différentes méthodes de fabrication des films polymériques.

Les synthèses mises en œuvre ci-après illustrent des mélanges par addition d'une charge minérale (l'alun).

### **III.4.Consignes de sécurité**

Les manipulations ont été choisies pour pouvoir être réalisées sous hotte à condition que certaines solutions aient été préparées préalablement sous hotte.

Il est vivement recommandé de manipuler les polymères synthétisés avec des gants lorsqu'on utilise des réactifs nocifs ou toxiques.

### **III.5.Objectifs**

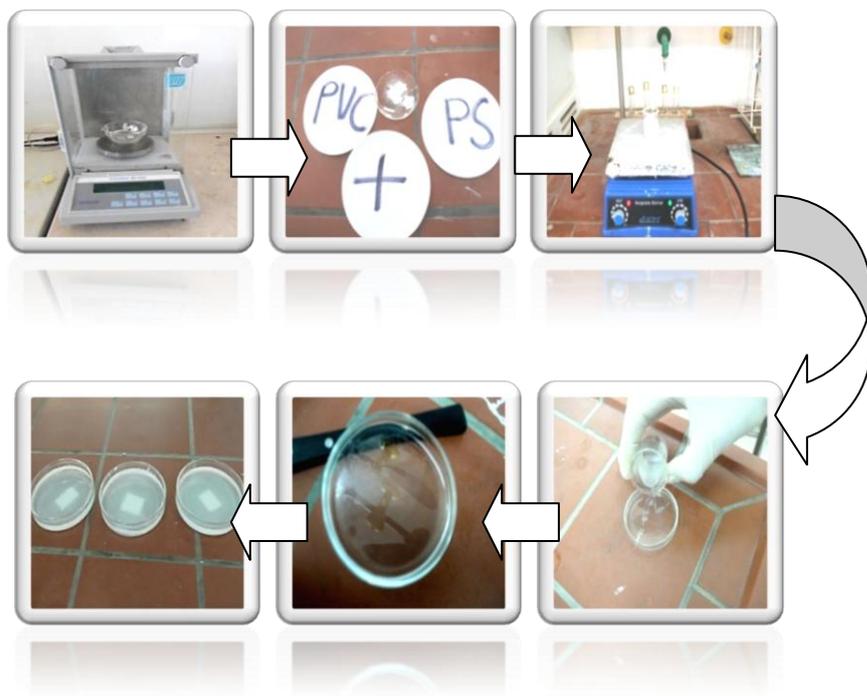
- Mettre en œuvre une synthèse rapide et facile d'un film plastique par addition d'une charge minérale par méthode en solution.
- Obtention d'un film plastique.

### **III.6.But**

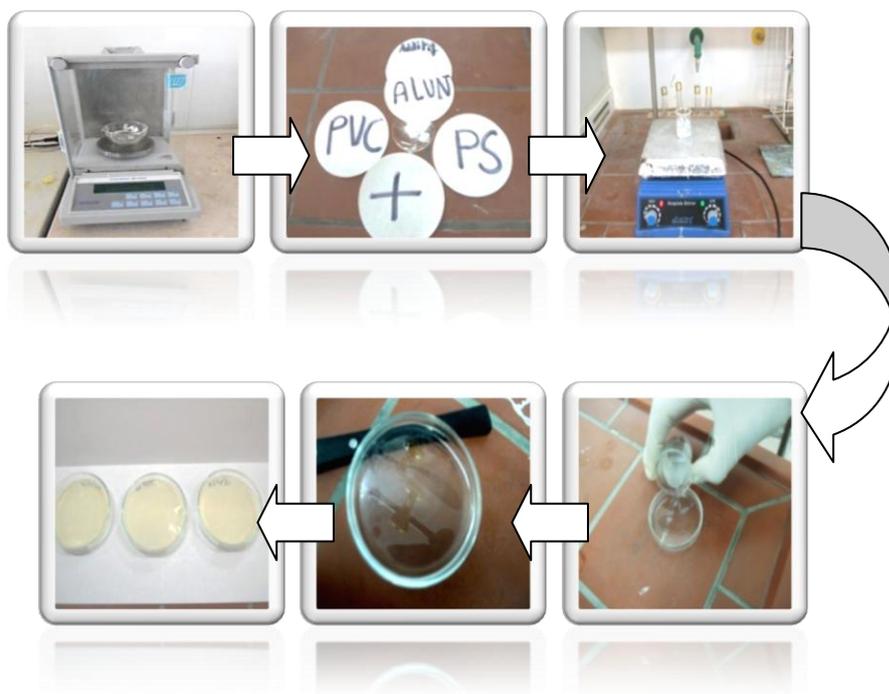
- L'addition d'une charge minérale par méthode en solution. permet d'obtenir un polymère aux propriétés différentes.
- L'expérience proposée ci-dessous a pour but de mettre en évidence ces modifications.

### **III.7.Mode opératoire**

- Dans un bécher, on place un barreau magnétique aimanté, comme un (agitateur magnétique chauffant), %PS en g, %PVC en g et 15 ml de THF.
- On chauffe à 40-45 °C, jusqu'à obtention d'un mélange homogène.
- On place le mélange homogène au fond d'une boîte de Pétri et on étale dessus à l'aide d'une spatule par exemple, un peu du milieu réactionnel.
- On sèche à l'étuve à 60°C pendant une trentaine de minutes. On obtient alors un film plastifié.
- On répète la même opération avec l'addition d'un % d'alun en g et le mélange sera %PS en g, %PVC en g, et 15ml de cyclohexanone. Avec utilisation d'un pourcentage d'alun, il est nécessaire de chauffer le mélange pour dissoudre le film à préparer sous hotte ventilée avec des gants.
- On obtient un film plastifié.



**Etape-1-Sans additif, Solvant(LeTHF)**



**Etape-2-Avec l'additif, Solvant (cyclohexanone)**

**Figure (III. 2) : Mode opératoire et matériel utilisé**

**III.8. Constatations visuelles des compositions après traitement thermique (4 jours à 80°C)**

**1. Avant vieillissement thermique**



**2. Après vieillissement thermique**



**Figure (III. 3) :**Constatations visuelles des compositions après traitement thermique (4 jours à 80°C)

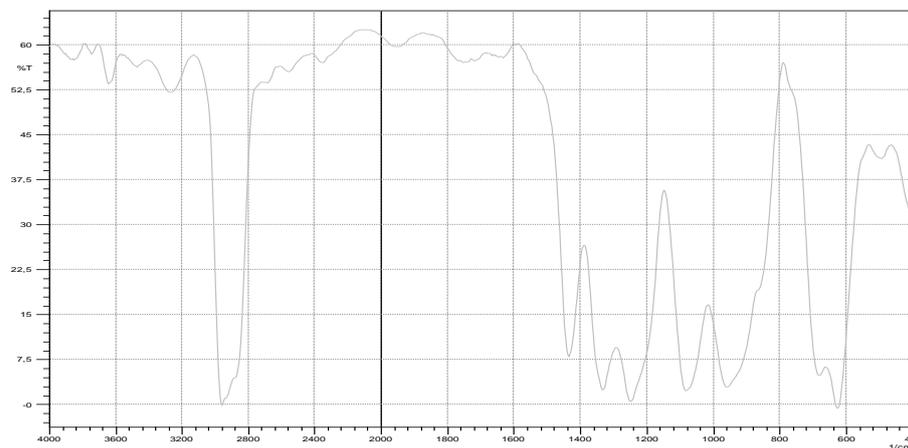
La constatation visuelle des films préparés à partir des mélanges de polymères après traitement thermique (80°C pendant quatre jours) montre une coloration du marron claire au foncé indiquant ainsi une dégradation du PVC et une partielle oxydation. A noter que pour la composition renfermant l'alun, les films correspondants acquièrent une couleur jaune pale.

