

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم : الكيمياء الصناعية

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés
Option : Génie Chimique

Titre :

**Étude de mélanges PVC/PS obtenus par malaxage et
extrusion par analyse thermogravimétrique
(ATG, ATGD).**

Présenté par :

DJENANE Zoubida

Devant le jury composé de :

Président : Dr. SAKRI Adel

Encadreur : Dr. DJEKHABA Salim

Examineur : Mme. ALMI Sana

Promotion Juin 2015

Remerciements

Nous remercions Dieu de nous avoir aidés à surmonter toutes les difficultés pour réaliser ce mémoire de master.

Ce travail a été réalisé au sein du département de chimie industrielle, faculté de science et de technologie, de l'université « Mohamed KHIDER » de Biskra.

*Tous les respects et les mots de remerciements chaleureux à mon encadreur **Dr. DJEKHABA Salim**, pour son soutien, son aide, ses conseils, et son suivi durant la réalisation de ce travail de recherche.*

Je tiens à remercier également les membres de jury Monsieur SAKRI Adel et madame ALMI Sana, tous les responsables, le personnel de notre département de génie des procédés, ainsi que toute personne ayant contribué à notre formation.

Enfin, je tiens à remercier tous les membres de ma famille, et tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Résumé

Des mélanges PVC/PS de composition massique 0/100, 30/70, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 et 100/0 ont été préparés à l'état fondu par malaxage à 130°C, suivi d'une extrusion à 150°C (extrudeuse monovis, vitesse de rotation de la vis = 30 tr/min), ces mélanges ont été analysés par thermogravimétrie (ATG, ATGD).

Les résultats de cette étude on montré que :

La première étape de dégradation correspond uniquement à celle du PVC : la perte de masse et proportionnelle à celle de la quantité de PVC dans le mélange ; la température de début de dégradation est constante : (Td1 mélange = 247±2°C) et inférieure à celle du PVC pur (Td1 = 263°C).

La deuxième étape de dégradation correspond à une dégradation combinée du PS et du PVC l'opération de mélange à pour effet d'augmenter la température de dégradation et de la rapprocher de celle du PVC pur : (Td2 PVC/PS ≈ Td2 PVC = 410°C > Td PS = 324°C).

Le résidu final est d'autant plus important que le mélange PVC/PS est riche en PVC.

Mots clé : PVC, PS, Dégradation, Analyse thermogravimétrique, Mélange des polymères.

ملخص

مزيغ من الكلوريد بوليفينيل / بوليسترين بتركيب كتلة من 0/100، 30/70، 40/60، 50/50، 70/30، 80/20 و 100/0، تم اعدادها في وسط ذوباني بخليط في 130°د، يليها قذف في 150°د (طارد وحيد البرغي، سرعة دوران البرغي = 30لفة/دقيقة) ، تم تحليل المخالط من قبل الحراري الغرافيمتري (ATG, ATGD). نتائج هذه الدراسة أظهرت لنا ما يلي :

الخطوة الأولى في التناقص تتوافق فقط مع الكلوريد بوليفينيل : فقدان الكتلة يتناسب مع كمية من الكلوريد بوليفينيل في الخليط درجة الحرارة في بداية التناقص (د° 247±4 = خليط Td1) وأقل منها في الكلوريد بوليفينيل النقي (د° 263 = Td1). المرحلة الثانية من التناقص توافق تناقص الجمع بين البوليسترين و الكلوريد بوليفينيل عملية الخلط تأثر في زيادة درجة حرارة التناقص أقرب من الكلوريد بوليفينيل النقي: (Td2 PVC / PS ≈ Td2 PVC = 410 °C > Td PS = 324). البقايا النهائية هي الأهم بصفة خاصة لأن الخليط الكلوريد بوليفينيل/البوليسترين غني بالكلوريد بوليفينيل .
الكلمات المفتاحية: الكلوريد بوليفينيل، البوليسترين، تناقص، التحليل الغرافيمتري، خليط من البوليمرات

Sommaire

SOMMAIRE

Remerciements	I
Résumé	II
Sommaire	III
Liste des tableaux et des figures	V
Introduction générale.....	1
PARTIE A : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	
Chapitre I : Les matériaux polymères	
A.I.1 Introduction.....	2
A.I.2 Consommation mondiale des matériaux polymériques.....	2
A.I.3 Définition des polymères.....	4
A.I.4 Les réactions de polymérisation.....	7
A.I.5 Masses moléculaires	8
A.I.6 Structure des polymères.....	10
A.I.7 Caractérisation de la stéréorégularité des chaînes linéaires(Tacticité).....	11
A.I.8 Classement technologiques des polymères.....	12
A.I.8.1 Les polymères thermoplastiques.....	12
A.I.8.2. Les polymères thermodurcissables.....	13
A.I.8.3. Les élastomères.....	13
A.I.9 Propriétés des polymères.....	14
A.I.9.1 transitions thermiques des polymères.....	14
A.I.9.2 Méthode d'étude	15
A.I.9.3 Propriétés mécaniques.....	17

Chapitre II : Polychlorure de vinyle(PVC) et Polystyrène(PS)

A.II.1 Le chlorure de polyvinyle (PVC)	19
A.II.2 Le polystyrène (PS).....	19
A.II.3 Dégradation thermique du PVC.....	20
A.II.4 Dégradation thermique du PS	22
A.II.5 Les mélanges PVC/PS.....	23
A.II.5.1 Les mélanges de polymères.....	23
A.II.5.1.1 Mélanges miscibles	23
A.II.5.1.2 Mélanges non miscibles (ou immiscibles).....	23
A.II.5.1.3 Mélanges compatibles	23
A.II.6 Thermodynamique des mélanges binaires de polymères	24
A.II.7 Mélanges PVC/PS	25

PARTIE B : PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre I : Techniques expérimentales

B.I.1 Matériaux utilisés et mise en œuvre des mélanges	26
B.I.2 Analyses thermogravimétriques (ATG, ATGD)	28
B.I.3 Caractéristiques thermogravimétriques	29

Chapitre II : Résultats et Discussion

B.II.1 Analyse thermogravimétrique du PVC	31
B.II.2 Analyse thermogravimétrique du PS	33
B.II.3 Première étape de dégradation	36
B.II.4 Deuxième étape de dégradation	39

Conclusion générale.....	43
---------------------------------	-----------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

VIII

➤ *Liste des tableaux*

Tableau A.I.1 : Domaines d'utilisation des polymères.	3
Tableau A.I.2 : Chronologie de la découverte ou du lancement industriel de quelques matières plastiques connues.	4
Tableau A.II.1 : Les principaux produits de dégradation thermique du PVC et du PS.	22
Tableau B.I.1 : Composition des mélanges PVC / PS +stabilisant.	26

➤ *Liste des figures*

Figure A.I.1 : Production mondiale de matière polymère (en million de tonnes et consommation (kg/hab) (1950-1990).	2
Figure A.I.2 : essor de la production mondiale en matière polymère (1930-2000).	3
Figure A.I.3 : Ensemble de macromolécules formant un polymère.	5
Figure A.I.4 : Homopolymère polyméthacrylate de méthyle.	5
Figure A.I.5 : Copolymère poly(méthacrylate de méthyle-co-acrylonitrile).	6
Figure A.I.6 : Les étapes de la réaction d'addition radicalaire.	8
Figure A.I.7 : Exemple d'un chromatogramme d'un échantillon polymoléculaire de polymère.	9
Figure A.I.8 : Polymère amorphe.	11
Figure A.I.9 : Polymère semi-cristallin.	12
Figure A.I.10 : Stéréorégularité des chaînes linéaires et leur caractérisation par RMN ¹ H et RMN ¹³ C.	13
Figure A.I.11 : Comportement thermique d'un polymère thermoplastique.	13
Figure A.I.12 : Comportement d'un élastomère en fonction du nombre de liaisons pontale.	14
Figure A.I.13 : thermogramme d'un polymère semi-cristallin.	15

Figure A.I.14 : Module élastique (G') et tangente de l'angle de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température a fréquence fixe.	16
Figure A.I.15 : Effet du taux de cristallinité sur le module d'élasticité.	17
Figure A.I.16 : courbe de contrainte déformation d'un thermoplastique ductile.	18
Figure A.I.17 : courbes de contrainte déformation du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) en fonction de la température.	18
Figure A.II.1 : Schéma global de la polymérisation du chlorure de polyvinyle.	19
Figure A.II.2 : Polymérisation radicalaire du styrène dans PS.	20
Figure A.II.3 : Thermogramme de DSC du mélange PVC/PS, 50/50 vitesse de chauffe 50°C/min.	25
Figure B.I.1 : Schéma de principe d'une extrudeuse monovis.	27
Figure B.I.2 : Schéma de principe d'un appareil d'analyse thermogravimétrique.	29
Figure B.I.3 : Thermogramme modèle d'un mélange PVC /PS 50/50.	30
Figure B.II.1 : Thermogramme ATG/DTG du PVC pur, vitesse de chauffe 50°C/min.	32
Figure B.II.2 : Thermogramme ATG/DTG du PS pur, vitesse de chauffe 50°C/min.	33
Figure B.II.3 :Thermogramme ATG/DTG du mélange PVC/PS 80/20, vitesse de chauffe 50°C/min.	34
Figure B.II.4 :Thermogramme ATG/DTG du mélange PVC/PS 70/30, vitesse de chauffe 50°C/min.	34
Figure B.II.5 :Thermogramme ATG/DTG du mélange PVC/PS 60/40, vitesse de chauffe 50°C/min.	35
Figure B.II.6 :Thermogramme ATG/DTG du mélange PVC/PS 50/50, vitesse de chauffe 50°C/min.	35
Figure B.II.7 : Thermogramme ATG/DTG du mélange PVC/PS 30/70, vitesse de chauffe 50°C/min.	36

Figure B.II.8 : Variation de la température du début de la 1 ^{ière} étape de dégradation en fonction de la composition en PVC.	37
Figure B.II.9 : Variation de la température à Vmax de la 1 ^{ière} étape de dégradation en fonction de la composition en PVC.	37
Figure B.II.10 : Variation de la perte de masse de la 1 ^{ière} étape de dégradation en fonction de la composition en PVC.	38
Figure B.II.11 : Variation de la durée de la 1 ^{ière} étape de dégradation en fonction de la composition en PVC.	39
Figure B.II.12 : Variation de la perte de masse de la 2 ^{ème} étape de dégradation en fonction de la composition en PVC.	40
Figure B.II.13 : Variation du rapport de la perte de masse $\Delta m_2/\Delta m_1$ en fonction de la composition en PVC.	40
Figure B.II.14 : Variation de la température du début de la 2 ^{ème} étape de dégradation en fonction de la composition en PVC.	41
Figure B.II.15 : Variation de la durée de la 2 ^{ème} étape de dégradation en fonction de la composition en PVC.	41
Figure B.II.16: Variation du résidu final de dégradation en fonction de la composition en PVC.	42

Introduction générale

Introduction générale

Parmi les classes de matériaux utilisés par l'homme tels que les métaux, les céramiques, le bois, les polymères constituent une des classes les plus importantes, se substituant de plus en plus aux autres matériaux, à cause de leur faible densité et de leur faible coût de mise en œuvre (facilité et économie d'énergie).

Le polystyrène et le polychlorure de vinyle font partie de la famille des polymères thermoplastiques et constituent des produits de très large diffusion en Algérie, ils forment une part très importante des déchets plastiques.

La gestion non systématisée des ces déchets présente un risque potentiel sur l'environnement (pollution chimique, incendie...).

Dans ce cadre, l'étude de la dégradation thermique combinée de PVC et de PS est très importante.

Il nous a semblé intéressant, et c'est l'objectif de ce travail, d'étudier la dégradation thermique de mélange PVC/PS par ATG, ATGD, cette technique d'analyse nous permet d'étudier l'effet du mélange sur les caractéristiques de dégradation du PVC et du PS : température de début et de fin de dégradation, durée de dégradation, perte de masse au cours de la dégradation, taux de résidu sec.

Notre mémoire est divisé en deux grandes partie A et B.

La partie A est consacrée aux rappels bibliographiques étalée sur deux chapitres :

Le chapitre I concerne les matériaux polymères d'une manière générale.

Le chapitre II concerne le PVC et le PS.

La partie B est consacrée à l'étude expérimentale :

Dans un premier chapitre nous avons présentés les techniques expérimentales.

Le deuxième chapitre concerne les résultats et discussion.

Le mémoire est finalisé par une conclusion générale.

Partie A

Rappels bibliographiques

Chapitre I :

Les matériaux polymères

I. Les matériaux polymères

A.I.1. Introduction

C'est une classe de matériaux très récente par rapport aux métaux et céramiques (fin du 19^{ème} siècle), ces matériaux sont communément appelés matières plastiques.

Leur très grand essor s'est effectué à partir des années 1960-1970.

A.I.2. Consommation mondiale des matériaux polymériques

En 1990, un habitant consommait en moyenne 18kg de matière polymère par an (Fig.A.I.1). Ce qui génère une consommation mondiale de 100 million de tonnes par an où, 15% est revalorisée sous forme énergétique par incinération, 5% est recyclée dans de nouvelles applications, et 80% de la production annuelle est mise en décharge au lieu d'être incinérée ou recyclée. Ce qui montre que la production mondiale de matière plastique continue à augmenter jusqu'à nos jours (Fig.A.I.2) [1].

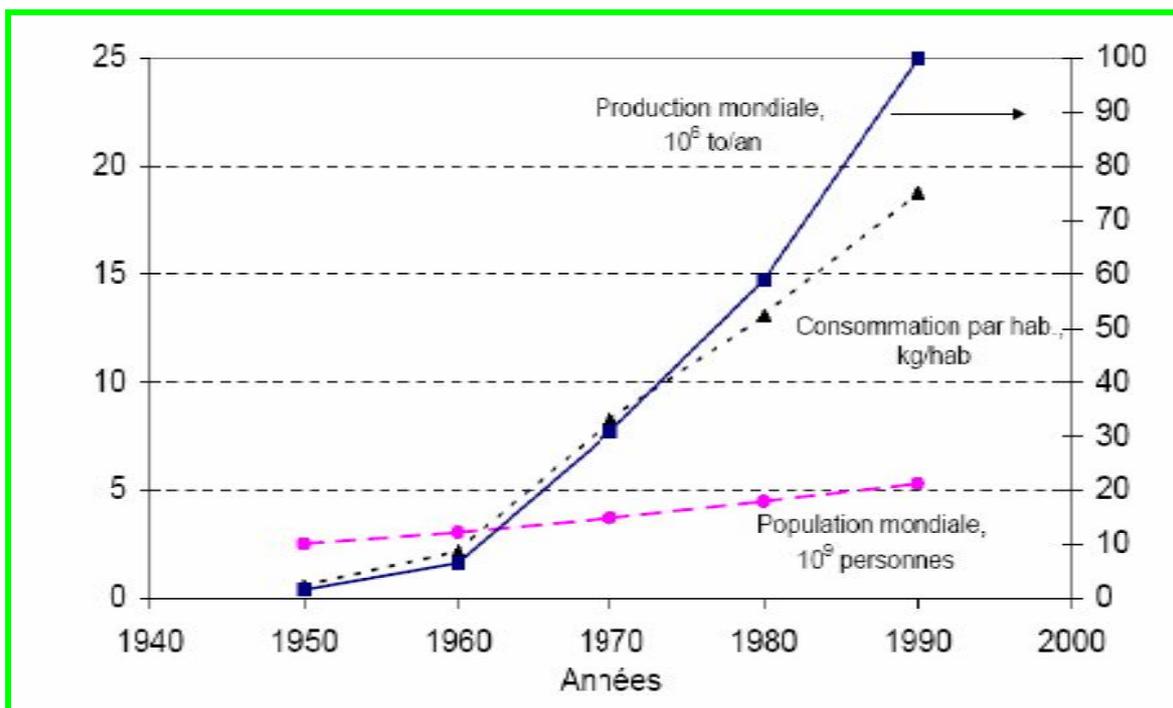


Fig.A.I.1 : Production mondiale de matière polymère (en million de tonnes) et consommation (kg/hab) (1950-1990) [1].

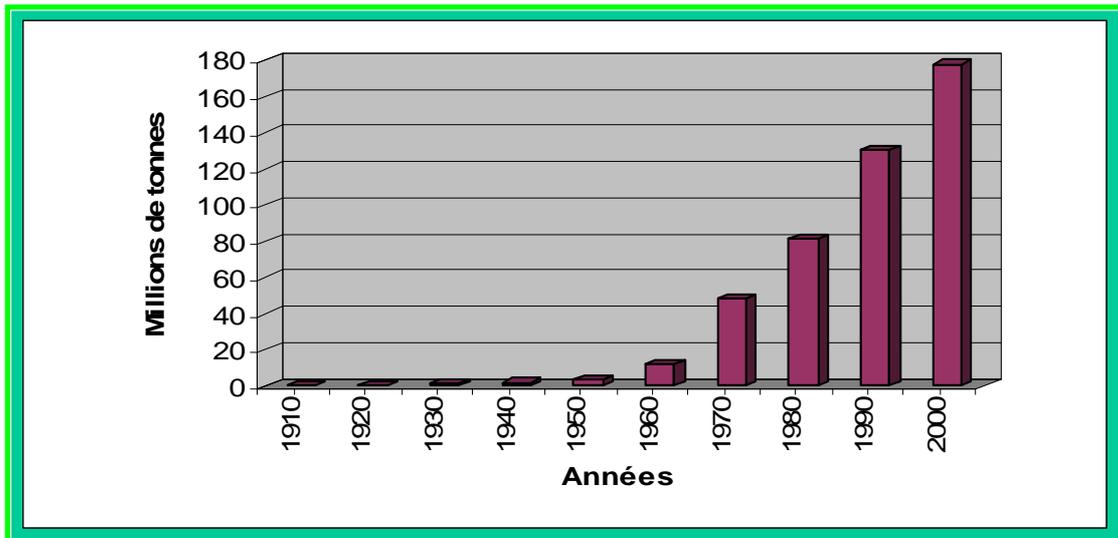


Fig.A.I.2 : Essor de la production mondiale en matière polymère (1930-2000) [1].

