

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 présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie de l'environnement

Titre :

**Effet de l'ajout d'un copolymère à base de
d'éthylène/acétate de vinyle sur les propriétés du mélange
de polymères PEBD/PVC**

Présenté par :

Sakhri Zoulikha

Devant le jury composé de :

Président : Dr. Sakri Adel

Encadreur : Dr. Djekhaba Salim

Examineur : Dr. Bourmel Cherifa





Dédicaces

A mon père

A ma mère

A mes frères et ma sœur

A tous ceux qui me sont cher



Sommaire

| | |
|--|-----------|
| Remerciements | I |
| Résumé | II |
| Sommaire | IV |
| Liste des tableaux et des figures | VII |
| Introduction générale | 01 |
| PARTIE A : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES | |
| Chapitre I : Les matériaux polymères | |
| A.I.1 Introduction | 03 |
| A.I.2. Définition des polymères | 03 |
| A.I.3. Les réactions de polymérisation | 06 |
| A.I.3.1. La polymérisation en chaîne | 06 |
| A.I.3.2. Cas de la polymérisation radicalaire | 07 |
| A.I.3.3. La polymérisation par coordination | 08 |
| A.I.3.4. La polymérisation par étape (Polycondensation) | 08 |
| A.I.4. Masses moléculaires | 09 |
| A.I.5. Structure des polymères | 10 |
| A.I.6. Classement technologique des polymères (thermiques et mécaniques) | 13 |
| A.I.6.1. Polymère thermoplastique | 13 |
| A.I.6.2. Polymère thermodurcissable | 13 |
| A.I.6.3. Les élastomères | 14 |
| A.I.7. Propriétés des polymères | 15 |
| A.I.7.1. Transitions thermiques des polymères | 15 |
| A.I.7.2. Propriétés mécaniques | 16 |

Chapitre II. Polychlorure de vinyle (PVC) et Polyéthylène (PE)

| | |
|---|--|
| A.II.1. Polychlorure de Vinyle (PVC) | |
| A.II.1.1. Introduction | |
| A.II.1.2. Préparation | |
| A.II.1.3. Différents types de Polychlorure de vinyle | |
| A.II.2. Polyéthylène (PE) | |
| A.II.2.1. Introduction | |
| A.II.2.2. Définition | |
| A.II.2.3. Structure | |
| A.II.2.4. Les différents types de polyéthylène | |
| A.II.2.5. Procédés actuels, catalyseurs et structure des macromolécules | |
| A.II.3. Dégradation thermique du P.V.C | |
| A.II.3.1. Amorçage | |
| A.II.3.2. Propagation | |
| A.II.3.3. Terminaison | |
| A.II.4. Les mélanges PVC/PE | |
| A.II.4.1. Définitions | |
| A.II.4.1.1. Mélanges miscibles | |
| A.II.4.1.2. Mélanges non miscibles (ou immiscibles) | |
| A.II.4.1.3. Mélanges compatibles | |
| A.II.5. Thermodynamique des mélanges binaires de polymères | |
| A.II.6. Mélanges PVC/ PE | |
| PARTIE B : PARTIES EXPERIMENTALES | |
| Chapitre I : Techniques expérimentales | |
| B.I.1. Matériaux utilisés et mise en œuvre des mélanges | |

| | |
|--|----|
| B.I.2. Techniques de caractérisation | 28 |
| B.I.3. Analyses thermogravimétriques (ATG, DTG) | 29 |
| B.I.4. Caractéristiques thermogravimétriques | 30 |
| B.I.5. Analyse par calorimétrie différentielle (DSC) | 31 |
| Chapitre II : Résultats et discussion | |
| B.II.1. Analyses thermogravimétriques | 35 |
| B.II.2. Etude de la première étape de dégradation | 39 |
| .II.3. Etude de la deuxième étape de dégradation | 41 |
| B.II.4. Analyse par DSC | 43 |
| Conclusion générale | 48 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | IX |