### **III.9.Discussion des résultats**

#### **III.9.1.Etude spectroscopique avant vieillissement thermique :**

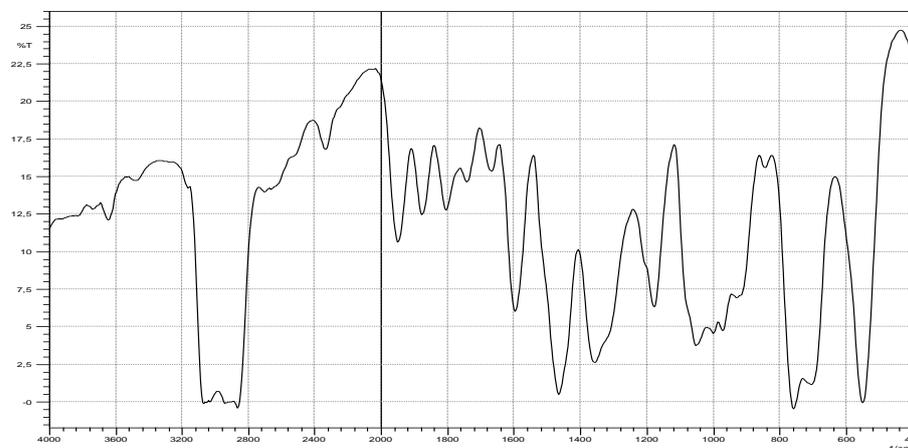
Dans un but de caractériser la structure des polymères et celle de formulations préparées, on se propose de tirer le spectre infrarouge des films plastique formé.

##### **III.9.1.1.Spectre infrarouge du PVC**



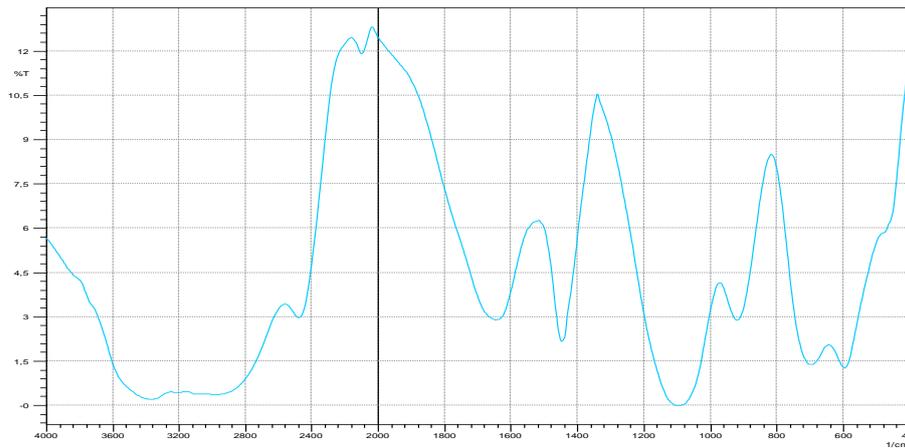
**Figure (III. 4) :** Spectre infrarouge du PVC.

##### **III.9.1.2 .Spectre infrarouge du PS**



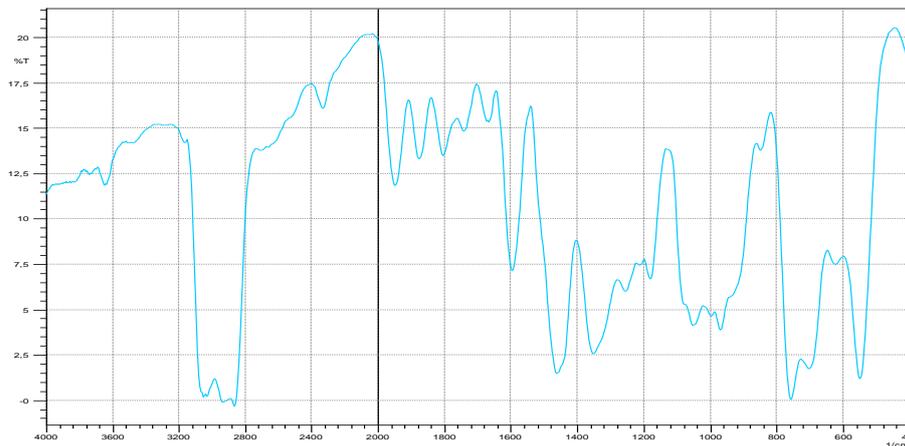
**Figure (III. 5) :** Spectre infrarouge du PS.

**III.9.1.3.Spectre infrarouge d'Alun**



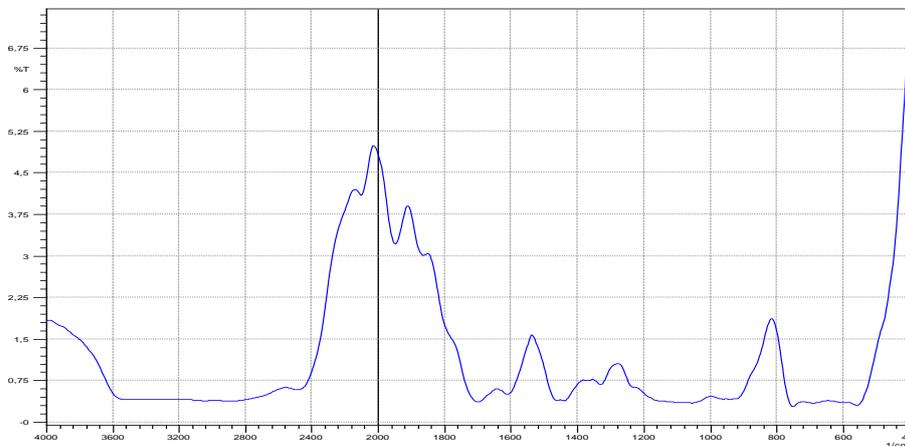
**Figure (III.6) :** Spectre infrarouge d'alun