Le domaine d'utilisation des matériaux polymères est très large (Tableau.A.I.1), [2].

Tab.A.I.1 : Domaines d'utilisation des polymères [2].

Secteurs	Pourcentage utilisé
Emballage	25%
Bâtiment	21%
Industrie électrique et électronique	15%
Colles, peintures, vernis ...	10%
Industrie automobile	07%
Ameublement	05%
Agriculture	04%
Articles ménagers	03%
Divers	11%

Nous donnons dans le (Tableau.A.I.2) la chronologie de la découverte ou du lancement industriel de quelques matières plastiques connues [3].

Tab.A.I.2 : Chronologie de la découverte ou du lancement industriel de quelques matières plastiques connues [3].

Marque ou désignation	Matière plastique
Bakélite 1909	phénoplaste
Plexiglas 1927	polyméthacrylate de méthyle
PS 1930	polystyrène
PVC 1931	polychlorure de vinyle
PEBD 1937	polyéthylène basse densité
Nylon 1938	polyamide 6.6
Téflon 1943	résine fluorée
ABS 1946	acrylonitrile-butadiène-styrène
Araldite 1947	résine époxyde
PEHD 1955	polyéthylène haute densité
PC 1957	polycarbonate
SBS 1960	copolymère bloc
	styrène-butadiène-styrène
Kevlar 1965	fibre aramide
Après les années 1990 :	polyesters et polyépoxydes
matériaux composites	renforcés par les fibres de verre
Depuis les années 2000	nano-composites, polymères
	conducteurs, bioplastiques

A.I.3 Définition des polymères

Les polymères sont des matières organiques constituées d'un ensemble de chaînes moléculaires, dites macromolécules, de différentes longueurs [4], (Fig.A.I.3).

Une macromolécule est une très grande molécule résultant de l'enchaînement covalent d'un motif récurrent, de bas poids moléculaire appelé monomère.

La cohésion du polymère est assurée par des liaisons de Van der Waals, (interactions dipole-dipole, et liaisons hydrogène si elles existent) entre les chaînes.

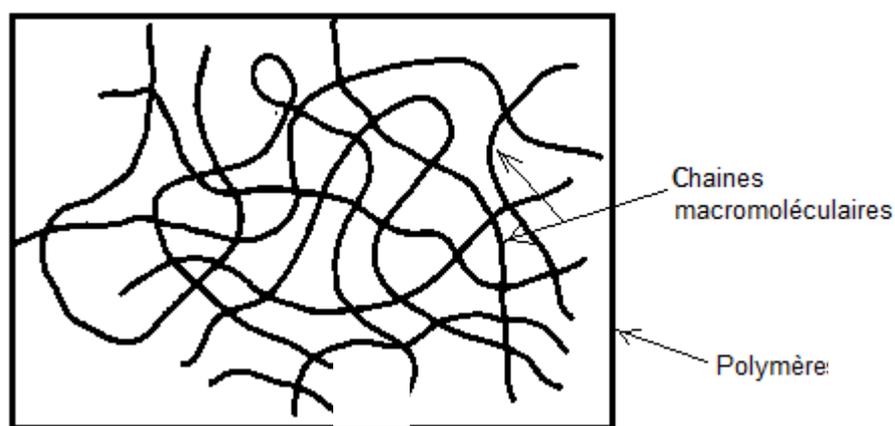


Fig.A.I.3 : Ensemble de macromolécules formant un polymère.

- Si les chaînes de polymère sont formées de la même unité de répétition, on parle d'homopolymère.

Exemple : le polyméthacrylate de méthyle correspond à la répétition du méthacrylate de méthyle (Fig.A.I.4).

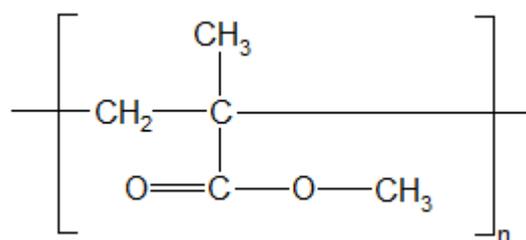


Fig.A.I.4 : Homopolymère polyméthacrylate de méthyle.

- Si le polymère comporte dans ses chaînes deux unités de répétition différentes A et B, on parle de copolymère.

Exemple : le poly(méthacrylate de méthyle-co-acrylonitrile) correspond à la corépétition des deux unités, le méthacrylate de méthyle et l'acrylonitrile (Fig.A.I.5).

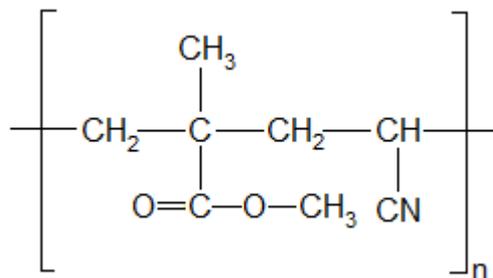


Fig.A.I.5 : Copolymère poly(méthacrylate de méthyle-co-acrylonitrile).

Selon la distribution des monomères (A) et (B) dans les chaînes macromoléculaires, on distingue [4] :

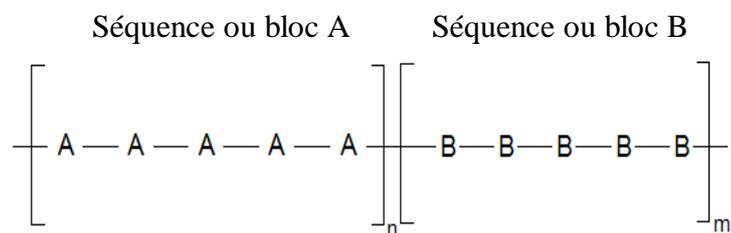
-Les copolymères statistiques A—A—B—A—B—B—A—A—A—B—A—

Les motifs A et B sont distribués d'une manière aléatoire dans les chaînes macromoléculaires.

-Les copolymères alternés A—B—A—B—A—B—

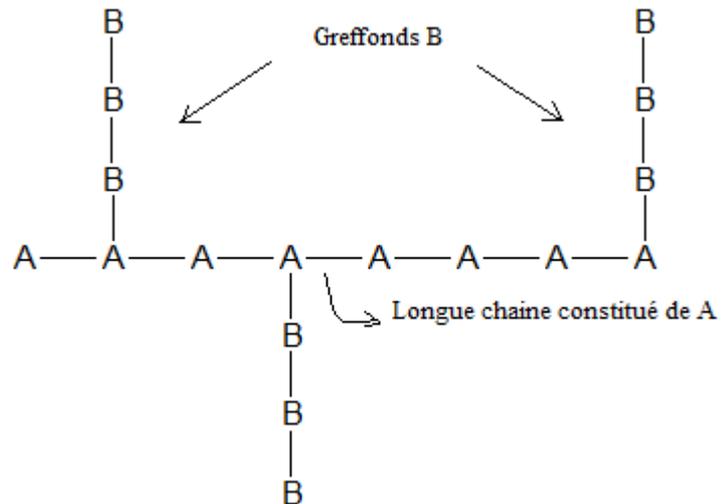
Il y a alternance des motifs A et B dans les chaînes.

-Les copolymères blocs ou séquencés



Copolymère biséquencé ou diblocs

-Les copolymères greffés



A.I.4 Les réactions de polymérisation

On distingue deux grandes classes de réaction de polymérisation :

i-Réaction d'addition

Ce type de réaction concerne les monomères possédants une double liaison C=C, en général mono ou 1.1 disubstitués.

On utilise généralement un amorceur de réaction pour ouvrir la double liaison du monomère M, qui peut être un générateur de radicaux, un générateur d'anions ou de cations, nous donnons dans la figure A.I.6, les étapes de la réaction d'addition radicalaire.

a) Etape d'amorçage

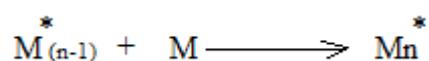
- de composition de l'amorceur



-Amorçage



b) Etape de croissance ou de propagation



c) Terminaison

La terminaison se fait par réaction entre deux radicaux, par couplage ou dismutation

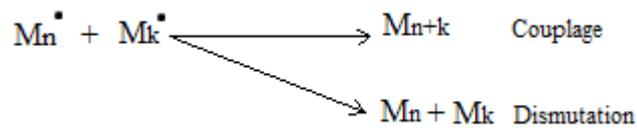


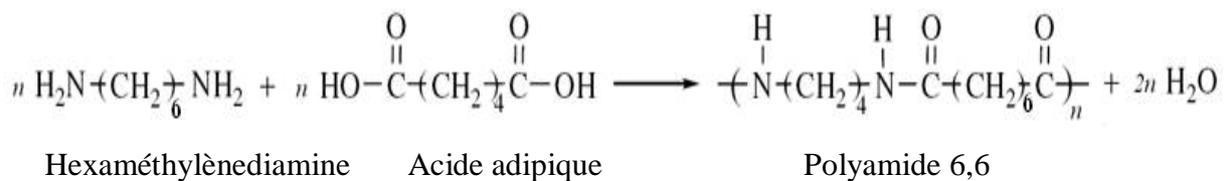
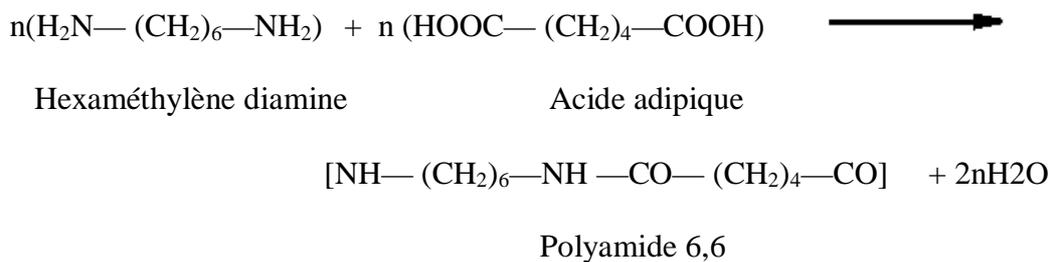
Fig.A.I.6 : Les étapes de la réaction d'addition radicalaire.

ii- Réaction de polycondensation

C'est une succession de réactions chimiques organiques, entre des molécules possédant des groupements fonctionnels réactifs ; ces réactions se font avec ou sans élimination de petites molécules.

En fonction de la fonctionnalité des monomères, on obtient des polymères unidimensionnels (fonctionnalité =2), ou tridimensionnels (fonctionnalité >2).

Exemple : formation du polyamide 6-6 ou Nylon 6-6 (Polymère linéaire).

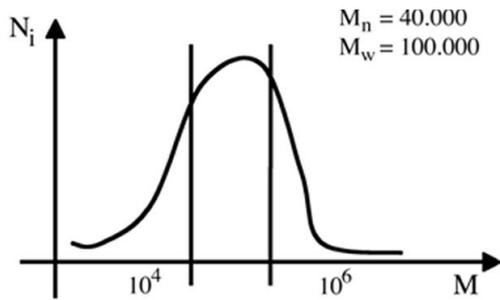


A.I.5 Masses moléculaires

La polymérisation est un processus aléatoire, les chaînes moléculaires n'ont pas la même longueur, d'où l'obtention de macromolécules de masses moléculaires différentes [4].

Nous aurons alors une distribution plus ou moins étroite des masses moléculaires.

On définit les masses moléculaires moyennes en nombre (M_n), et en masse (M_w) ainsi que l'indice de polymolécularité IP.



$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

$$IP = M_w/M_n$$

N_i : nombre de molécules de masse M_i .

IP : dépend beaucoup des conditions et méthodes de synthèse.

Technologiquement, on cherche à fabriquer des polymères d'IP aussi faible que possible, de telle manière à avoir une viscosité à l'état fondu la plus faible possible, d'où une mise en œuvre facile, tout en gardant une valeur de (M_n) supérieure à une masse critique (M_c), à partir de laquelle la résistance mécanique du polymère est constante.

La chromatographie par exclusion stérique (SEC) est la méthode la plus répandue pour la détermination des masses moléculaires, (Fig.A.I.7) [5].

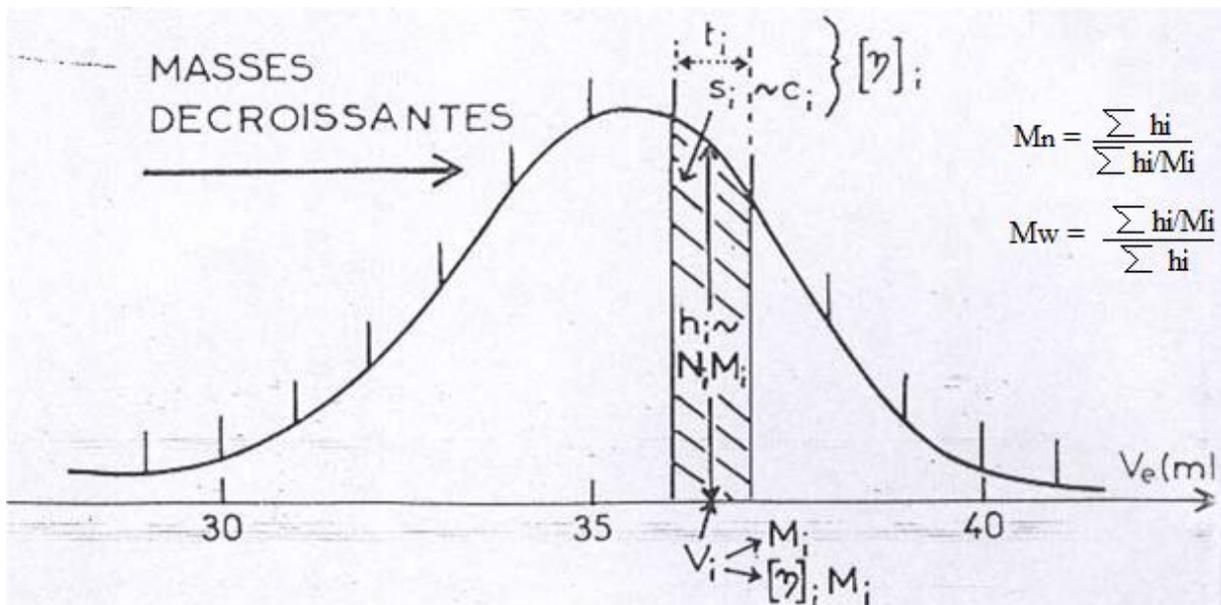


Fig.A.I.7 : Exemple d'un chromatogramme d'un échantillon polymoléculaire de polymère [5].

Les masses moléculaires sont déterminées à partir de la courbe d'étalonnage simple, à partir de la relation $\log(M) = f(V_e)$, où M sont les masses isomoléculaires généralement d'échantillons standards de polystyrène ; l'inconvénient réside que cet étalonnage est relatif à un couple polymère- solvant particulier à toute autre condition égale (débit, température, nature de la phase stationnaire). On obtient donc des masses relatives.

Les nouveaux appareils de chromatographie sont systématiquement couplés à un viscosimètre.

on utilise la courbe d'étalonnage universelle $\log([\eta] M) = f(V_{\text{élution}})$, où les masses M sont données par la relation de Mark-Houwink $[\eta] = KM^a$. Le volume hydrodynamique, $([\eta] M)$ est le même pour tous les polymères pour un solvant donné, $[\eta]$ = viscosité intrinsèque, On obtient des masses absolues.

A.I.6. Structure des polymères

Il existe différents types de structure des macromolécules selon l'enchaînement des molécules [4]. Les chaînes moléculaires peuvent être :

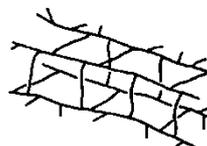
-Linéaires : Les chaînes sont enchevêtrées, la cohésion est assurée par des liaisons faibles de V.D.W et/ou hydrogène.



-Ramifiées : Les ramifications sur une chaîne linéaire sont généralement courtes, mais peuvent être pour certains polymères industriels, de l'ordre de la chaîne principale, d'où un IP élevé.



-Réticulés : Les chaînes forment un réseau tridimensionnel solide.



Elles sont obtenues par polycondensation de monomères, de fonctionnalité > 2 , ou à partir de polymères linéaires, possédant des fonctions réactives, dans les chaînes que l'on fait réagir avec un agent polyfonctionnel, appelé durcisseur, créant des liaisons de pontage covalentes, solides entre les chaînes.

A l'état solide, selon la disposition des chaînes moléculaires, les polymères linéaires peuvent être :

-Amorphes : Les chaînes macromoléculaires sont imbriquées de façon complexe, caractérisée par l'absence d'ordre moléculaire, et leur comportement dépend fortement de la température, (Fig.A.I.8).

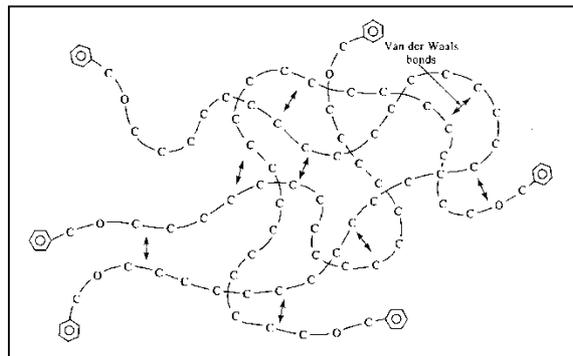


Fig.A.I.8 : Polymère amorphe [4].