Liste des tableaux et des figures

| | |
|---|----|
| Tab.B.II.1 : Variation de la Tg, la Tf, ΔH_f , et le taux de cristallinité du mélange PEBD/PVC 30/70 en fonction du taux de copolymère ajouté. | 46 |
| Fig.A.I.1 : Ensemble de macromolécules formant un polymère | 04 |
| Fig.A.I.2 : Les étapes de la réaction d'addition radicalaire | 07 |
| Fig.A.I.3 : Distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé | 09 |
| Fig.A.I.4 : Polymère amorphe | 12 |
| Fig.A.I.5 : Polymère semi-cristallin | 12 |
| Fig.A.I.6 : thermogramme d'un polymère semi-cristallin | 15 |
| Fig.A.I.7 : courbe de contrainte déformation d'un thermoplastique ductile | 16 |
| Fig.A.I.8 : courbes de contrainte déformation du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) en fonction de la température | 16 |
| Fig.A.II.1 . La formule générale de PVC | 17 |
| Fig.A.II.2 . Polymérisation de PVC | 18 |
| Fig.A.II.3 : schéma représentatif du polyéthylène | 19 |
| Fig.A.II.4 : La polymérisation du polyéthylène | 19 |
| Fig.A.II.5 : variation de ΔG_m avec la composition Φ (fraction volumique) -a : système immiscible en toute proportion. -b : système miscible en toute proportion. | 24 |
| Fig.B.I.1 : Schéma de principe d'un appareil d'analyse thermogravimétrique (ATG) | 29 |
| Fig.B.I.2 : Thermogramme modèle d'un mélange PEBD/PVC 30/70 | 30 |
| Fig.B.I.3 : schéma illustratif d'une DSC | 31 |
| Fig.B.I.4 : Transformation thermodynamique de 1 ^{er} ordre (fusion) | 32 |
| Fig.B.I.5 : Transformation thermodynamique de 2 ^{eme} ordre (transition vitreuse) | 33 |
| Fig.B.II.1 : Thermogramme ATG/DTG du mélange 0% du PVC/PEBD 70/30, vitesse de chauffe 50°C/min. | 35 |

| | |
|--|----|
| Fig.B.II.2 : Thermogramme ATG/DTG du mélange 4% du PVC/PEBD 70/30, vitesse de chauffe 50°C/min. | 35 |
| Fig.B.II.3 : Thermogramme ATG/DTG du mélange 7% du PVC/PEBD 70/30, vitesse de chauffe 50°C/min. | 36 |
| Fig.B.II.4 : Thermogramme ATG/DTG du mélange 10% du PVC/PEBD 70/30, vitesse de chauffe 50°C/min. | 36 |
| Fig.B.II.5 : Thermogramme ATG/DTG du PVC pur, vitesse de chauffe 50°C/min. | 37 |
| Fig.B.II.6 : Thermogramme ATG/DTG du PEBD pur, vitesse de chauffe 50°C/min. | 38 |
| Fig.B.II.7 : Thermogramme ATG/DTG d'ELVALOY, vitesse de chauffe 50°C/min. | 38 |
| Fig.B.II.7 : Thermogramme ATG/DTG du PVC pur, vitesse de chauffe 50°C/min. | 39 |
| Fig.B.II.8 : variation de la température du début de la 1 ^{ière} étape de dégradation en fonction du taux de copolymère ajouté. | 40 |
| Fig.B.II.9 : variation de la température à V_{max} de la 1 ^{ière} étape de dégradation en fonction du taux de copolymère ajouté. | 40 |
| Fig.B.II.10 : Variation de la perte de masse de la 1 ^{ière} étape de dégradation en fonction du taux de copolymère ajouté. | 41 |
| Fig.B.II.11 : variation de la température du début de la 2 ^{ière} étape de dégradation en fonction du taux de copolymère ajouté. | 42 |
| Fig.B.II.12 : Variation de la perte de masse de la 2 ^{ème} étape de dégradation en fonction du taux de copolymère ajouté. | 42 |
| Fig.B.II.13 : Variation du résidu final de dégradation en fonction du taux de copolymère ajouté. | 43 |
| Fig.B.II.14 : Thermogramme de DSC du mélange 0% du PVC/PEBD, 70/30 vitesse de chauffe 20°C/min. | 44 |
| Fig.B.II.15 : Thermogramme de DSC du mélange 10% du PVC/PEBD, 70/30 vitesse de chauffe 20°C/min. | 44 |
| Fig.B.II.16 : Thermogramme de DSC du mélange 7% du PVC/PEBD, 70/30 vitesse de chauffe 20°C/min. | 45 |
| Fig.B.II.17 : Thermogramme de DSC du mélange 4% du PVC/PEBD, 70/30 vitesse de chauffe 20°C/min. | 45 |

Introduction générale

Les polymères polychlorure de vinyle (PVC) et polyéthylène basse densité (PEBD) figurent parmi les matériaux les plus utilisés en Algérie et représentent de ce fait une grande part des déchets plastiques causant ainsi un grand problème environnemental.

Il se pose alors le problème de leur impact sur l'environnement lors de leur incinération sauvage par le dégagement de produits toxiques.

Il se pose la question du recyclage du PEBD et PVC sous forme de mélange.