**III.9.1.4.Spectre infrarouge de la composition (80%PS et 20%PVC)**



**Figure (III. 7) :** Spectre infrarouge de la composition(80 %PS et 20%PVC).

**III.9.1.4 .Spectre infrarouge de la composition (75%PS/15%PVC/10%Alun)**



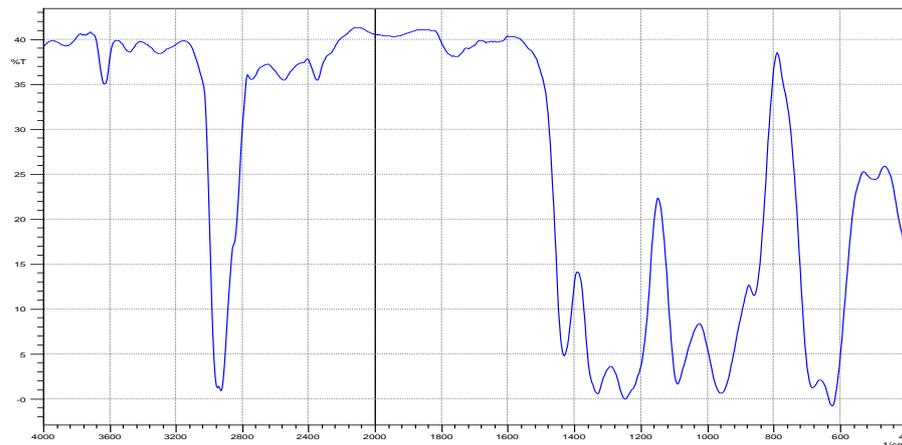
**Figure (III. 8) :** Spectre infrarouge de la composition (75%PS/15%PVC/10% Alun).

### **III.9.2. Vieillessement thermique sur les films polymériques obtenus**

Le traitement par vieillissement thermique accéléré a été effectué dans un four à convection électrique Les films ont été placés dans le four pour une durée programmée dans une position suspendue et avec une distance d'au moins 4 cm les uns par rapport aux autres et par rapport aux parois du four. Latempérature du programme de vieillissement est de 80°C.

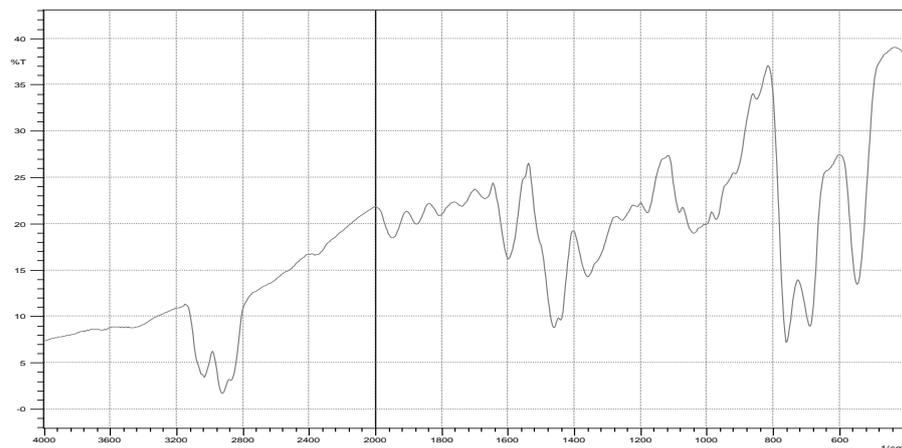
La durée de vieillissement varie de 4 à 5jours.

#### **III.9.2.1. Spectre IR (100%PVC) après vieillissement**



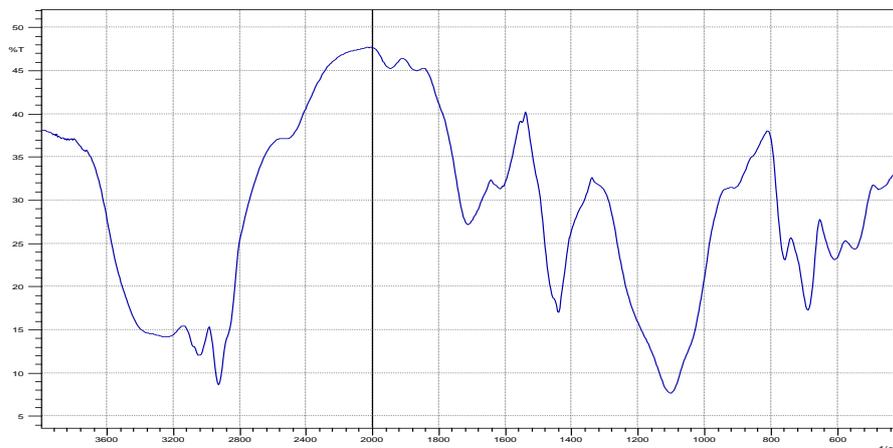
**Figure (III. 9) :** Spectre infrarouge de la composition(0% PS/100%PVC).

#### **III.9.2.2. Spectre IRde la composition (80%PS/20%PVC) après vieillissement**



**Figure (III. 10) :** Spectre infrarouge de la composition(80 % PS et 20%PVC).

**III.9.2.3. Spectre IR de la composition (75%PS/15%PVC/10% Alun) après vieillissement**



**Figure (III. 11) :** Spectre infrarouge de la composition (75%PS/15%PVC/10% Alun)

**III.9.3. Les différentes fréquences caractéristiques**

**III.9.3.1. Avant vieillissement**

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	1200-1260	680	950	2850-2970	2970
Mode de vibration et attribution	Déformation des CH	Elongation C-Cl	Déformation des CH <sub>2</sub>	Elongation des CH <sub>2</sub>	Elongation des CH

**Tableau(III.3) :** Les différentes fréquences caractéristiques pour le PVC

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	1350 1500 1600	2850 2950	3090	1650
Mode de vibration et attribution	Cycle benzénique	CH Alcane	CH Alcène	C=C

**Tableau(III.4) :** Les différentes fréquences caractéristiques pour le PS

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	2800-3200	1650	1100	930	700
Mode de vibration et attribution	H <sub>2</sub> O associe à l'alun	OH de H <sub>2</sub> O	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> sulfate	AL-OH-AL	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> sulfate déformation

**Tableau(III.5) :** Les différentes fréquences caractéristiques pour l'Alun

## CHAPITRE . III. PARTIE EXPÉRIMENTALE ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	2850-3040	1650	1350 1500 1600	920	760
Mode de vibration et attribution	Elongation des CH <sub>2</sub>	C=C	Cycle Benzénique	Déformation des CH <sub>2</sub>	Elongation C-Cl

**Tableau(III.6) :** Les différentes fréquences caractéristiques de la composition (80 %PS et 20%PVC).

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	2800	1650	1350 1500 1600	1080	920	760
Mode de vibration et attribution	H <sub>2</sub> Oassocie A l'alun	C=C	Cycle benzénique	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> sulfate	AL-OH-AL	Elongation C-Cl