-Semi-cristallins : Les chaînes macromoléculaires sont alignées les unes par rapport aux autres, et liées par des liaisons de VDW et/ou hydrogène, selon un certain ordre, et sur une grande distance.

Cette cristallisation des polymères est favorisée si :

Il ya une régularité structurale des chaînes, une absence de ramifications, et de réticulation, un refroidissement lent après fusion.

La régularité des chaînes n'étant jamais entière, les polymères ne sont jamais cristallins à 100%, (Fig.A.I.9).

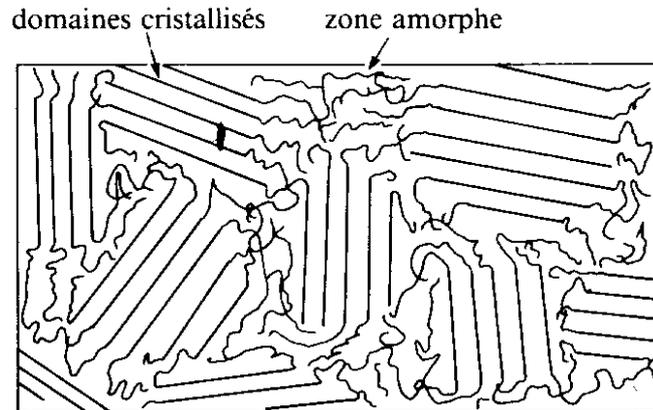
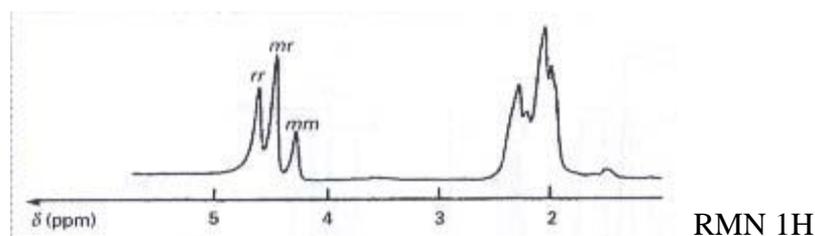
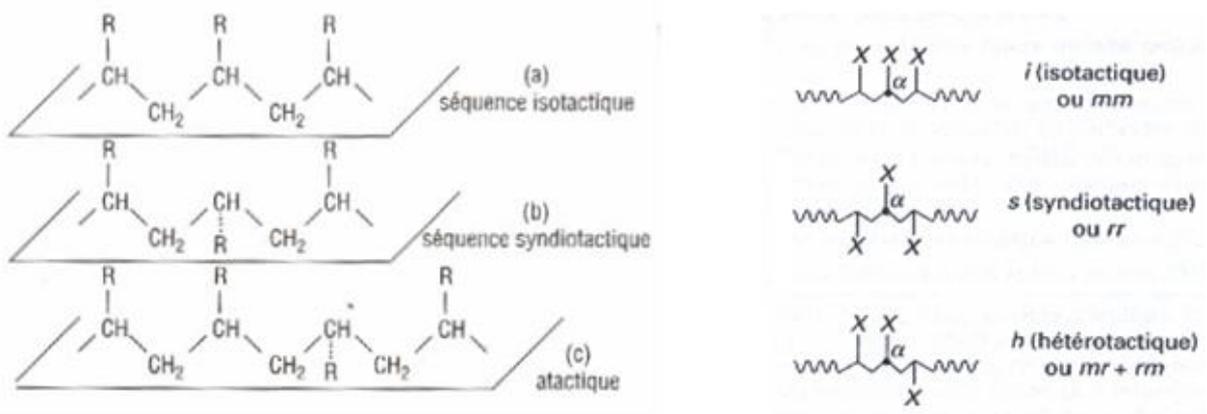


Fig.A.I.9 : Polymère semi-cristallin [4].

A.1.7. Caractérisation de la stéréorégularité des chaînes linéaires (Tacticité)

La régularité des chaînes des polymères vinyliques est fonction de leur taux de tacticité [6]. Il ya deux types d'enchaînement réguliers : Isotactiques, l'enchaînement se fait selon la même configuration du monomère, Syndiotactique, l'enchaînement se fait alternativement selon une configuration donnée et son énantiomorphe. Lorsque la distribution du groupe en position vinylique (R) le long de la chaîne est aléatoire (irrégulière), on dit que le polymère est atactique ou hétérotactique, (Fig.A.I.10).



A.I.8.2. Les polymères thermodurcissables

Polymères à structures réticulés, formant une super macromolécule tridimensionnelle par pontages covalents entre les chaînes (pontages obtenu par cuisson ou par rayonnement), le processus est irréversible, ils sont insolubles et infusibles donc non recyclables. la mise en forme doit être réalisée avant réticulation. résistance mécanique et thermique élevée/thermoplastiques.

A.I.8.3. Les élastomères

Obtenus à partir de polymères linéaires ayant de grandes masses moléculaires comprises entre 100 000 à 500 000 g/mole, qui sont caractérisés par des liaisons secondaires extrêmement faibles d'où un comportement d'un liquide visqueux. Pour être utilisés comme caoutchouc on introduit un certain nombre de liaisons pontales covalentes (réticulation par le soufre ou vulcanisation) qui assure une augmentation de la rigidité et la réversibilité de la déformation mécanique..[8], (Fig.A.I.12).

Nombre de liaisons pontales :

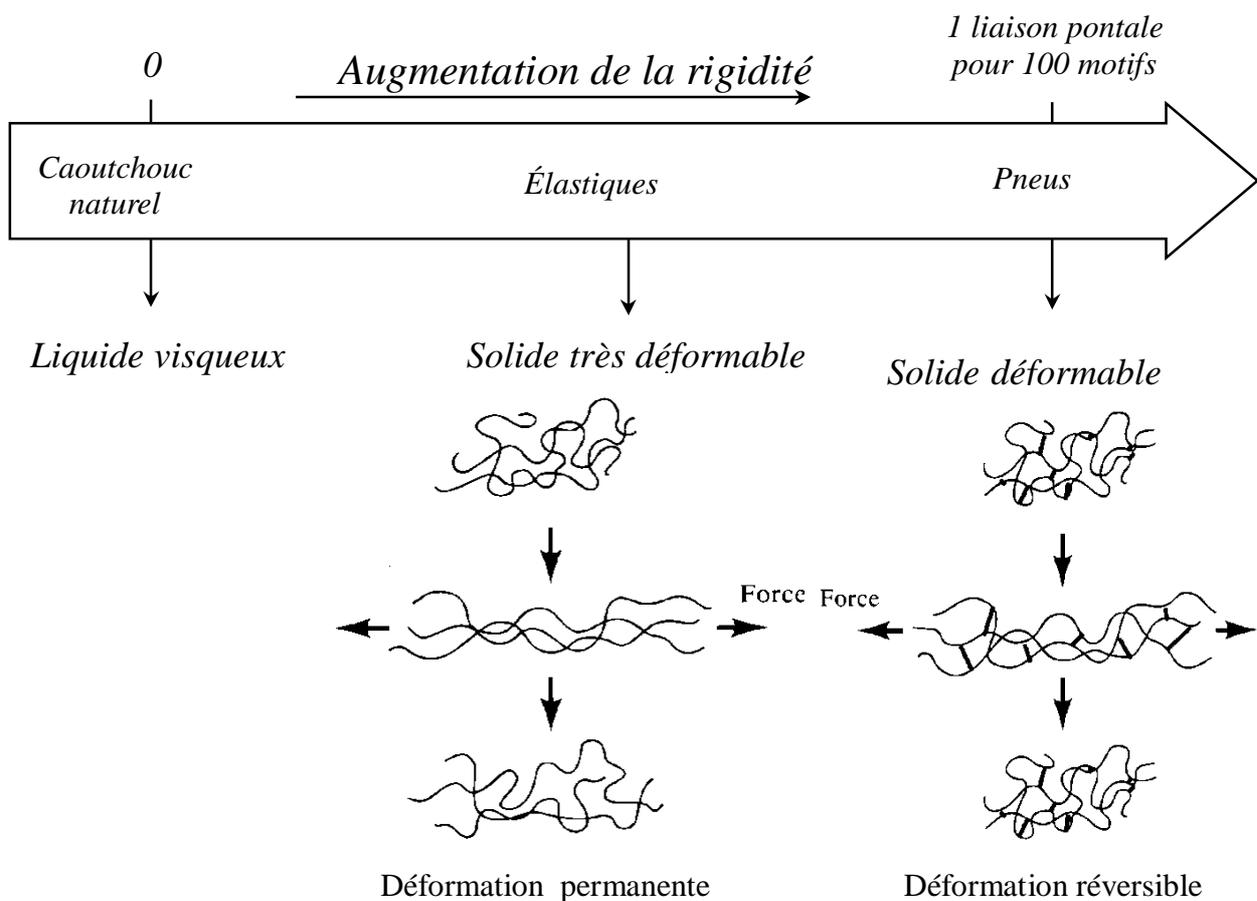


Fig.A.I.12 : Comportement d'un élastomère en fonction du nombre de liaisons pontale [8].

A.I.9. Propriétés des polymères

A.I.9.1. Transitions thermiques des polymères

Dans les polymères linéaires amorphes, il est observé une transition importante qui est la transition vitreuse (T_g). Elle marque le passage de l'état vitreux (Rigidité des chaînes), à l'état caoutchoutique (flexibilité des chaînes), traduisant le caractère viscoélastique de matériaux polymères [6].

Dans les polymères semi-cristallins, la T_g correspondant à la phase amorphe subsiste de manière moins importante, à quoi s'ajoutent les transitions propres à la phase cristalline, la fusion (Au réchauffement) et la cristallisation (au refroidissement), (Fig.A.I.13).

A.I.9.2. Méthodes d'étude

-L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) : est une méthode privilégiée de caractérisation de ces transitions thermiques (variation de C_p).

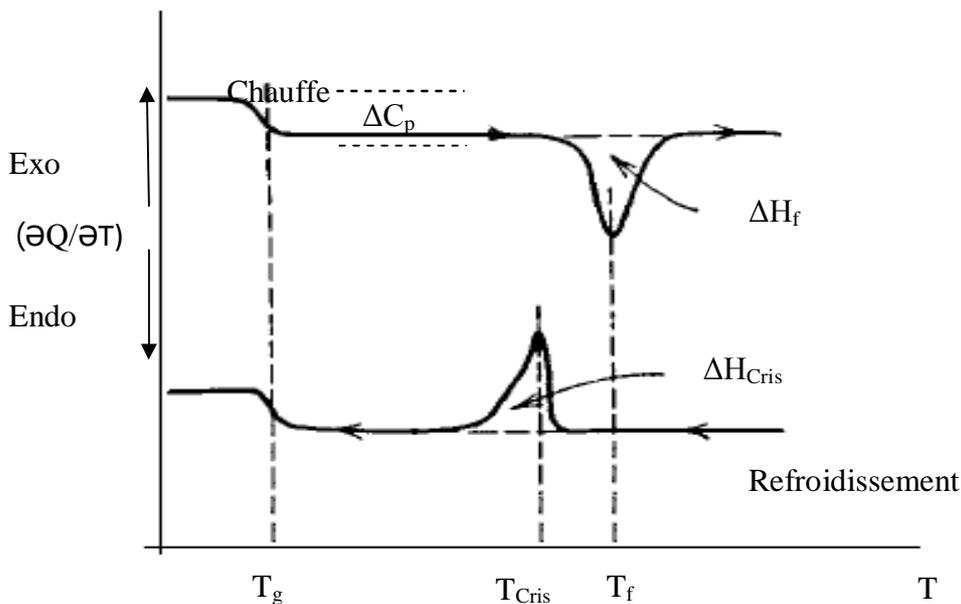


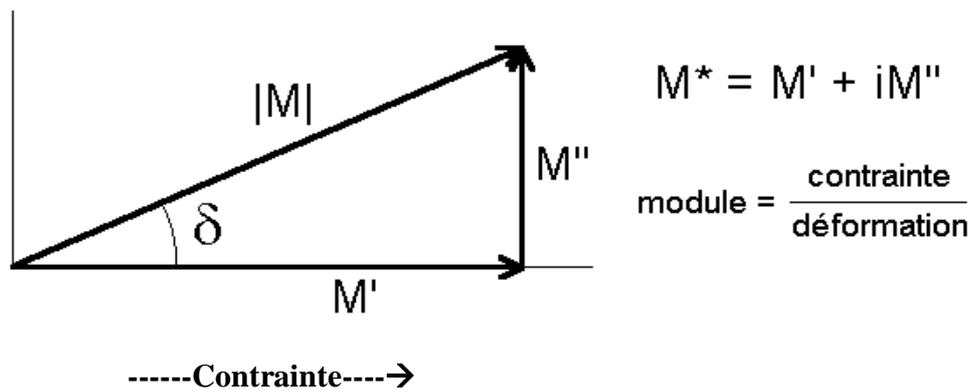
Fig.A.I.13 : thermogramme d'un polymère semi-cristallin [6].

A partir du pic de fusion on peut déterminer le taux de cristallisation : $X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^\circ$.

ΔH_f : enthalpie de fusion de l'échantillon de polymère en j/g ou en j/mole.

ΔH_f° : enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin en j/g ou en j/mole.

-L'analyse mécanique Dynamique (DMA) : Elle est basée sur les propriétés viscoélastiques des polymères. Elle permet à partir d'une sollicitation oscillatoire de fréquence donnée, et en fonction de la température, de déterminer en particulier la composante élastique du module de Young E' (essai de traction) ou de coulomb G' (essai de cisaillement) et sa composante visqueuse E'' ou G'' correspondant au module de perte [9,10].



La tangente delta, $\tan \delta = M''/M'$ correspond au facteur d'amortissement ou facteur de perte, dont la valeur maximale nous donne, avec une grande précision, la valeur de Tg.

Nous donnons à titre d'exemple, le spectre dynamique obtenu par DMA d'un polymère thermoplastique (Fig.A.I.14).

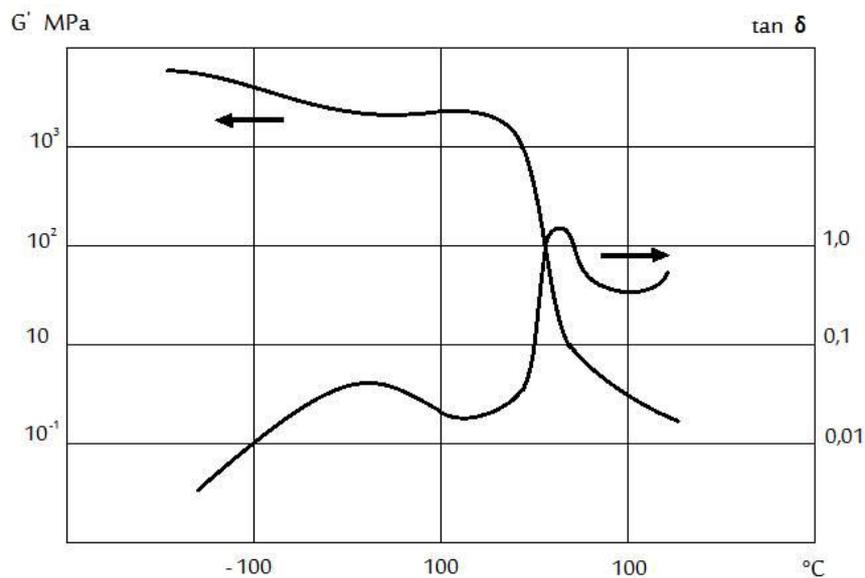


Fig.A.I.14 : Module élastique (G') et tangente de l'angle de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température à fréquence fixe [10].

La T_g est une donnée technologique très importante. Elle marque la frontière entre deux états fondamentaux des polymères : l'état vitreux, dur et cassant, et l'état caoutchoutique ; le phénomène de transition vitreuse est d'autant plus marqué que la proportion de la phase amorphe est importante. Le taux de cristallinité a un effet très important sur les propriétés thermo mécaniques (Fig.A.I.15). Au point de vue technologique, la connaissance de la T_g est très importante, d'un côté la température de mise en œuvre des polymères doit être supérieure à la T_g , d'un autre côté, la température d'utilisation des polymères doit être suffisamment éloignée de la T_g pour ne pas avoir des fluctuations sur les propriétés mécaniques, telle que $T_g > T$ d'utilisation ou $T_g < T$ d'utilisation, selon que le matériau est utilisé à l'état rigide où à l'état caoutchoutique [4,7].

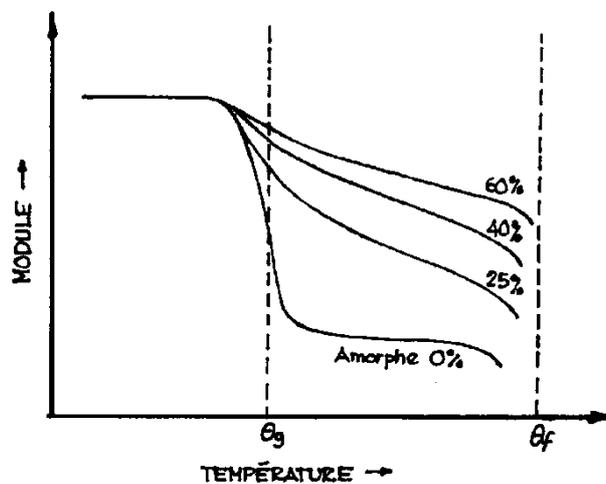


Fig.A.I.15 : Effet du taux de cristallinité sur le module d'élasticité [7].

A.I.9.3. Propriétés mécaniques

Quelques exemples de courbes contrainte-allongement, Cas d'un thermoplastique ductile : polymères semi-cristallins (Nylon 6.6, PEHD), (Fig.A.I.16) [11].

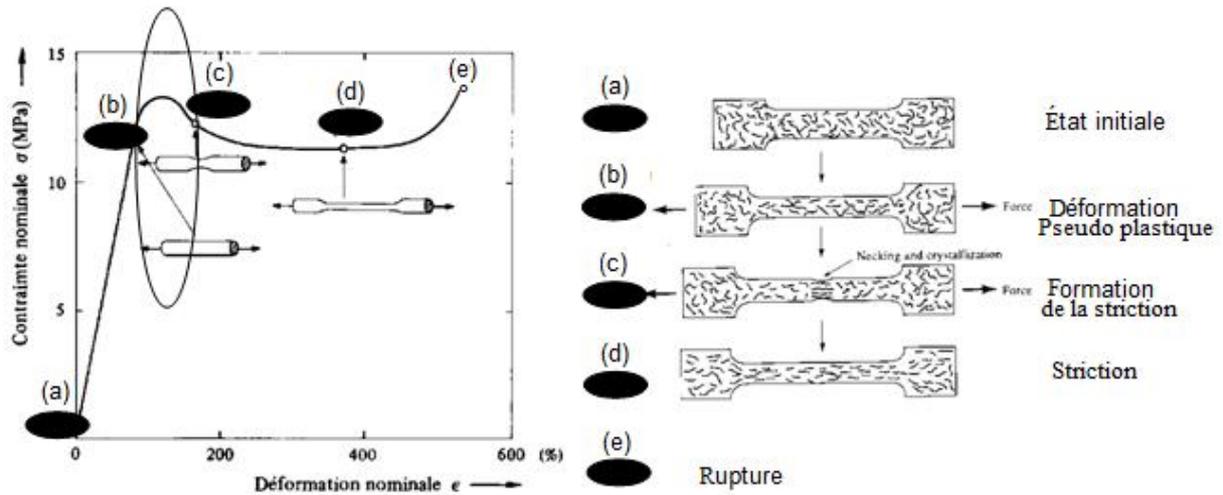


Fig.A.I.16 : courbe de contrainte déformation d'un thermoplastique ductile [11].

La variation du comportement ductile-fragile et de la résistance à la traction est importante sur un domaine de température restreint, nous donnons en exemple le PMMA, thermoplastique amorphe de $T_g = 105^\circ\text{C}$, (Fig.A.I.17).

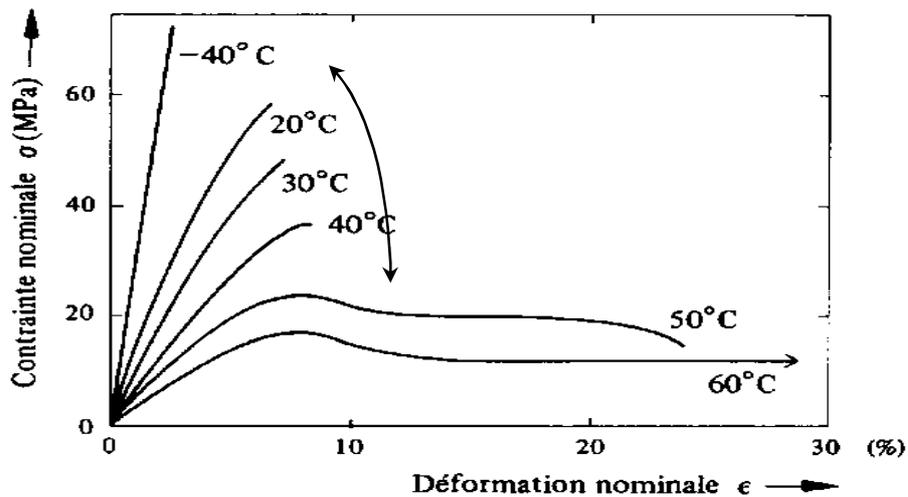


Fig.A.I.17 : courbes de contrainte déformation du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) en fonction de la température [11].

Chapitre II :
Le polychlorure de vinyle(PVC) et
le polystyrène(PS)

II. Le Polychlorure de vinyle(PVC) et le Polystyrène(PS)

A.II.1. Le chlorure de polyvinyle (PVC)

Le PVC est la deuxième matière plastique le plus utilisé dans le monde, après le polyéthylène.

Le PVC est un membre d'une famille de polymères thermoplastiques (polymères qui sont faciles à mouler et former par chauffage. Il est obtenu par la polymérisation radicalaire en masse ou en suspension du chlorure de vinyle. (Fig.A.II.1) [12].

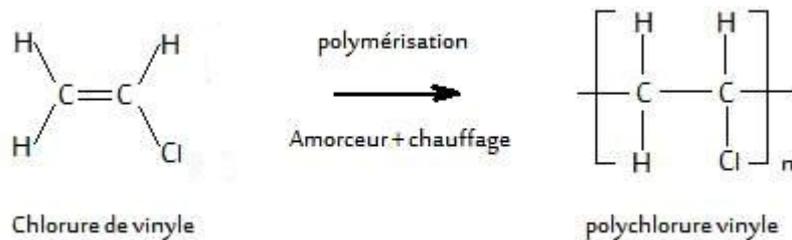


Fig.A.II.1: Schéma global de la polymérisation du chlorure de polyvinyle [12].

Le PVC vierge est inutilisable en pratique. Le PVC commercial correspond à un composé formé de plusieurs additifs dont le plus important est le plastifiant. Selon le pourcentage de plastifiant utilisé, on obtient un PVC simple, semi-rigide ou rigide.

Le PVC est un polymère amorphe (cristallinité < 10%), possède de bonnes propriétés mécaniques et diélectriques mais dont le plus grand défaut est sa très mauvaise stabilité thermique.

A.II.2. Le polystyrène (PS)

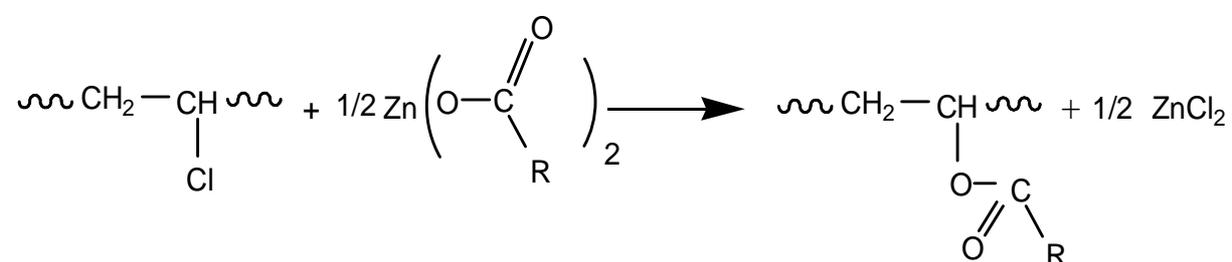
Le polystyrène est un polymère thermoplastique amorphe. Fabriqué à partir du monomère styrène (vinylbenzène) (Fig.A.II.2). La technique de synthèse la plus utilisée est la polymérisation en émulsion.

Le PS est un polymère rigide de transition vitreuse T_g aux alentours de 100°C . Il possède des bonnes propriétés mécaniques et diélectriques mais possède une mauvaise tenue aux solvants [13].

Pour remédier à cette mauvaise tenue à la chaleur du PVC [14], on utilise de stabilisants thermiques à base d'alkylcarboxylate métallique $R-CO_2-M-CO_2-R$ où ($M = Zn, Ca..$).

Pour nos produits nous avons utilisés le stabilisant thermique commercial Baeropan MC 8703 KA de la société "Cognis Plastic Technologie", qui est un mélange mixte d'alkylcarboxylate de calcium et d'alkylcarboxylate de zinc.

Conformément au mécanisme développé par Frye Horst, les alkyl-carboxylates de Zn réagissent avec le PVC en déplaçant les atomes de chlores labiles qui sont alors substitués par les groupements carboxylates beaucoup plus stables [15].



L'utilisation des stabilisants à base de Zn entraîne ainsi la formation de $ZnCl_2$ acide de Lewis fort qui a l'inconvénient de provoquer un effet catalyseur sur la dégradation du PVC ; pour palier à cet effet, les stabilisants à base de Zn sont utilisés en synergie avec ceux à base de Ca .

Il a été montré [16] qu'il y a une réaction d'échange entre les carboxylates de Ca et ceux du Zn selon la réaction d'équilibre suivante :

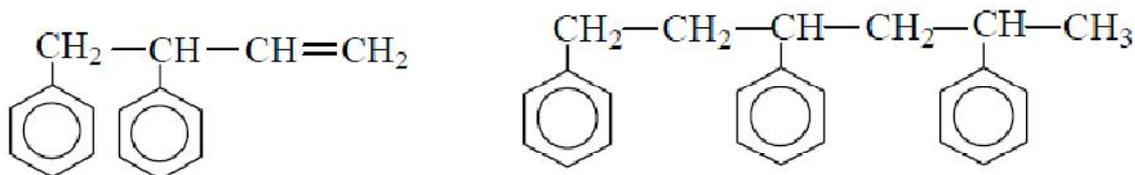


L'effet synergique des carboxylates de Ca est ainsi dû à la fois à l'élimination du $ZnCl$ et à la régénération du stabilisant principal $\text{Zn} \left(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} \right)_2$.

Par ailleurs la formation de $CaCl_2$, contrairement à $ZnCl_2$ ne provoque pas de réaction de déhydrochloruration.

A.II.4. Dégradation thermique du PS

Le mécanisme de dégradation thermique de PS se fait pratiquement en une étape. Ce mécanisme correspond à un processus de dépolymérisation des chaînes macromoléculaires, entraînant la formation d'une grande quantité de monomère styrène, au quel il faut ajouter la formation d'oligomères légers suivant [17] :



Dimère

Trimère

Nous donnons dans le tableau suivant (tableau.A.II.1) les principaux produits de dégradation thermique du PVC et du PS [18].

Tab.A.II.1 : les principaux produits de dégradation thermique du PVC et du PS [18].

Polymères	Produits de dégradation	En cas de pyrolyse ou de Combustion
PVC	A partir de 175-200°C : - Chlorure d'hydrogène - Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (benzène...) et éventuellement : - Chlorure de vinyle résiduel - Aldéhydes (formaldéhyde, acroléine...) et/ou anhydride phtalique issus de la décomposition de certains plastifiants (phtalates...)	_ Monoxyde de carbone _ Dioxyde de carbone _ Chlorure d'hydrogène _ Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (benzène)

PS	A partir de 250°C : - Styrène et ses oligomères - Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (benzène, éthylbenzène, cumène) - Aldéhydes (benzaldéhyde..)	_ Monoxyde de carbone _ Dioxyde de carbone _ Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène, styrène)
----	---	--

A.II.5. Les mélanges PVC/PS

A.II.5.1. Les mélanges de polymères

Les mélanges de polymères correspondent à des mélanges d'homopolymères et/ou de copolymères qui donnent lieu au sens thermodynamique du terme à des mélanges miscibles ou non miscibles (la majorité des cas) [19,20].

A.II.5.1.1. Mélanges miscibles

Mélanges de polymères donnant lieu à un système homogène (monophasé) en toute proportion à l'échelle moléculaire. La variation de leurs propriétés suit la loi des mélanges simples.

A.II.5.1.2. Mélanges non miscibles (ou immiscibles)

Mélanges de polymères donnant lieu à un système hétérogène (hétérophasé) dont les propriétés dépendent de la morphologie des différentes phases, cette dernière étant elle-même dépendante de la composition et de la technique de mise en œuvre du mélange.

A.II.5.1.3. Mélanges compatibles

Les mélanges non miscibles donnent lieu en général à des propriétés plus faibles que celles des polymères de base, cependant, on peut par un procédé physique ou chimique modifier les propriétés interfaciales et morphologique, entraînant ainsi l'amélioration d'une manière significative d'une propriété physique donnée ; cette opération s'appelle la compatibilisation, c'est le cas par exemple du PS choc qui est un mélange immiscible mais compatible de Polystyrène (PS) et de Polybutadiène (PB), en effet la faible résistance au choc du PS (thermoplastique) est remarquablement améliorée par le PB (élastomère).

A.II.6. Thermodynamique des mélanges binaires de polymères

Thermodynamiquement, l'état de miscibilité d'un mélange de deux constituant 1 et 2 est régi par l'enthalpie libre qui pour une température, une pression et une composition donnée est définie par la relation suivante :

$$\Delta G_m(T,P,X_i) = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Où ΔH_m est l'enthalpie du mélange et ΔS_m est l'enthalpie du mélange.

La condition nécessaire mais non suffisante pour qu'un mélanges A et B soit miscible est que ΔG_m soit négative.

Le terme enthalpique est généralement positif, car les énergies d'interactions entre les molécules des deux espèces différentes 1 et 2 sont inférieures à celles des énergies d'interactions entre les molécules de la même espèce A ou B.

D'autre part, il y a augmentation de l'enthalpie ($\Delta S_m > 0$) due à l'augmentation du désordre lors du mélange, cependant cette augmentation est très faible dans le cas du mélange de polymères comparativement au cas des molécules simples du fait des faibles possibilités d'arrangement des macromolécules.

On rappelle que la variation d'entropie peut être définie d'une manière statique par la relation de BOLTZMAN.

$$\Delta S = k \ln W \quad (2)$$

K : Constante de Boltzmann

W : Nombre de complexions (ou d'arrangements différents possibles des constituants).

W (polymères) \lll W molécules simple

En conséquence ΔG_m prend le signe de ΔH_m et sera donc positive ce qui entraîne que les mélanges dde polymères sont en général des systèmes hétérogènes.

A.II.7. Mélanges PVC/PS

En pratique, deux polymères immiscibles donneront lieu à deux températures de transition vitreuses (T_g) correspondant aux deux phases du mélange.

A l'inverse une seule température de transition vitreuse caractérise un mélange miscible ou compatible. Ce mélange correspond au final à un nouveau matériau.

Une précédente étude effectuée au niveau de notre département sur les mélanges PVC/PS par DSC [21] a montré l'existence de deux T_g (Fig.A.II.3), donc la non miscibilité du PVC et du PS.

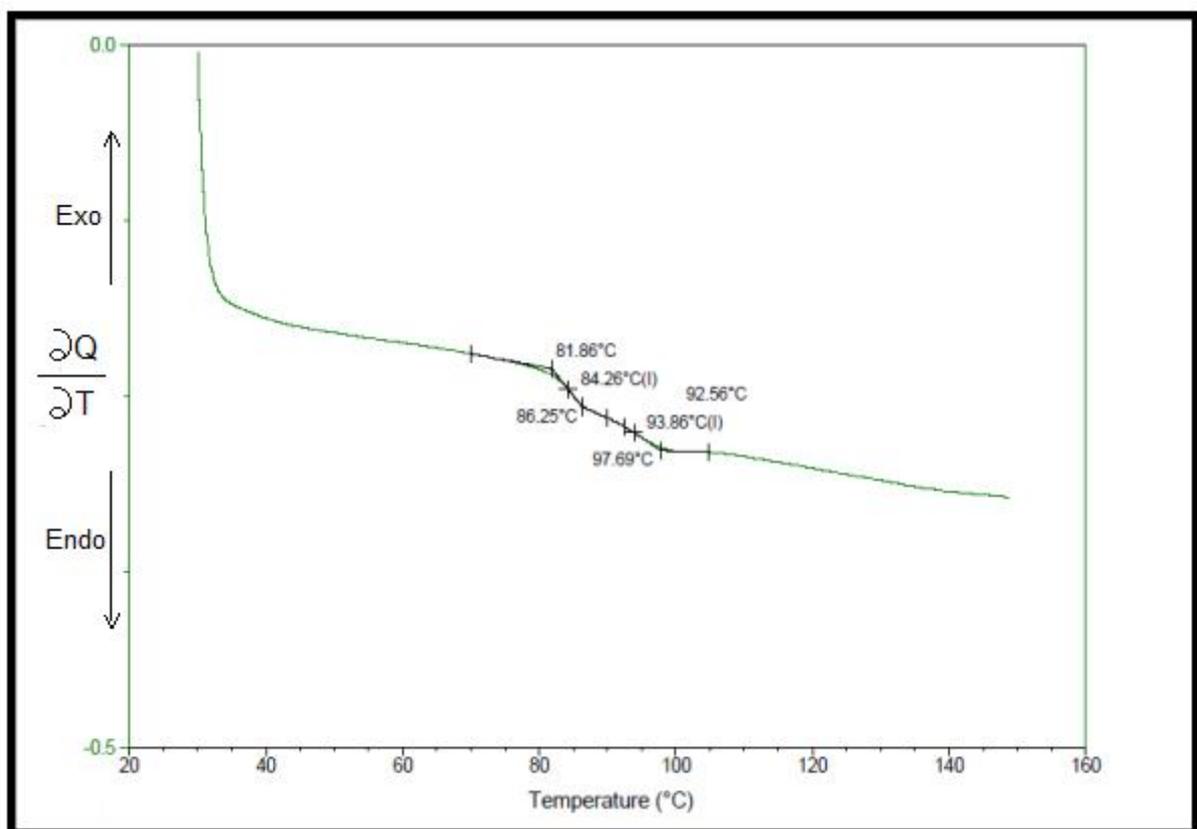


Fig.A.II.3 : Thermogramme de DSC du mélange PVC/PS, 50/50 vitesse de chauffe 50°C/min [21].