**Tableau(III.7) :** Les différentes fréquences caractéristiques de la composition (75%PS/15%PVC/10% Alun).

### III.9.3.2. Après vieillissement

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	1440	680	830-970	2850-2970	2970
Mode de vibration et attribution	Déformation des CH	Elongation C-Cl	Déformation des CH <sub>2</sub>	Elongation des CH <sub>2</sub>	Elongation des CH

**Tableau(III.8) :** Les différentes fréquences caractéristiques de la composition(0%PS/100%PVC).

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	2950	1700	1350 1500 1600	1080	690
Mode de vibration et attribution	Elongation des CH <sub>2</sub>	C=C	Cycle Benzénique	Déformation des CH <sub>2</sub>	Elongation C-Cl

**Tableau(III.9) :** Les différentes fréquences caractéristiques de la composition (80 %PS et 20%PVC).

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	3200	2940	1720	1350 1500 1600	1100	760	680
Mode de vibration et attribution	H <sub>2</sub> O associe à l'alun	Elongation des CH <sub>2</sub>	C=C	Cycle benzénique	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> sulfate	Al-OH-Al	Elongation C-Cl

**Tableau(III.10) :** Les différentes fréquences caractéristiques de la composition (75%PS/15%PVC/10% Alun)

**III.9.4. Caractéristiques spectroscopiques de la bande d'absorption (C- Cl) pour les différentes compositions par Infrarouge**

Composition, (PS /PVC/Alun)%	Bande d'absorption C-Cl avant traitement thermique	Bande d'absorption C-Cl après traitement thermique	Intensité relative de C-Cl
0/100	3.5	1.8	51.42%
80/20	0.1	0.05	20%
75/15/10	/	1.1	La bande C-Cl est cachée sous celle de l'absorption de l'Alun

**Tableau (III.11) :** Caractéristiques spectroscopiques de la bande d'absorption C- Cl pour des différentes compositions par Infrarouge.

Composition, en pourcentage (PS /PVC/Alun)	Intensité d'absorption avant traitement thermique (longueur en cm)		Intensité d'absorption après traitement thermique (longueur en 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
80/20	3.3	0.1	3.3	0.05	0.030	0.015
75/15/10	--	--	--	1,2	La bande C-Cl est cachée sous celle de l'absorption d'alun	

**Tableau (III.12) :** Caractéristiques spectroscopiques des différentes compositions par Infrarouge.

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 pour la composition renfermant un taux de polystyrène de 80%, la diminution de l'intensité de la bande varie relativement, elle passe de 0,030 à 0,015, ceci est vraisemblablement relié à la faible quantité de PVC additionné, il n'est pas à exclure une dégradation pour cette composition mais à moindre échelle que précédemment.

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 domaine d'absorption de la liaison C-Cl. ( $650-850\text{ cm}^{-1}$ ).

### **III.9.5 Les propriétés thermiques**

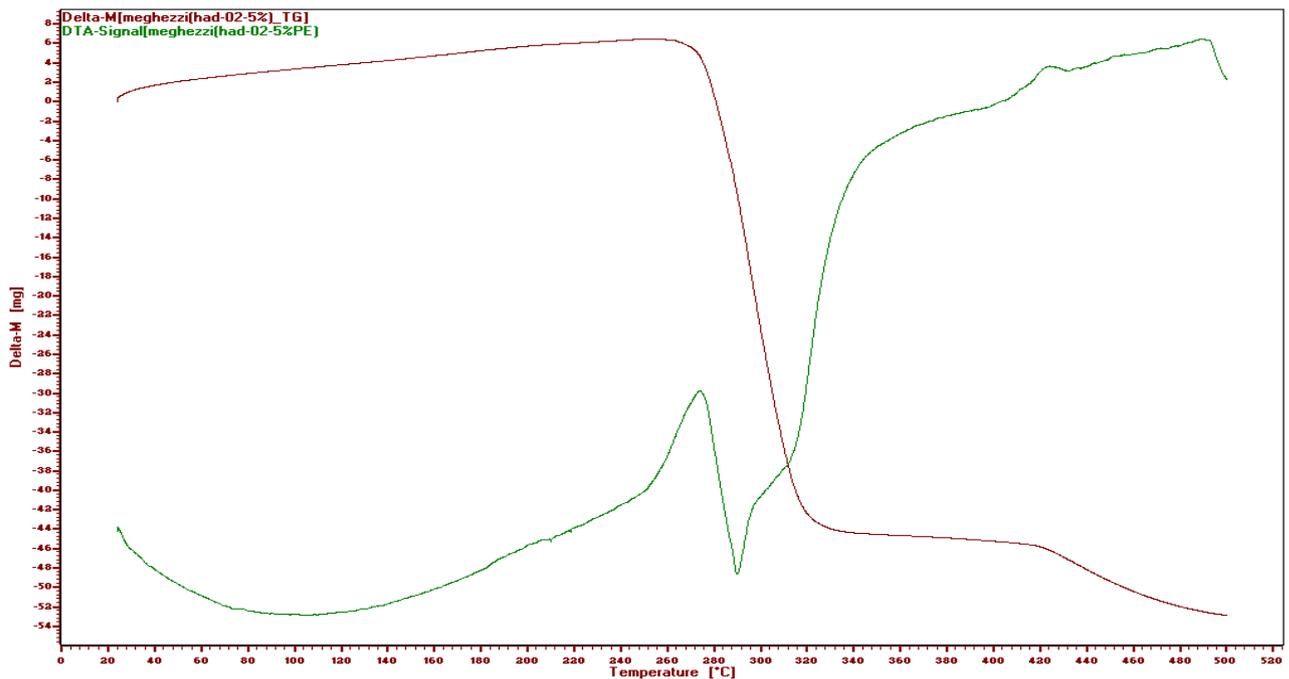
#### **III.9.5.1. L'analyse thermique (ATD/ATG) des diverses compositions**

Nos compositions ont fait l'objet d'une analyse complexe thermogravimétrique (ATD, ATG) dans le but d'étudier leur stabilité thermique et d'en déduire les différentes étapes de la dégradation.

#### **III.9.5.2. Les courbes d'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle du polychlorure de vinyle PVC**

D'après les courbes ATD, ATG obtenues et qui sont représentés dans la **Figure (III.12)**, on remarque d'une part que le PVC se dégrade suivant trois étapes distinctes, la première étape est 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.