Cette non miscibilité du mélange PVC/PS est tout à fait prévisible, du fait de la nature chimique antagoniste des deux polymères, l'un polaire (PVC) et l'autre apolaire (le PS), Cette non affinité entraîne une ségrégation des deux phases.

Partie B

Partie Expérimentale

Chapitre I :
Techniques Expérimentales

I. Techniques expérimentales

B.I.1. Matériaux utilisés et mise en œuvre des mélanges

Les matériaux utilisés sont le PVC vierge (k.wert = 67-70, densité = 1.4 g/cm³), le PS, commercialisés par la société ENIP de SKIKDA. Le stabilisant thermique est un alkyle carboxylate métallique mixte (Zn/C) Baeropan M-C 8703 KA, a été utilisé a raison de 2% en masse par rapport au PVC.

Les mélanges de composition 0% à 100% ont été élaborés à l'état fondu par malaxage à 130°C (malaxeur double cylindres schwabenthan polymix 200P) suivi d'une extrusion à 150°C et 30 tr/mn (extrudeuse Monovis), (Tableau.B.I.1).

Tab.B.I.1 : Composition des mélanges PVC / PS +stabilisant.

Mélanges	Compositions massiques PVC / PS	Les quantités des matériaux en (g)		
		PVC	PS	Stabilisant
E1	100/0	400	0	8
E2	80/20	320	80	6.4
E3	70/30	280	120	5.6
E4	60/40	240	160	4.8
E5	50/50	200	200	4.0
E6	30/70	120	280	2.4
E7	0/100	0	400	0

Avant d'effectuer les mélanges, la résine du PVC sous forme de poudre est séchée à l'étuve à une température de 90°C pendant 24h pour enlever les traces d'eau (le PVC étant relativement hygroscopique).

L'étape initiale du mélangeage consiste à passer les constituants du mélange dans un malaxeur à deux cylindres de type SCHWABENTHAN POLYMIX 200P, la température des deux cylindres est de 130°C, l'épaisseur entre les deux cylindres était de 0.5cm.

Après refroidissement, les films (feuilles) obtenus sont broyés avant de passer à la phase finale d'élaboration des mélanges qui est l'extrusion. Nous avons utilisé une extrudeuse mono-vis de type BRABENDER PLE 330, le diamètre de la vis est $D=19\text{mm}$, l'opération est effectuée dans les mêmes conditions pour tous les mélanges :

Température de la zone 1 (alimentation) $T_1 = 145\text{ °C}$

Température de la zone 2 (compression) $T_2 = 150\text{ °C}$

Température de la zone 3 (pompage et tête de vis) $T_3 = 150\text{ °C}$

La vitesse de rotation est de 35 tr/min.

On obtient des bandes plus ou moins transparentes avec des épaisseurs qui varient entre 0.55 et 0.65 cm.

L'extrusion est une injection continue. La matière chauffée par le corps de chauffe, malaxée par la vis, est poussée au travers de la buse, appelée filière.

Ces machines permettent d'extruder toutes sortes de profils, tels que : tubes, gaines feuilles, fils. Tous les produits sortant des extrudeuses doivent être immédiatement refroidis, pour éviter toute déformation du profil [22].

Nous donnons ci-dessous le schéma de principe d'une extrudeuse monovis (Fig.B.I.1).

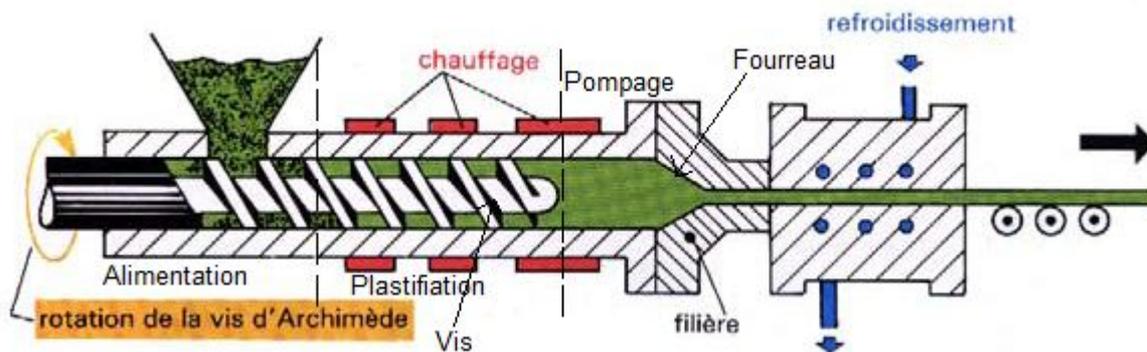
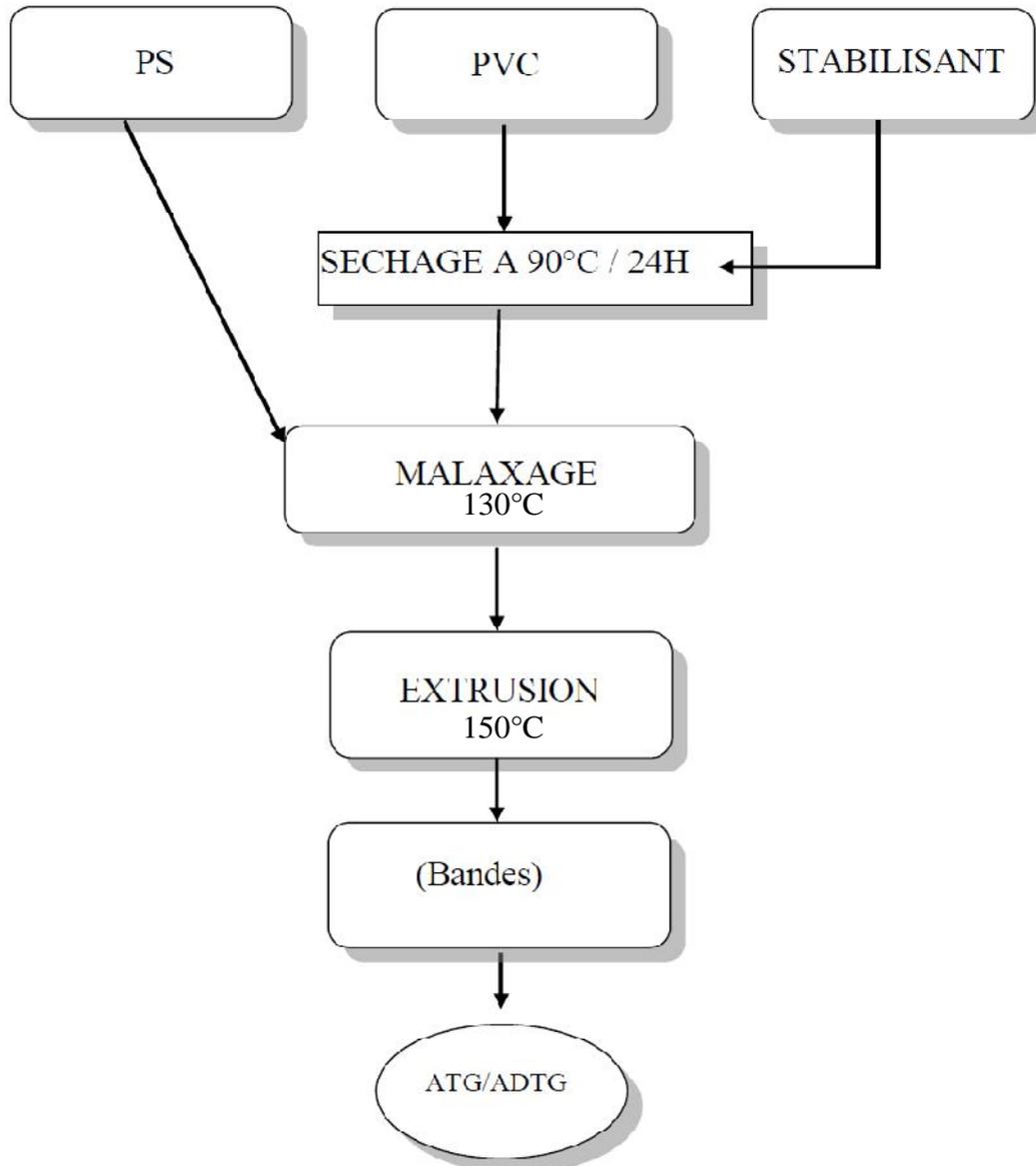


Fig.B.I.1 : Schéma de principe d'une extrudeuse monovis [22].

Les différents mélanges élaborés ont été alors caractérisés par l'analyse thermogravimétrique (ATG, ATGD).

Les différentes étapes d'élaboration et de caractérisation sont résumées par l'organigramme suivant :



Organigramme d'élaboration et de caractérisation des mélanges

B.I.2. Analyses thermogravimétriques (ATG, ATGD)

L'analyse thermogravimétrique (ATG, ATGD) permet de quantifier la perte de masse d'un matériau mais aussi d'évaluer la cinétique de cette perte sous atmosphère contrôlée. Ceci, soit au cours d'une montée en température (mesures dynamiques) soit lors d'une isotherme [23].

Nous donnons ci-dessous (Fig.B.I.2), le schéma de principe d'un appareil d'analyse thermogravimétrique :

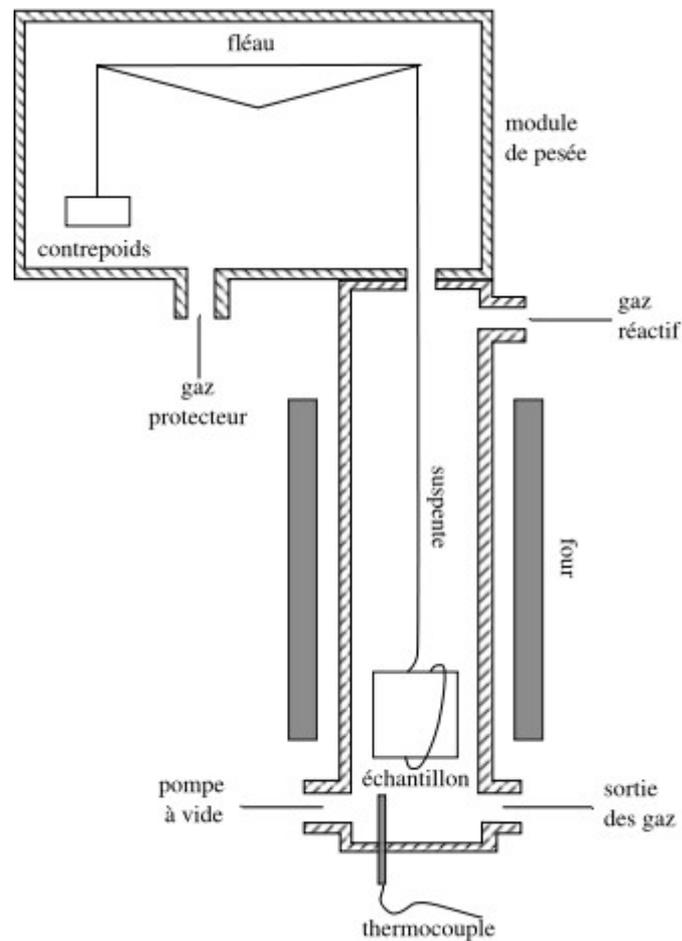


Fig.B.I.2 : Schéma de principe d'un appareil d'analyse thermogravimétrique (ATG) [23].

B.I.3. Caractéristiques thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques de nos mélanges ont été réalisées sur des échantillons de 3 à 9 mg sous atmosphère inerte (N_2), sur un appareil de type Universal V2.5H TA Instruments ; la plage de température utilisée est de $25^\circ C$ à $650^\circ C$ avec une vitesse de chauffe de $50^\circ C/mn$.

A partir des thermogrammes obtenus, nous avons déterminé les caractéristiques des différentes étapes de dégradation (température de début et de fin de dégradation, perte de masse...) ; comme montré en (Fig.B.I.3).

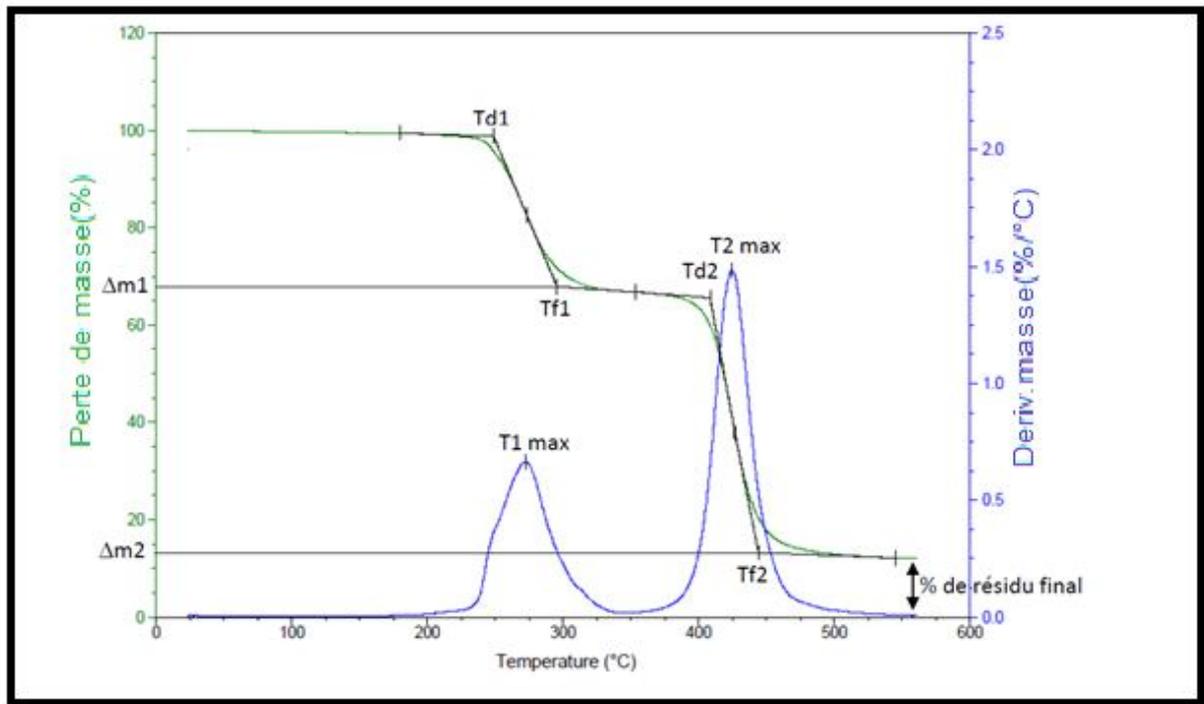


Fig.B.I.3 : Thermogramme modèle d'un mélange PVC /PS 50/50.

Les indices (1) et (2) correspondent respectivement à la 1ère et à la 2ème étape de dégradation.

La perte de masse Δm est définie par :

$$\Delta m = \left(1 - \frac{m_f}{m_0} \right) \times 100 \quad (2.8)$$

m_0 : masse initiale.

m_f : masse résiduelle correspondent respectivement à la fin à la 1ère et à la 2^{ème} étape de dégradation.

Chapitre II :
Résultats et Discussion

II. Résultats et Discussion

B.II.1. Analyse thermogravimétrique du PVC

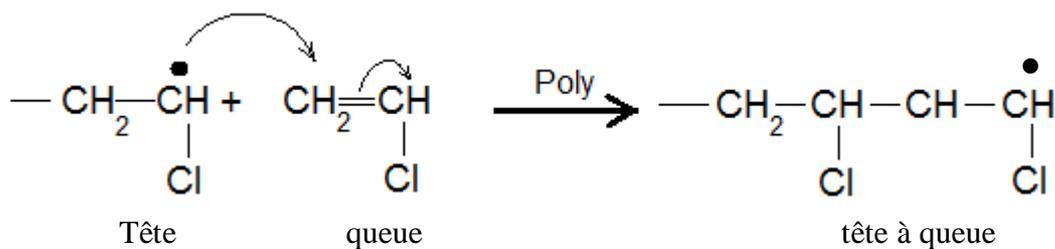
Le thermogramme de PVC (Fig.B.II.1) présente globalement deux grandes étapes de dégradation bien distinctes :

- Une première étape dans le domaine de température compris entre 260°C et 330°C correspondant au phénomène de la perte de masse du PVC par déshydrochloration, entraînant la formation de polyènes.

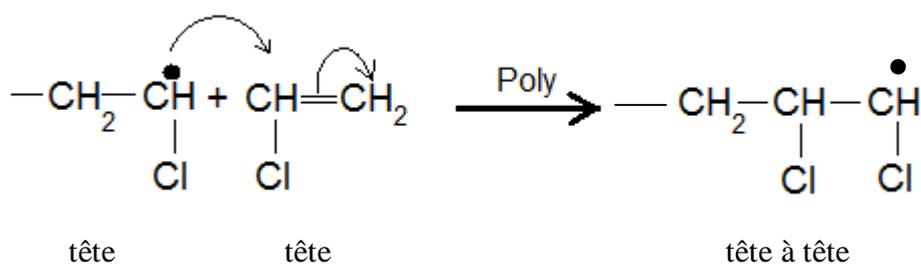
L'observation plus fine de cette première étape montre un léger changement de pente avant la fin de cette étape sur la courbe de perte de masse et de manière encore plus claire sur la courbe dérivée correspondant à la vitesse de perte de masse, caractérisé par un pic à $T_{max}=276.4^{\circ}\text{C}$ suivi par un deuxième pic vers 300°C.

Cette déshydrochloration en cascade est due à notre avis au fait que l'enchaînement des monomères dans la polymérisation radicalaire (en particulier lors des synthèses industrielles), n'est pas régulier, il ya en effet deux sortes d'enchaînements :

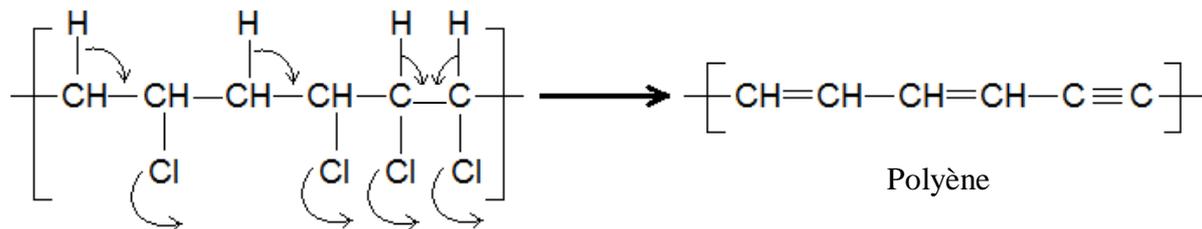
L'enchaînement tête à queue c'est l'enchaînement majoritaire (plus de 80%) :



L'enchaînement tête à tête c'est l'enchaînement minoritaire (moins de 15%) :



Les énergies de la réaction d'élimination de HCl seront légèrement différentes dans les deux types d'enchaînement. Les polyènes obtenus au final présenteront des doubles et des triples liaisons :



- Deuxième étape : Domaine de température de 400°C et 500°C et correspondant à la dégradation des polyènes formés lors de la première étape de dégradation.

On observe aussi que la perte de masse n'est pas totale par la présence au-delà de 500°C d'un palier de perte de masse égale à environ 90%, c'est-à-dire que la dégradation du PVC donne lieu au final à un résidu total de 10% ce résidu et dû à la formation de réticulât «infusible» issus des polyènes.

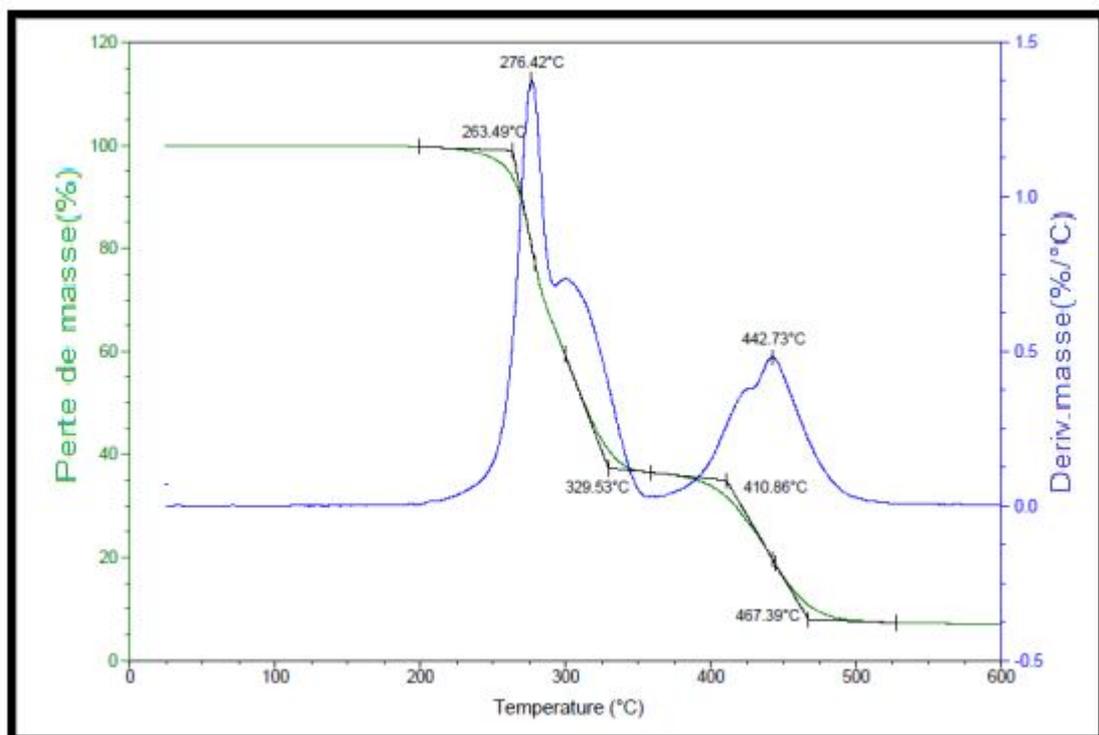


Fig.B.II.1 : Thermogramme ATG/DTG du PVC pur, vitesse de chauffe 50°C/min.

B.II.2. Analyse thermogravimétrique du PS

Le thermogramme du PS (Fig.B.II.2) se présente sous forme d'un pic principal entre 220°C et 410°C où 95% du PS est dégradé, suivi d'un très faible pic entre 420°C et 510°C ; au-delà de 510°C le polymère est complètement dégradé.

Nous observons aussi que la dégradation entre 220°C et 410°C ne se fait pas d'une manière continue, en effet, la courbe de ATG nous montre un changement de pente se traduisant par un épaulement au niveau de la courbe de vitesse de dégradation(ATGD) à environ $T = 325^\circ\text{C}$ et correspondant à une perte de masse 15%, Cette observation suggère des sous mécanismes de dégradation différents, l'un entre 220°C et 380°C et l'autre entre 380°C et 410°C.

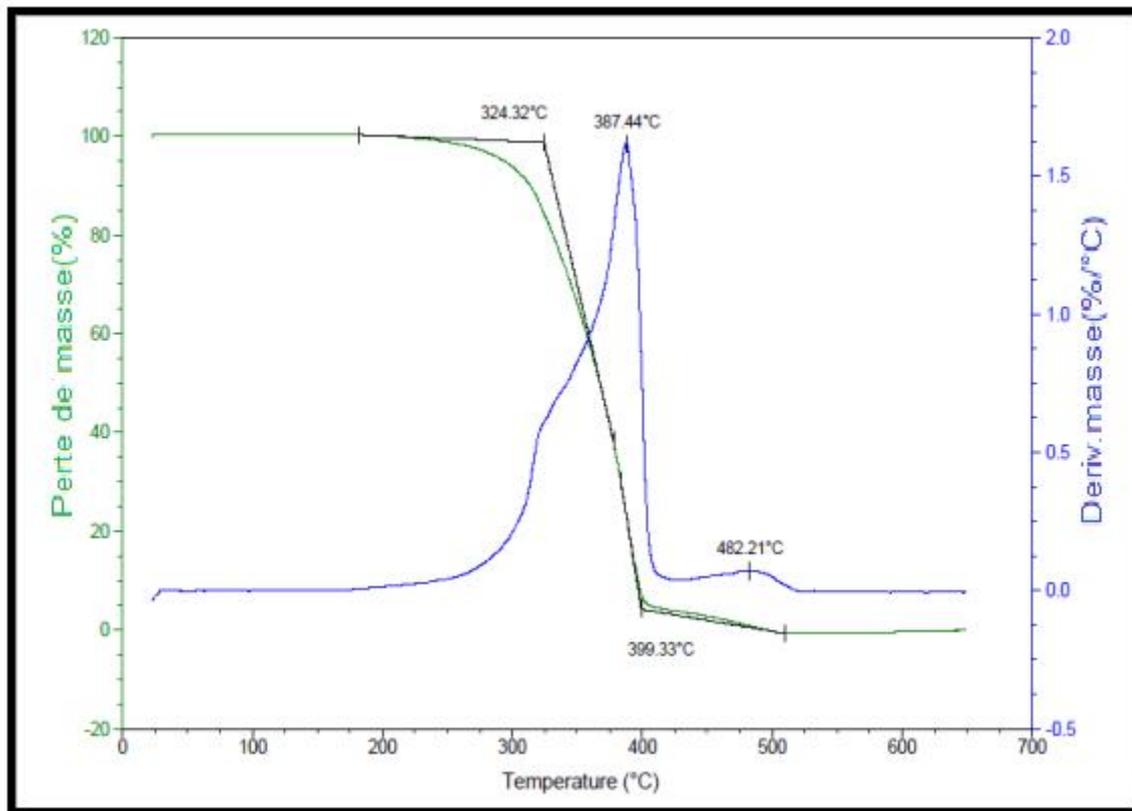


Fig.B.II.2 : Thermogramme ATG/DTG du PS pur, vitesse de chauffe 50°C/min.

Les thermogrammes des mélanges (Fig.B.II. 3, 4, 5, 6, 7) présentent tous deux étapes de dégradation, une première étape entre 200 et 300°C est une deuxième étape entre 380 et 525°C.

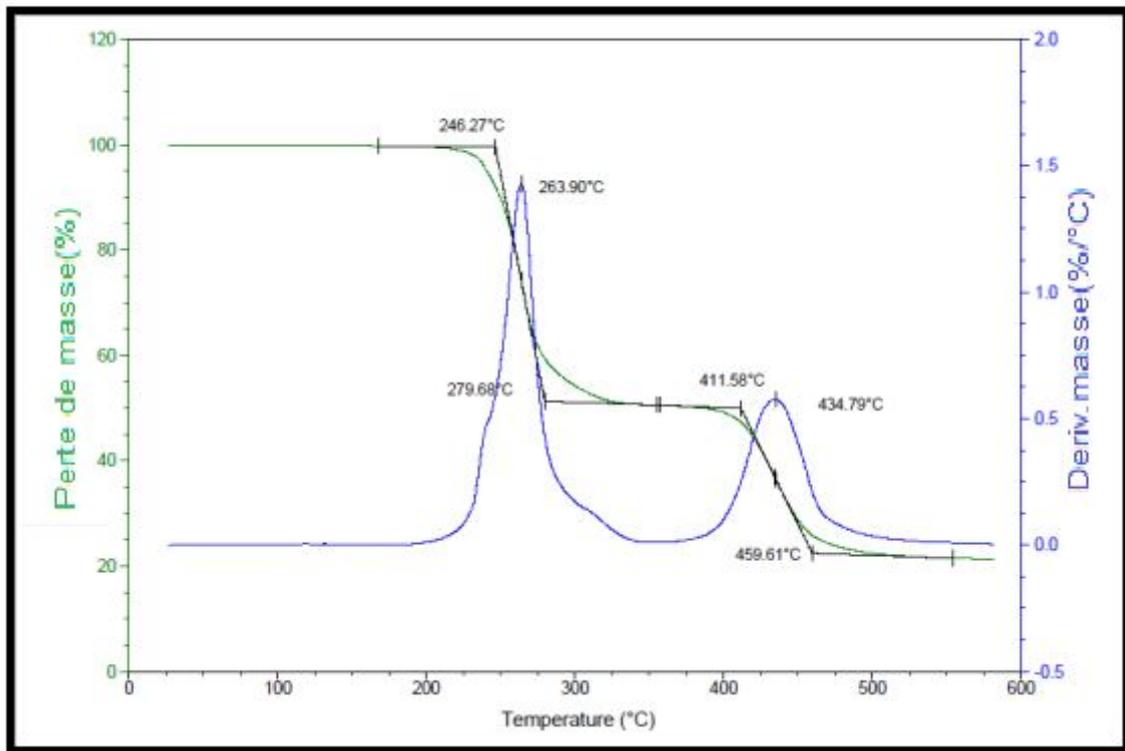


Fig.B.II.3 :Thermogramme ATG/DTG du mélange PVC/PS 80/20, vitesse de chauffe 50°C/min.

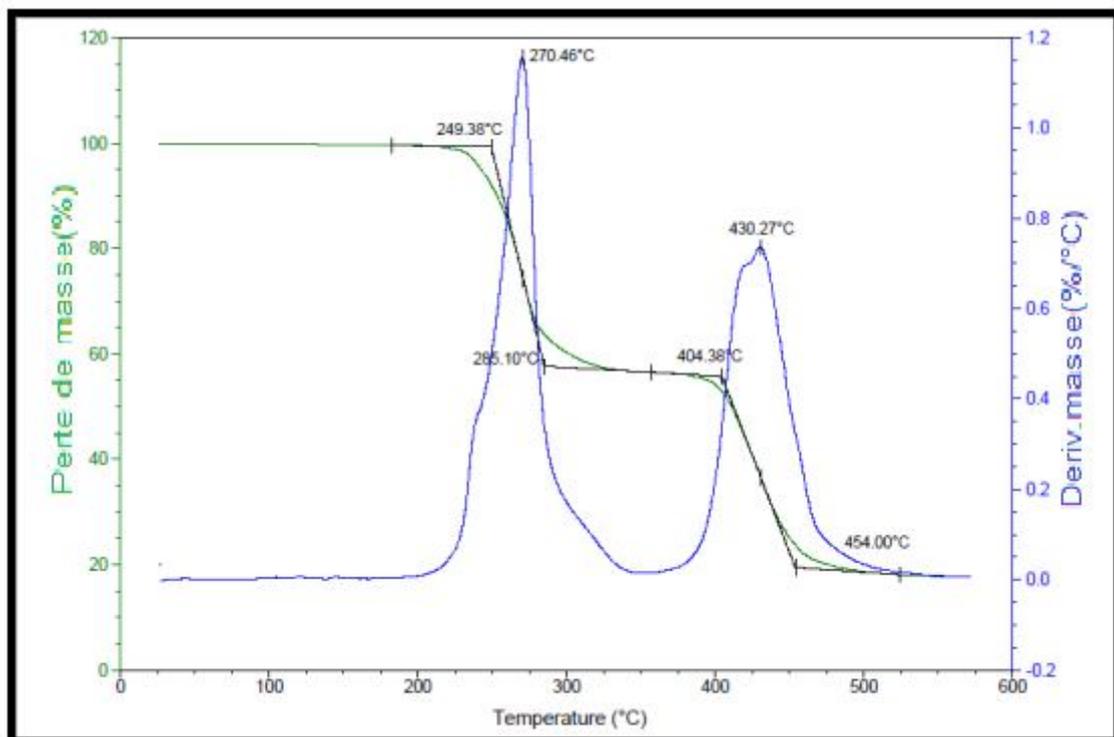


Fig.B.II.4 :Thermogramme ATG/DTG du mélange PVC/PS 70/30, vitesse de chauffe 50°C/min.

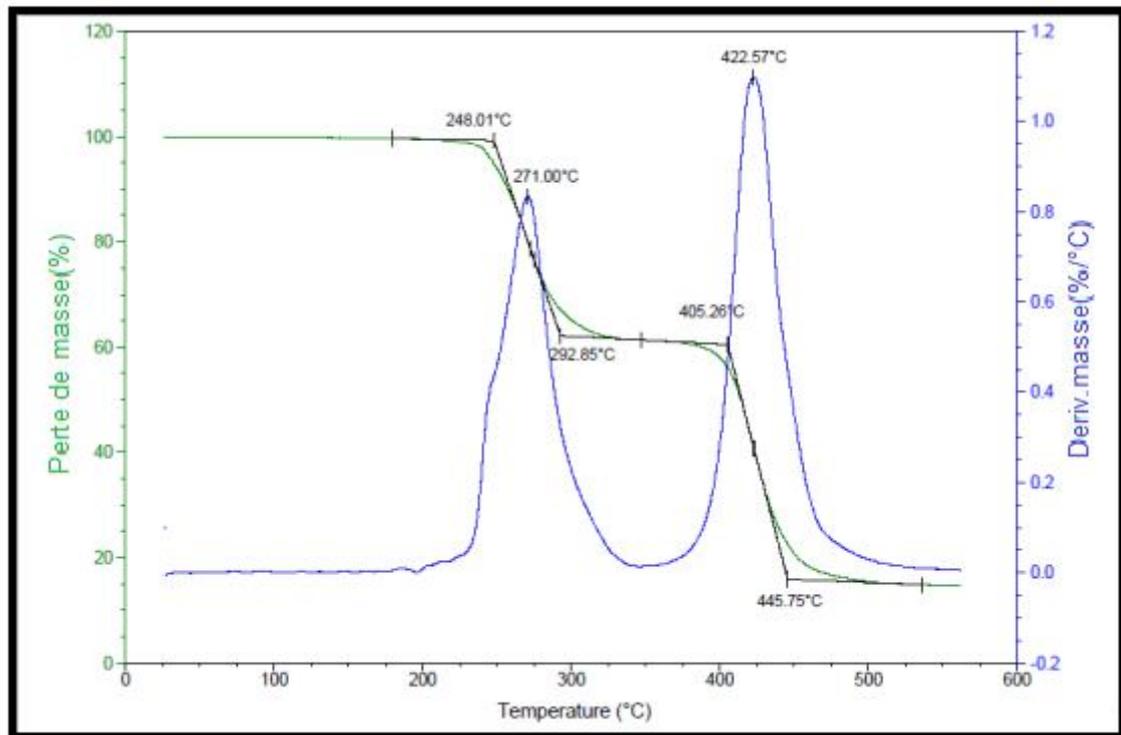


Fig.B.II.5 :Thermogramme ATG/DTG du mélange PVC/PS 60/40, vitesse de chauffe 50°C/min.