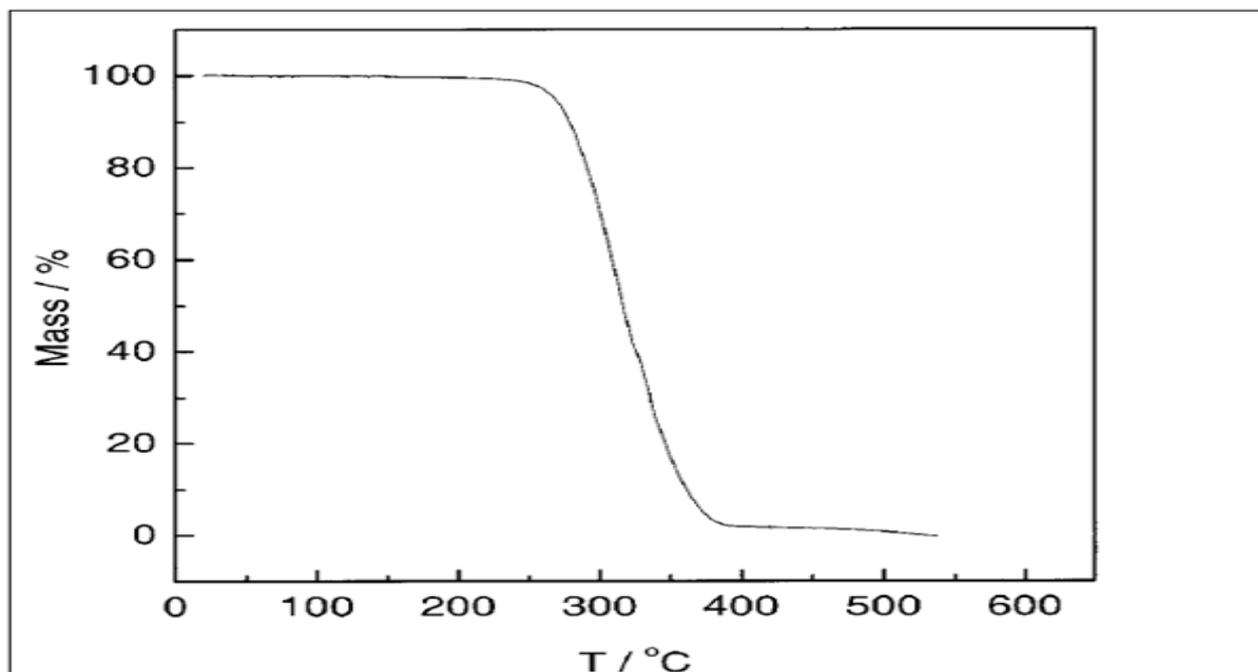
A partir de la température  $T = 425\text{ }^{\circ}\text{C}$ , on observe sur la courbe ATG du poly chlorure de vinyle, une perte de masse qui est due au cracking du poly acétylène.



**Figure (III. 12) :** Courbes ATD, ATG du polychlorure de vinyle PVC (résine).

### III.9.5.3. Les courbes thermogravimétrique et différentielle du PS

La perte de masse atteint les 93% partant de la température de chauffe 285°C jusqu'à la totale dépolymérisation à 420°C.



**Figure (III.13) :** Le thermogramme du PS [16].

III.9.5.4. Les courbes thermogravimétrique et différentielle de la composition (80%PS/ 20%PVC) sans additif

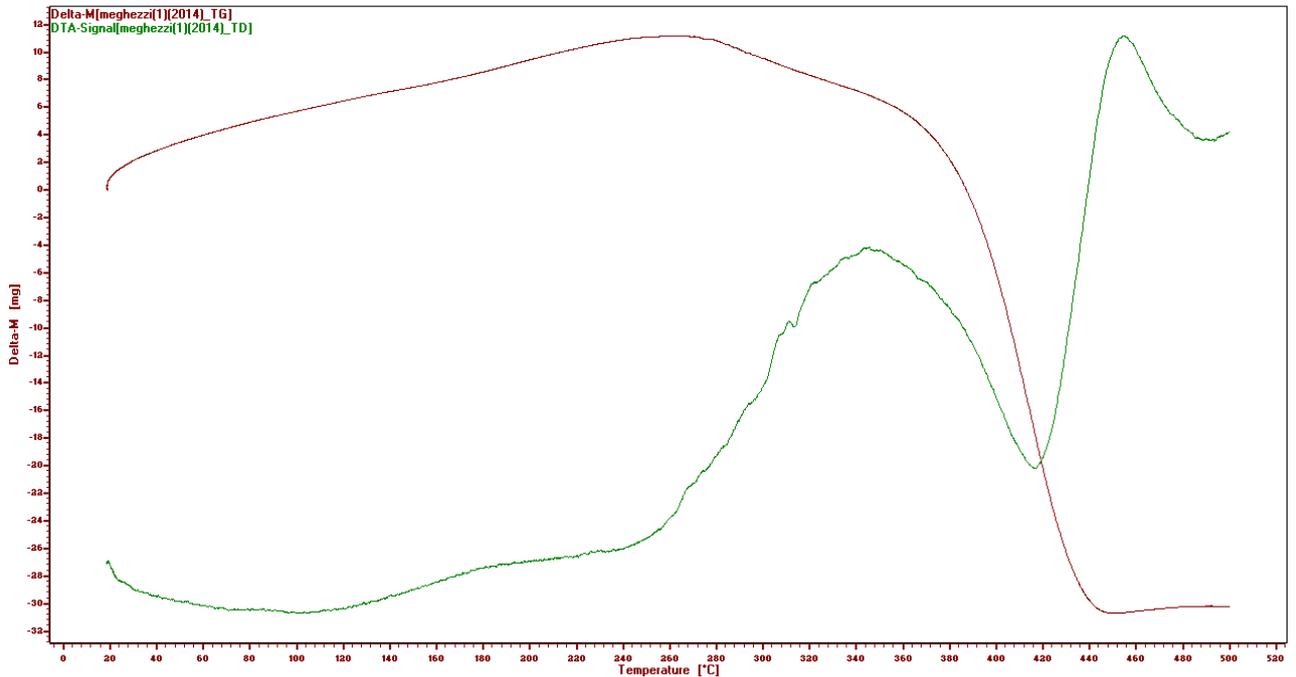
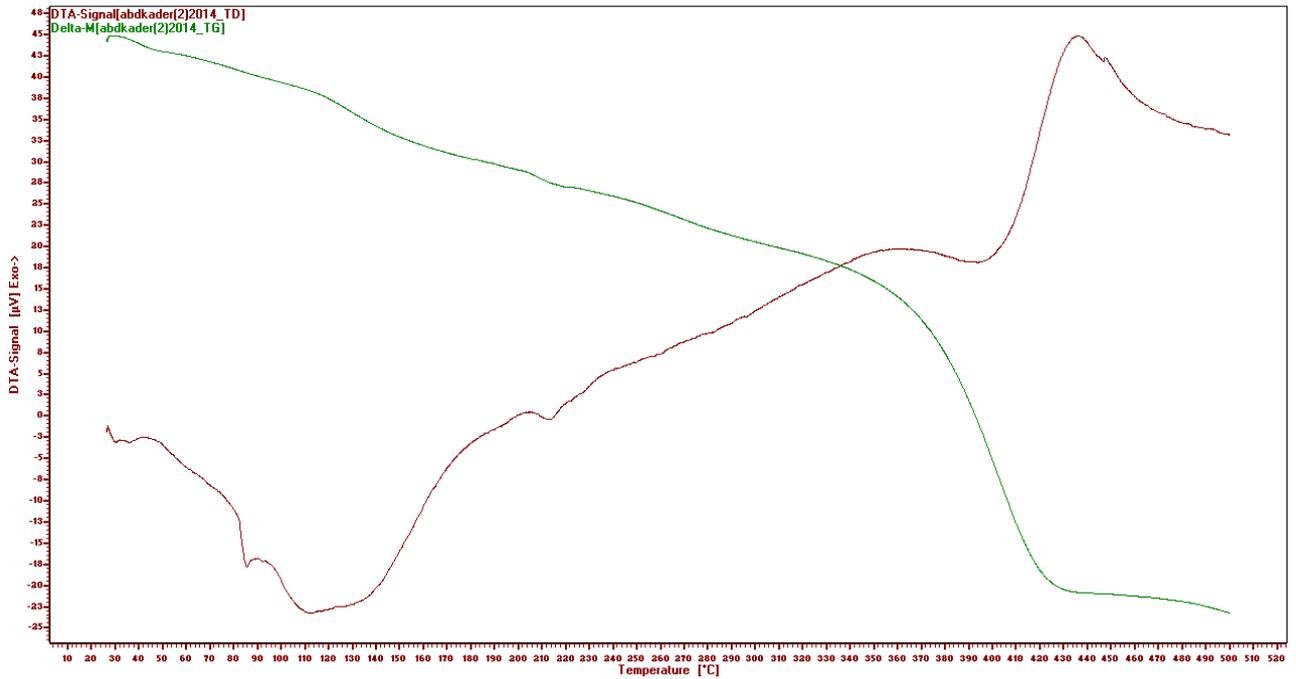