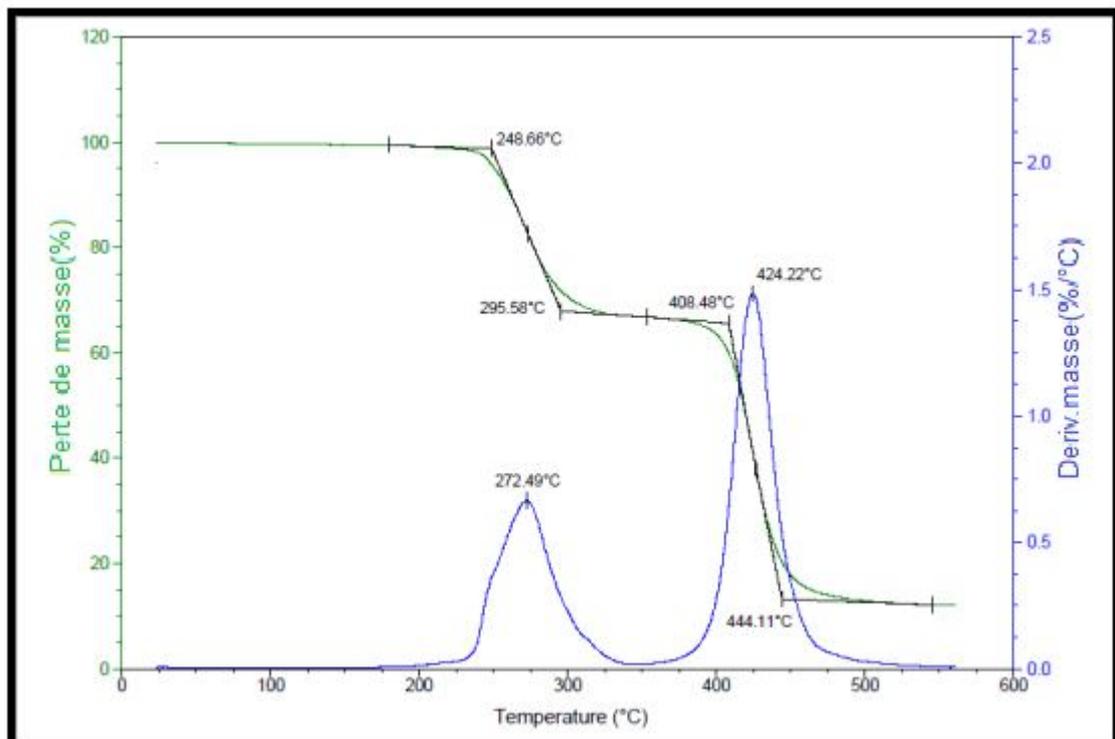


Fig.B.II.6 :Thermogramme ATG/DTG du mélange PVC/PS 50/50, vitesse de chauffe 50°C/min.

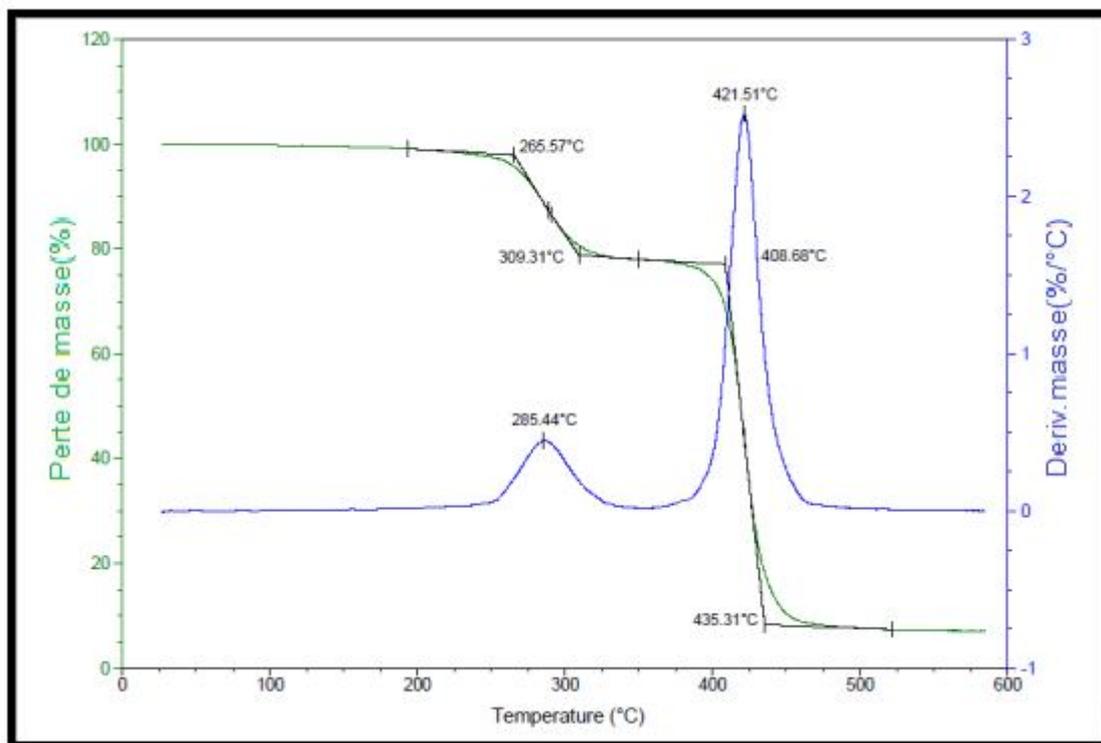


Fig.B.II.7 : Thermogramme ATG/DTG du mélange PVC/PS 30/70, vitesse de chauffe 50°C/min.

B.II.3. Première étape de dégradation

La température de début de dégradation de la première étape (T_{d1}) est d'une part pratiquement constante ($247 \pm 2^\circ\text{C}$) et d'autre part, beaucoup plus proche de T_{d1} du PVC pur (263°C) que celle du PS pur ($\approx 324^\circ\text{C}$), il faut noter que T_{d1} du mélange 30/70 est la même que celle du PVC pur. Pour la température à la vitesse maximum de dégradation $T_{1\text{max}}$ (Fig.B.II. 8, 9), elle diminue légèrement en fonction de l'augmentation du taux de PVC, tout en demeurant inférieure à celle du PVC, sauf celle de la composition 30/70.

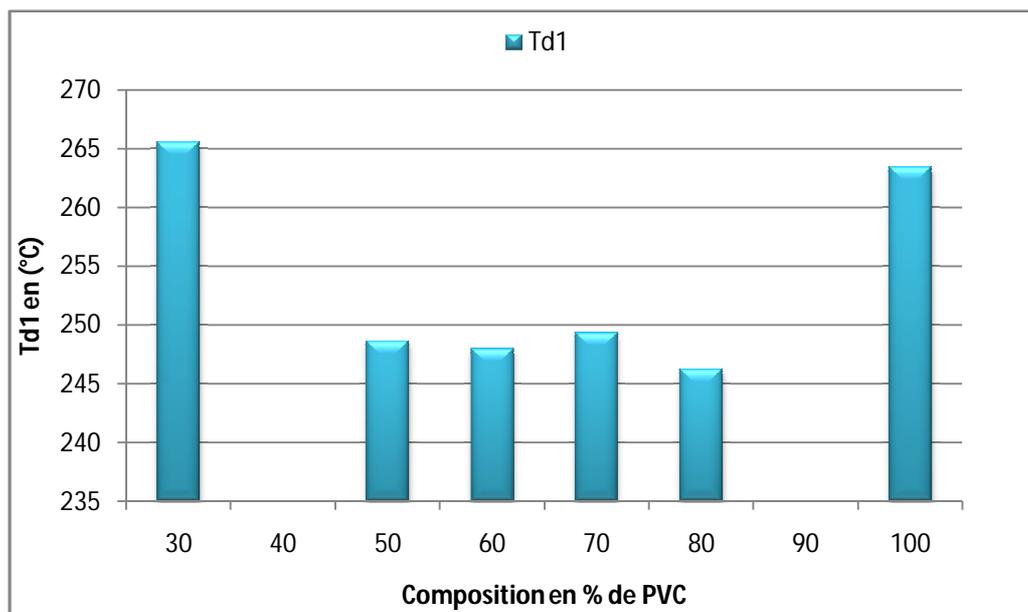


Fig.B.II.8 : Variation de la température du début de la 1^{ière} étape de dégradation en fonction de la composition en PVC.

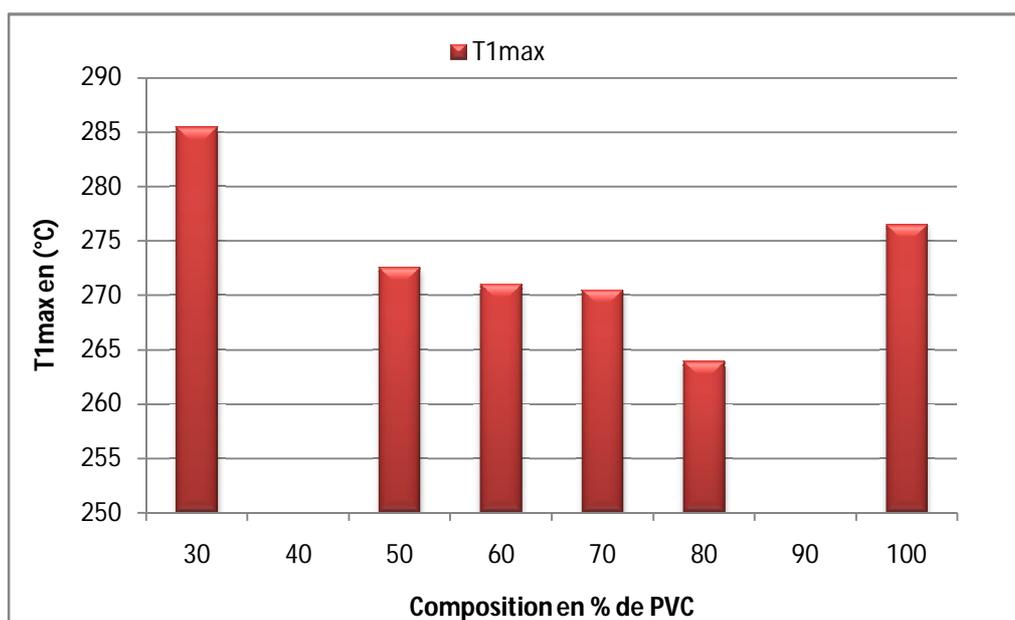


Fig.B.II.9 : Variation de la température à V_{max} de la 1^{ière} étape de dégradation en fonction de la composition en PVC

A la suite de ces résultats, il se pose alors la question de l'effet du mélange sur le domaine de dégradation thermique du PS, a t'elle lieu lors de la première étape en même temps que la déshydrochloration du PVC ou bien lors de la deuxième étape en parallèle avec la dégradation des polyènes (PVC).

La comparaison des pertes de masses obtenues pour les différents mélanges lors de la première étape de dégradation (Fig.B.II.10) à celles théoriques qui seraient dues uniquement au PVC pur, nous montrent que les écarts sont quasi nuls ; l'écart maximum est de 4% et concerne une seule composition (30% PVC), cet écart est de l'ordre des erreurs expérimentales.

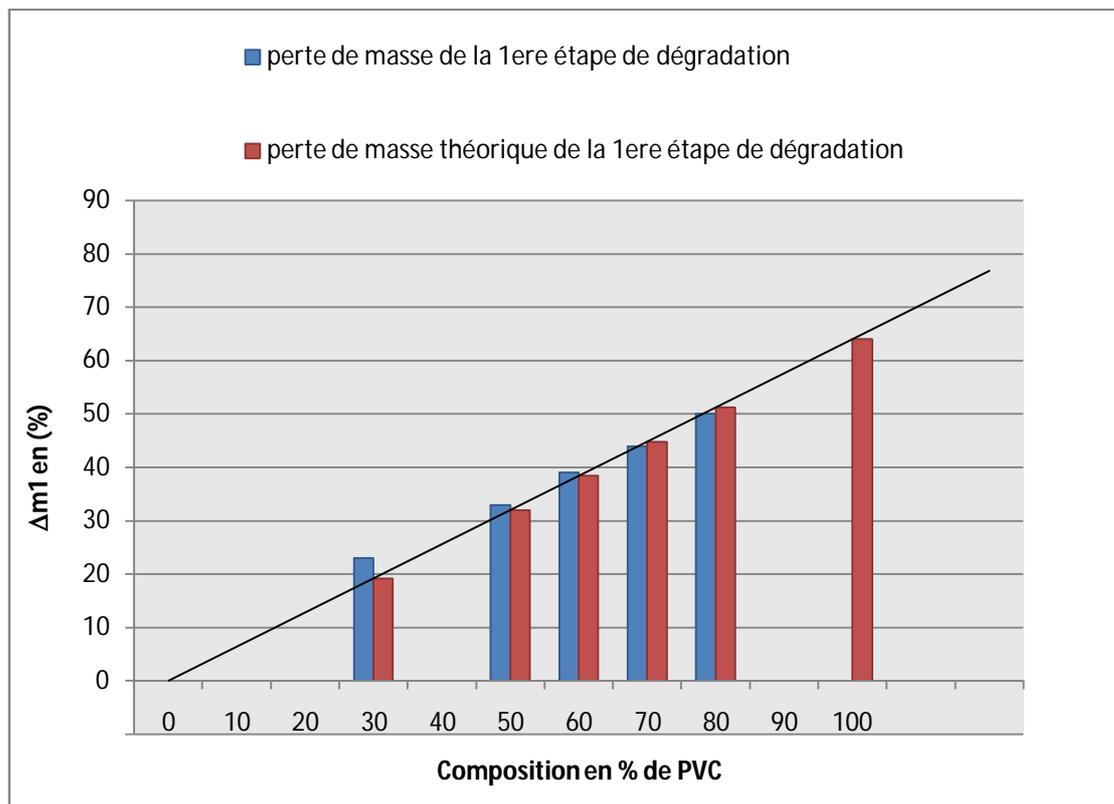


Fig.B.II.10 : Variation de la perte de masse de la 1^{ière} étape de dégradation en fonction de la composition en PVC.

On peut alors conclure que cette première étape de dégradation correspond pratiquement à la dégradation de la fraction de PVC dans les mélanges PVC/PS avec cependant un léger déplacement de la température de dégradation du PVC vers des températures plus basses.

Dans la Figure (B.II.11) nous avons représenté la durée de la première étape de la dégradation pour les différentes compositions des mélanges PVC/PS, cette durée (t_1 (s)) est obtenue par la relation :

$$t(s) = \frac{[T_{fin1} - T_{d1}](^{\circ}\text{C})}{\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})} \times 60$$

Avec β ; vitesse de chauffe = 50°C/min.

L'ajout du PS au PVC accélère notablement la déshydrochloration du PVC.

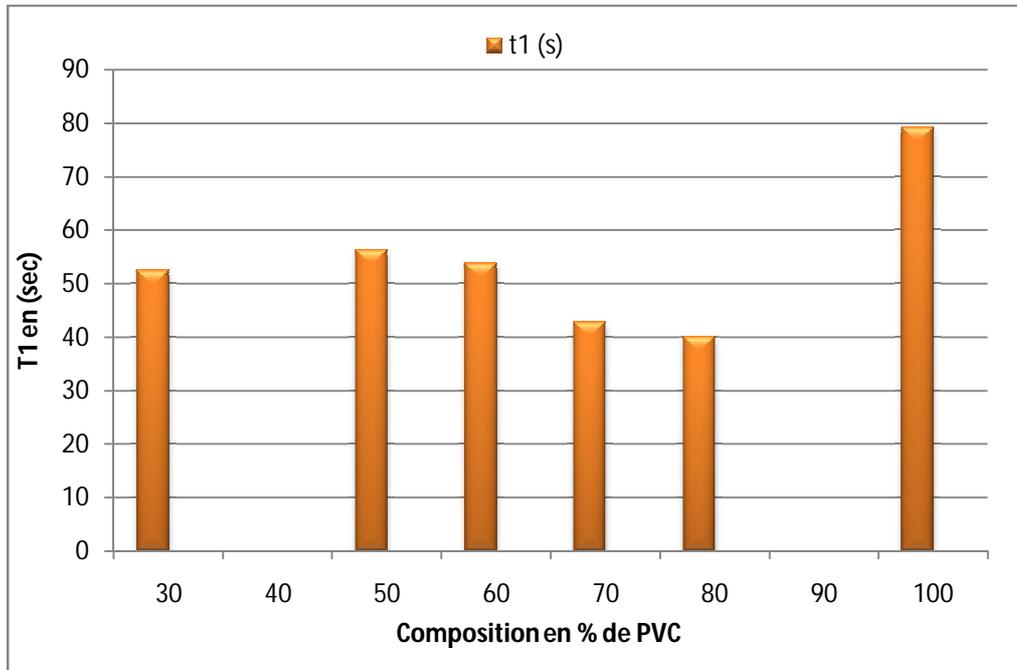


Fig.B.II.11 : Variation de la durée de la 1^{ière} étape de dégradation en fonction de la composition en PVC.

B.II.4. Deuxième étape de dégradation

La Figure (B.II.12), montre que la perte de masse de la deuxième étape de dégradation est d'autant plus petite que le mélange est pauvre en PS, en complémentarité avec cette observation, le rapport $\Delta m_2/\Delta m_1$ (Fig.B.II.13) est toujours plus élevé que celui correspondant à celui du PVC pur, d'autant plus que le mélange est riche en PS. Nous pouvons donc dire que le PS est entièrement dégradé lors de la deuxième étape de dégradation ceci a pour conséquence pour les mélanges, une augmentation de la température de début de dégradation du PS pur (fig.B.II.14) de ($T_{d1}=324^{\circ}\text{C}$) à une température constante de ($408\pm 4^{\circ}\text{C}$), ($\Delta t \approx 84^{\circ}\text{C}$) correspondant pratiquement à celle du PVC pur ($T_{d2} = 410^{\circ}\text{C}$).