Figure (III. 14) : Courbes ATD, ATG de la composition polystyrène/polychlorure de vinyle (80%PS/ 20%PVC) sans additif

Pour la composition renfermant un taux de polystyrène de 80%, la dégradation s'effectue en deux stades distincts sanctionnés par deux effets, le premier endothermique dans l'intervalle 370-415 attribué à la dépolymérisation du polystyrène et la dégradation du polychlorure de vinyle par obtention du gaz HCl, le second est lié à la dégradation oxydative du résidu (voir tableau III.15).

**III.9.5.5. Les courbes thermogravimétrique différentielle de la composition (75%PS/ %15PVC/10% Alun) avec additif**



**Figure (III. 15) :** Courbes ATD, ATG de la composition polystyrène/polychlorure de vinyle et l’alun (75%PS/ %15PVC/10% Alun)

Pour cette composition renfermant l’additif minéral alun, on remarque bien l’utilité de l’ajout de ce composé et son influence sur la dégradation thermique. La dégradation suit quatre étapes , quatre effets endothermiques avec les pertes de masse respectives et le dernier effet relié à la dégradation oxydative de la composition.(voir tableau III.16)

Il est à signaler le fait suivant :

Composition	PS /PVC	PS / PVC / Alun
Effet (370-415°C)	31	13

D’après les résultats on remarque de façon claire, la diminution de la perte de masse lors de l’effet endothermique qui précède le dernier effet relatif à la dégradation oxydative.

Le pourcentage de 10% d’alun ajouté à la composition s’avère le plus probable. Donc l’alun possède toutes les capacités à pouvoir empêcher la dégradation de la composition choisie.

On suppose l’établissement d’associations interatomiques entre le chlore du polymère PVC à travers les doublets électroniques libres et la charge des atomes d’aluminium Al.

**III.9.6. Tableaux d'attribution des différentes pertes de masse**

<b>T(°C)</b>	<b>140</b>	<b>316</b>	<b>425</b>
<b>Effet</b>	Endothermique	Endothermique	Exothermique
<b><math>\Delta m</math> (mg)</b>	30 .65	13.75	3
<b>Attribution</b>	Elimination du chlorure d'hydrogène HCl	Formation du poly acétylène réticulé.	Cracking du poly acétylène.

**Tableau(III.13) :**données de la figure (III. 12).

<b>T(°C)</b>	<b>290-420</b>
<b>Effet</b>	endothermique
<b><math>\Delta m</math> (%)</b>	93
<b>Attribution</b>	Dépolymérisation du polystyrène et obtention du monomère.

**Tableau(III.14) :** données de la figure (III. 13).

<b>T(°C)</b>	<b>370-415</b>	<b>415-450</b>
<b>Effet</b>	Endothermique	Exothermique
<b><math>\Delta m</math> (mg)</b>	31	3
<b>Attribution</b>	Dépolymérisation du polystyrène + Elimination en cascade de HCl	Dégradation du mélange Oxydation

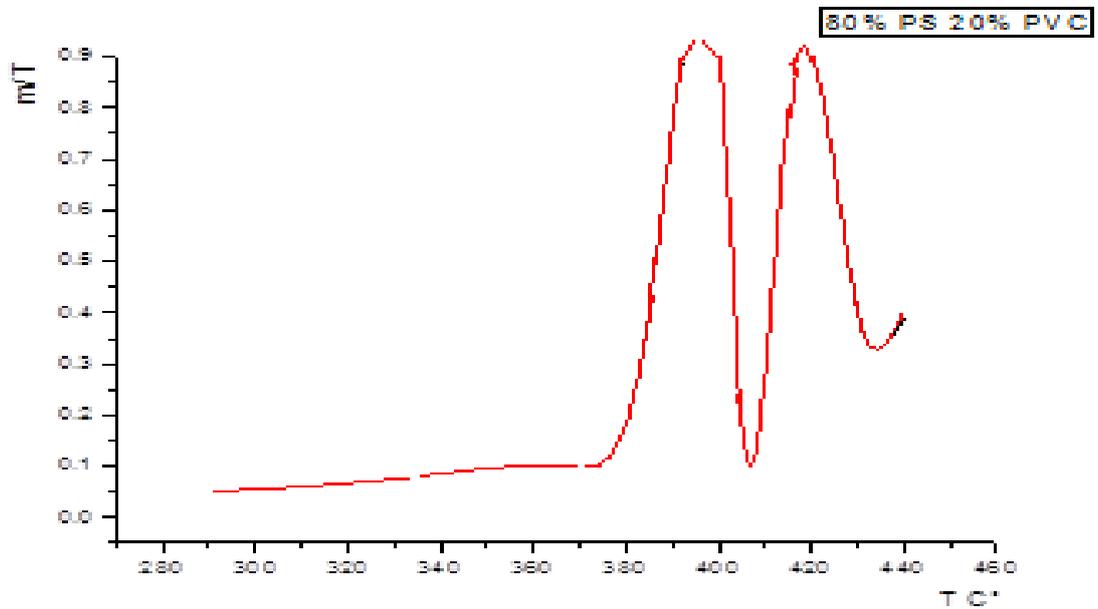
**Tableau(III.15) :**données de la figure (III. 14).

<b>T(°C)</b>	<b>100-200</b>	<b>200-300</b>	<b>300-380</b>	<b>380-420</b>	<b>420-470</b>
<b>Effet</b>	Endothermique	endothermique	endothermique	endothermique	exothermique
<b><math>\Delta m</math> (mg)</b>	5.5	4.5	5.5	13	1.5
<b>Attribution</b>	Elimination de H <sub>2</sub> O	Elimination du HCl début de la Dépolymérisation du polystyrène	Elimination du HCl et formation de PE réticulé + Obtention du monomère styrene	Transformation du PE en poly acétylène	Oxydation du résidu

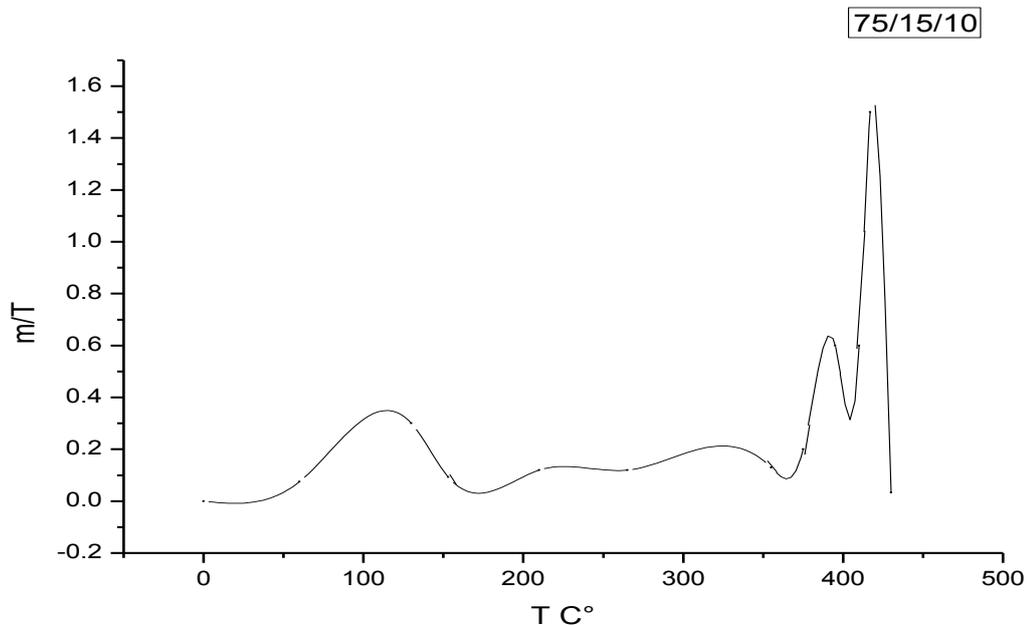
**Tableau(III.16) :** données de la figure(III. 15).

**III.9.7. Etude cinétique de la dégradation thermique des diverses compositions**

Pour pouvoir évaluer l'action de l'additif minéral sur nos compositions , on se propose de suivre la cinétique de dégradation pour mettre le point sur son influence et son effet direct sur la dégradation du PVC en libérant le chlorure d'hydrogène



**Figure (III. 16) :** courbes de la variation de la vitesse de perte de masse en fonction de l'élévation de la température ( $\Delta m / \Delta T = f(T, ^{\circ}C)$ ).  
de la composition (80% PS,20%PVC)



**Figure (III. 17) :** courbes de la variation de la vitesse de perte de masse en fonction de l'élévation de la température ( $\Delta m / \Delta T = f(T, ^{\circ}C)$ ).  
de la composition (75% PS, 15%PVC, 10% Alun).

<b>La composition (80% PS ,20%PVC)</b>	
<b>Intervalle de température, T°C</b>	375-408
<b>Hauteur du pic en cm</b>	4.5
<b>La composition (75% PS, 15%PVC,10% Alun)</b>	
<b>Intervalle de température, T°C</b>	365-405
<b>Hauteur du pic en cm</b>	1.6

**Tableau(III.17) : Evaluation de la vitesse de dégradation des compositions PS/PVC et PS/PVC/Alun.**

D'après les résultats obtenus à partir des courbes de variation de la vitesse de perte de masse en fonction de l'élévation de la température  $\Delta m / \Delta T = f(T)$ , on remarque que dans l'intervalle de température compris entre 375 et 408°C ou la dépolymérisation du polystyrène ainsi que la dégradation du PVC, l'allure de la courbe montre une vitesse rapide de la dégradation (pic fin sur la figure III.16) ; Cette variation dans le cas de la composition renfermant un taux d'alun de 10%, est affaiblie (Fig.III.17) la dégradation s'avère lente ce qui laisse supposer que l'alun empêche la dégradation du PVC c'est-à-dire que le chlore est piégé dans la structure macromoléculaire de la composition et par suite un ralentissement de la vitesse est détecté. La seule possibilité est que les doublets libres du chlore créent des associations interatomiques avec les atomes d'aluminium.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude spectroscopique et thermique des compositions polymériques à base de polystyrène PS et polychlorure de vinyle PVC nous a permis de conclure que :