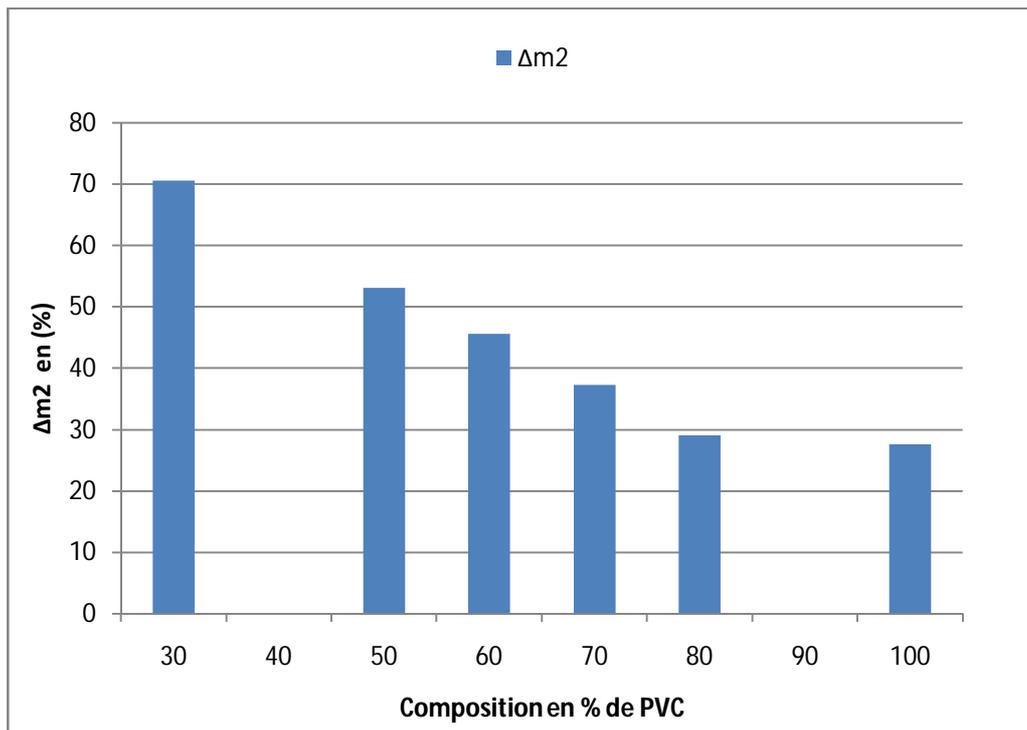


Fig.B.II.12 : Variation de la perte de masse de la 2^{ième} étape de dégradation en fonction de la composition en PVC.

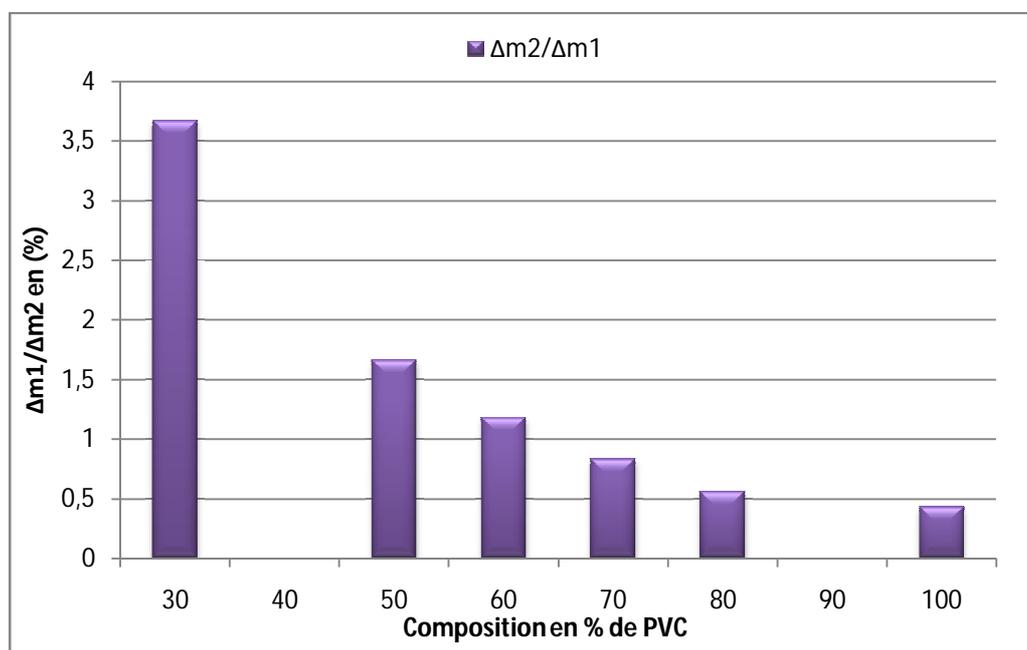


Fig.B.II.13 : Variation du rapport de perte de masse $\Delta m_2 / \Delta m_1$ en fonction de la composition en PVC.

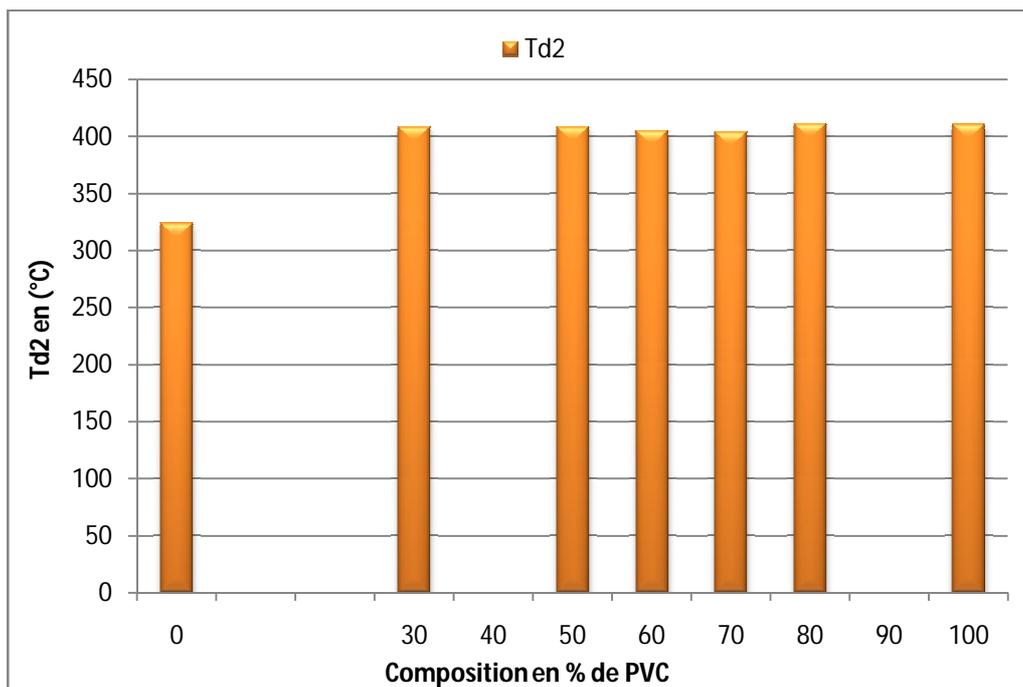


Fig.B.II.14 : Variation de la température du début de la 2^{ième} étape de dégradation en fonction de la composition en PVC.

La durée de cette deuxième étape de dégradation (Fig.B.II.15) est comprise entre celle du PS pur et de PVC pur, elle est d'autant plus proche de celle du PVC pur que le mélange est riche en PVC, on autrement dit, la dégradation des mélanges est d'autant plus rapide que les mélanges sont riche en PS.

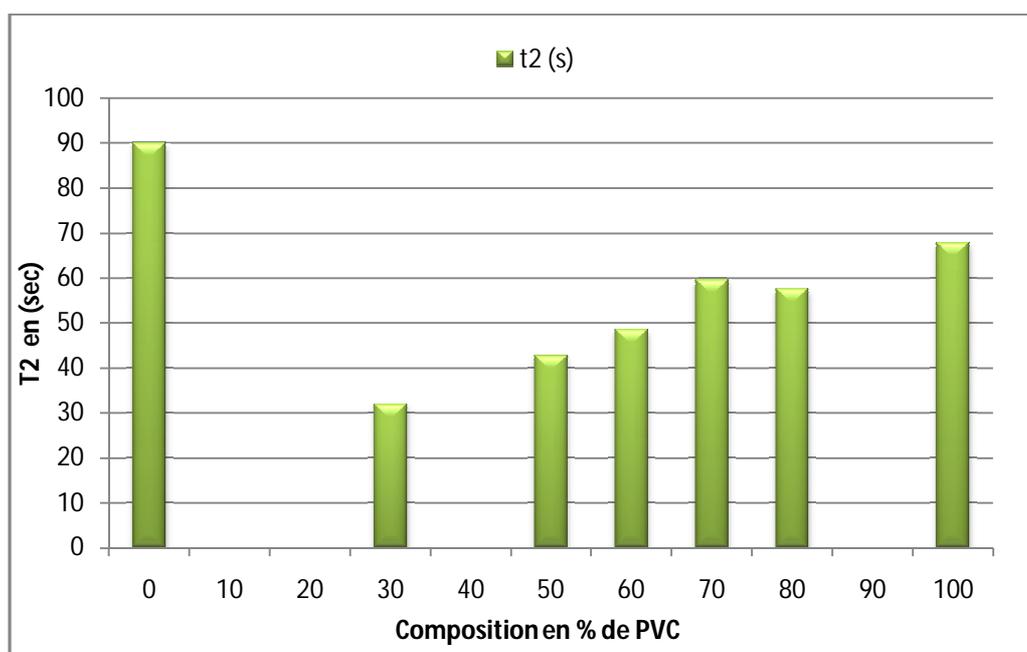


Fig.B.II.15 : Variation de la durée de la 2^{ième} étape de dégradation en fonction de la composition en PVC.

Le résidu final des différents mélanges (Fig.B.II.16) est d'autant plus important que le mélange est riche en PVC, ceci est logiquement attendu car l'augmentation de la fraction en PVC augmente la proportion de polyènes formés lors de la première étape et par la même l'augmentation de la quantité de réticulats « infusibles » formés.

Il est cependant difficile d'expliquer que cette quantité soit supérieure à celle du PVC pur, Est-ce la décomposition du PS qui augmente la concentration en radicaux et par la même qui augmente la possibilité des réactions interchaines des polyènes ?

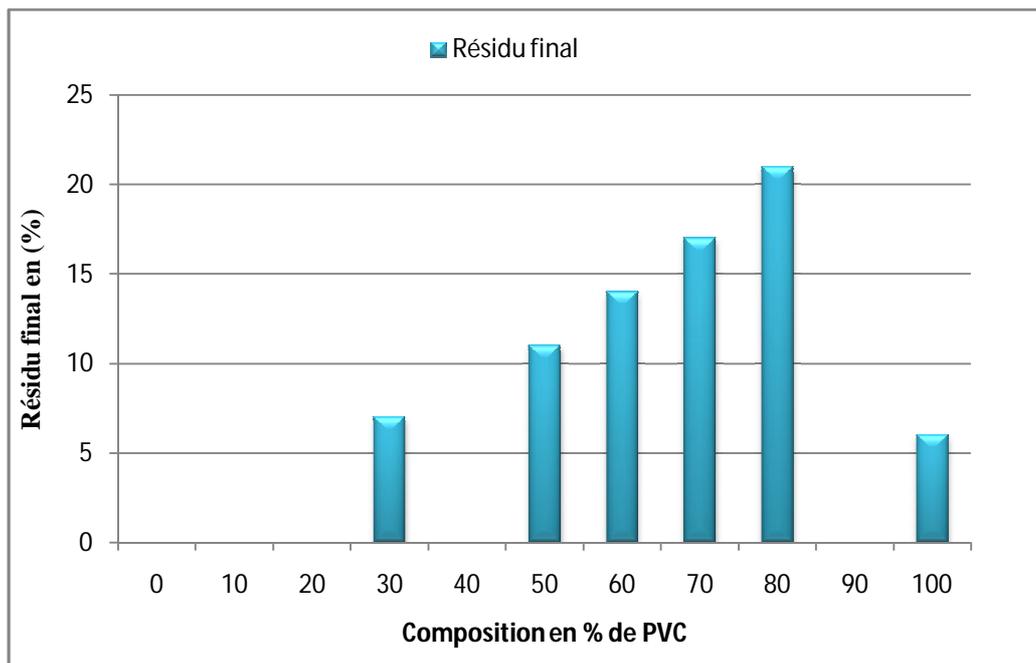


Fig.B.II.16 : Variation du résidu final de dégradation en fonction de la composition en PVC.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude de la dégradation thermique par thermogravimétrie (ATG, ATGD) des mélanges PVC/PS élaborés à l'état fondu par malaxage suivi d'une extrusion, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

Les thermogrammes de dégradation des mélanges PVC/PS conservent l'allure classique du thermogramme de dégradation du PVC pur avec deux étapes.

La première étape correspond uniquement à la déshydrochloration du PVC avec une diminution de la température de début de dégradation par rapport à celle du PVC pur ($Td1 \text{ PVC/PS} = 247 \pm 2^\circ\text{C} < Td1 \text{ PVC} = 263^\circ\text{C}$). Ceci est confirmé pour la perte de masse $\Delta m1$ qui est proportionnelle à celle du PVC dans les mélanges.

La deuxième étape correspond à une dégradation combinée du PS et du PVC, confirmé par la comparaison du rapport $\Delta m2/\Delta m1$ des mélanges avec celui du PVC pur.

L'opération de mélange a ainsi pour effet d'augmenter la température de dégradation du PS pur et de la rapprocher de celle de la deuxième étape de dégradation du PVC pur $Td2 \text{ PVC/PS} \approx Td2 \text{ PVC} = 410^\circ\text{C} > Td \text{ PS} = 324^\circ\text{C}$.

Le résidu final est d'autant plus important que le mélange PVC/PS est riche en PVC.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]: Internet, « Bio Plastique », [en ligne] ; disponible sur le site : <ftp://www.ftp.umh.ac.be/pub/ftpchimie/le%20plastique%20se%20fait%20bio.pdf> , à 12 : 00 le 11/11/2014.
- [2]: Internet, « les polymères de futur », [en ligne] ; disponible sur le site : [http://www.cst.univ-pau.fr/live/digitalAssets/2982 Les polymres du futur.pdf](http://www.cst.univ-pau.fr/live/digitalAssets/2982%20Les%20polymres%20du%20futur.pdf) , à 20 :20 le 15/11/2014.
- [3]: Internet, « les plastiques », [en ligne] ; disponible sur le site : <http://www.valorplast.com/enseignant/tec101.html> , à 21 :05 le 24/11/2014.
- [4]: E. Fournier, MC Gill «Coagulation, Flocculation et Sédimentation, Filtration», University and EPFL, Mars 2008.
- [5]: Groupe français des polymères (G.F.P), « Initiation à la chimie et à la physicochimie des polymères », diapositive GFP 2.3.11, p165, Paris 1980.
- [6]: J.P Mercier et E. Marchal« Traité des matériaux, Cataloge13 »; Editeur Presse polytechniques et universitaires Romandes, 1^{ière} édition, 1996.
- [7]: J.P Mercier et E. Marchal« Traité des matériaux, Cataloge14 »; Editeur Presse polytechniques et universitaires Romandes, 1^{ière} édition, 2001.
- [8]: Internet, « Formation des polymères », [en ligne] ; disponible sur le site : [http://www.GCI116.matériaux polymères de l'ingénieur](http://www.GCI116.matériaux%20polymères%20de%20l'ingénieur), à 10 :40 le 10/01/2015.
- [9]: Internet, « structure et propriété des matériaux », [en ligne] ; disponible sur le site : <http://www.iut-acy.univ-savoie.fr> à 19 :20 le 21/04/2015.
- [10]: M.carrega.,V.verny et coll., « Matières plastiques propriétés, mise en forme et application industrielles des matériaux polymères » ; 3^e Edition, Dunod, Paris, p.18, 2012.
- [11]: J.P Mercier et E. Marchal« Traité des matériaux, Cataloge1 »; Editeur Presse polytechniques et universitaires Romandes, 1^{ière} édition, 1986.
- [12]: Internet, «le chlorure de vinyle», [en ligne] ; disponible sur le site : <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2734>, à 12:40 le 17/11/2014.
- [13]: S.H.Smith, «Extraction of Additives from Polystyrene and Subsequent Analysis»;Master of Science in Chemistry,Blacksburg, Virginia, p.47-57, 1998.

- [14]: D.R Paul., J.W. Barlow, *Macromol. Sci. - Rev.Macromol.Chem.C18*, vol. 1, p.109-169.
- [15]: N.Stipanelov Vrandečić, et al, « Effect of Ca /Zn Stabiliser on thermal degradation of PVC/CPE blends », *Polymer degradation & stability*, Vol.74 p203-212, 2001.
- [16]: W.H. Starnes Jr. , *Prog. Polym. Sci.* , Vol. 27, 21-33, 2002.
- [17]: D. daoust, S.bormann, R.legras et J.P.mercier,*Polym.Eng.Sci.*21, 721, 1981.
- [18]: Internet, «Produit de dégradation thermique des matières plastiques», [en ligne]; disponible sur le site : <http://www.inrs.fr/inrs-pub/pdf> à 18:40 05/05/2015.
- [19]: L.Utracki, *Commercial Polymer Blends* London: Chapman & Hall, p. 658, 1998.
- [20]: L. Utracki, *Intern. Polymer Processing*, Vol.2, p. 9, 1987.
- [21]: N.Zammouri, D.Noureddine; Etude des mélanges PVC/PS, mémoire de master, Université de Biskra, 2012.
- [22]: Stevenson J.F. , Chuk W., *Poly.Eng .Sci.* 19,849,1975.
- [23]: internet, «Analyse thermogravimétrique», [en ligne]; disponible sur le site: <http://www.sgm.univ-savoie.fr/pdf>, à 12 :45 le 16/03/2015.