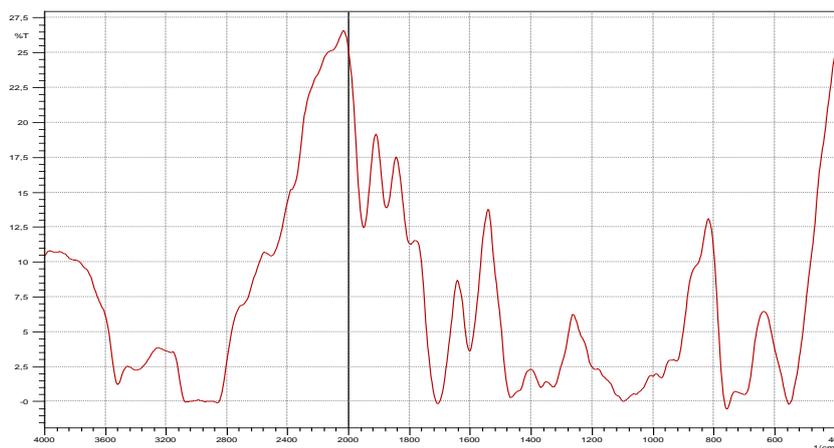
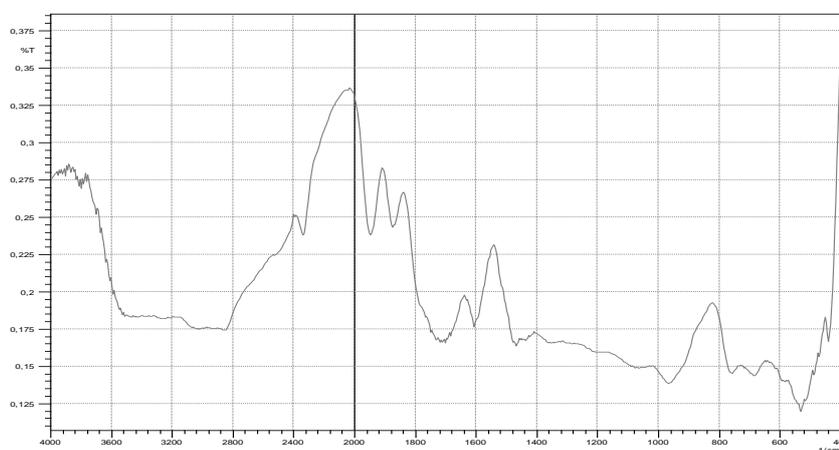
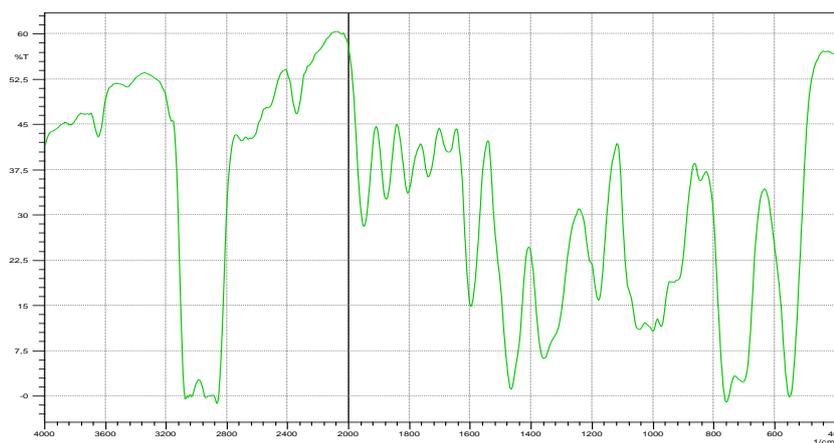
1. La constatation visuelle des films préparés à partir des mélanges de polymères après traitement thermique (80°C pendant quatre jours) montre une coloration du marron claire au foncé indiquant ainsi une dégradation du PVC et une partielle oxydation. A noter que pour la composition renfermant l'alun, les films correspondants acquièrent une couleur jaune pale.
2. L'étude spectroscopique par la technique infrarouge a montré que les formulations contenant un taux d'alun de 10% se dégradent mais avec une teneur inférieure à ceux dépourvues d'additif minéral : Alun. Le suivi est à travers la variation de l'intensité de la bande d'absorption de la liaison C-Cl.
3. L'étude thermogravimétrique complexe ATD et ATG a montré que les compositions suivent les mêmes étapes de la dégradation (trois effets endothermiques suivis du dernier effet exothermique relatif à la décomposition oxydative), de plus la dégradation de la formulation avec l'alun s'avère lente d'où l'effet du minéral à pouvoir stopper le départ du chlorure d'hydrogène HCl.
4. Les courbes de variation de la vitesse de perte de masse en fonction de l'élévation de la température  $\Delta m / \Delta T = f(T)$  pour les compositions PS/PVC et PS/PVC/Alun, confirment la dégradation lente de celles renfermant l'additif Alun. Le pourcentage de l'additif alun ajouté à la composition polymérique influe sur leur comportement thermique.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [01] jaky aubry; Technologie .les matériaux
- [02] Patricia nicaud. Projet troisième rob'ok
- [03] mainoc .free.fr/pages/technique /plasti/categori/catego.htm
- [04] REACH for Polymers ,meilleures méthodes d'essai et techniques disponibles  
©2011, smithers Rapra
- [05] M.Fontanille, Y.Gnanou et J.M.Lehn; « Chimie et Physico-chimie des Polymères » ;  
DUNOD ; Belgique ; 1<sup>re</sup> édition; 2005.
- [06] Polymères et composites A. Guidoum matériaux de construction .PDF
- [07] J.DorlotT, J. Massounave et al, "des matériaux", édition de l'école polytechnique des  
matériaux, Juillet, (1995).
- [08] J. Martin et al, " traité des matériaux ", Tome 14, (2001).
- [09] La chimie des polymères - © Université Médicale Virtuelle Francophone-  
Support de Cours (Version PDF) P. WEISS 2009/2010
- [10] J.Mertin et al ; „traité des matériaux“ ; tome 14, (2001).
- [10] SFIP-SIA, les matériaux polymères en carrosserie automobile, congrès international  
SFIP-SIA, Octobre 2000 .
- [12] Yves Perrot “ Influence des Propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de  
matériaux composites Verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance-cas des  
résines polyestère limitant les émissions de styrène“.Thèse,Université de Bretagne  
sud.(2006).P94.
- [13] Padwa AR., Utracki LA., “Compatibilized blends of polyamide 6 and polyethylene”,  
Polymer Engineering and Science, 32 (22), (1992), p.1703-1710.
- [14] Introduction aux méthode d'analyses thermiques setsys 2424  
TGA/DTA/DSC/TMA/MS.pdf
- [15] Daniela Shemmer ,Maria J.A.Sales Ines S.Resk ,dégradation of different polystyrène  
/thermoplastique starch blends buried in soil ,carbohydrate polymers ,p.58-62,(2009)
- [16] Jeffery D. Peterson, Sergey Vyazovkin,\* Charles A. Wight\*,Kinetics of the Thermal and  
Thermo-Oxidative degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene), Macromol.  
Chem. Phys. 2001, 202, p.775–784, i WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69451 Weinheim  
(2001).

# **LISTE DES ANNEXES**

**ANEXE 1 : Spectre infrarouge (90%PS/0%PVC/10% Alun) :****ANEXE 2 : Spectre IR (90%PS/0%PVC/10% Alun) après vieillissement thermique :****ANEXE 3 : Spectre IR (100%PS/0%PVC) après vieillissement thermique :**

**ANEXE 4 :** Les différentes fréquences caractéristiques pour mélange (90%PS/0%PVC/10%Alun).

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	1200-1260	750-850	830-970	2850-2970	2970
<b>Mode de vibration et attribution</b>	Déformation des CH	Elongation C-Cl	Déformation des CH <sub>2</sub>	Elongation des CH <sub>2</sub>	Elongation des CH

**ANEXE 5 :** Les différentes fréquences caractéristiques pour mélange (90%PS/0%PVC/10%Alun)

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	1200-1260	750-850	830-970	2850-2970	2970
<b>Mode de vibration et attribution</b>	Déformation des CH	Elongation C-Cl	Déformation des CH <sub>2</sub>	Elongation des CH <sub>2</sub>	Elongation des CH

**ANEXE 6 :** Les différentes fréquences caractéristiques pour le mélange (100%PS/0%PVC).

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	1200-1260	750-850	830-970	2850-2970	2970
<b>Mode de vibration et attribution</b>	Déformation des CH	Elongation C-Cl	Déformation des CH <sub>2</sub>	Elongation des CH <sub>2</sub>	Elongation des CH