Une étude antérieure à été réalisé au niveau de notre département concernant des mélanges des polymères industriels PEBD/PVC pour connaitre leurs comportement thermique (ATG et DSC) et morphologique, cette étude a montré que ces mélanges sont immiscibles en toute proportion avec cependant une bonne dispersion de la particule de PEBD dans la matrice PVC pour composition à 30% en PEBD.

Partant des ces résultats, nous avons étudié l'effet de l'ajout en masse à trois taux différents d'un copolymère tribloc éthylène/ carbonyle / acétate de vinyle sur les propriétés ionique du mélange PEBD/PVC (30/70), dans la perspective d'améliorer l'adhésion entre les deux phases polymères PEBD et PVC.

Partant de ces résultats, nous avons ajouté à un mélange PEBD/PVC de composition 30/70 un copolymère tribloc éthylène/ carbonyle/ acétate de vinyle dans l'intention de créer d'éventuels interactions entre le PEBD et le bloc éthylène du copolymère d'une part et entre le deux blocs polaires le carbonyle et l'acétate de vinyle du copolymère avec le PVC d'autre part permettant ainsi une adhésion entre le deux phases immiscibles PEBD et PVC pouvant aboutir à une transmission de contraintes.

Pour vérifier l'existence de ces éventuelles interactions d'une manière indirecte, nous avons étudié l'effet de l'ajout en masse du copolymère tribloc à trois taux différents sur les propriétés thermiques des mélanges PEBD/PVC par analyse thermogravimétriques (ATG) et analyse calorimétrique différentielle (DSC).

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 PEBD et le PVC.

La partie B est consacrée à l'étude expérimentale :

Dans un premier chapitre nous avons présenté les techniques expérimentales.

Le deuxième chapitre concerne les résultats et discussion.

Le mémoire est finalisé par une conclusion générale.

I. Les matériaux polymères

A.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 des grandes chaînes moléculaires aussi appelées macromolécules. L'unité de base de ces chaînes est le monomère, et donc par extension les matières plastiques, sont également appelés polymères (poly = plusieurs) [1].

A.I.2. Définition des polymères :

Un polymère est un 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 [1] .

Les polymères sont des matières organiques ou semi organiques constituées d'un ensemble de chaînes macromoléculaires de différentes longueurs [2].

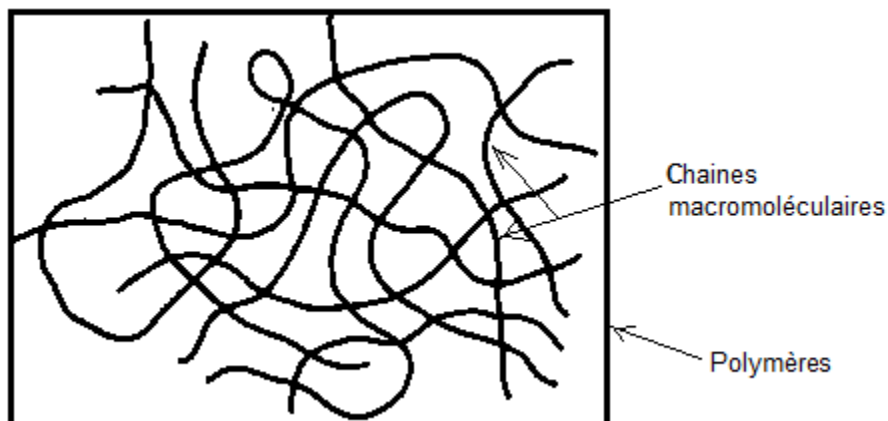
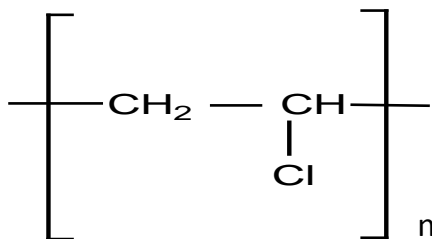


Fig.A.I.1 : Ensemble de macromolécules formant un polymère.

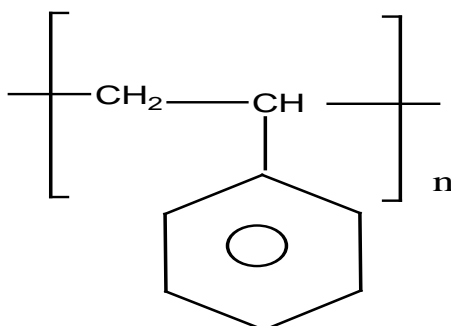
Ces chaînes macromoléculaires sont constituées elles mêmes par l'enchaînement d'un motif récurrent de bas poids moléculaire.

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

Exemple :



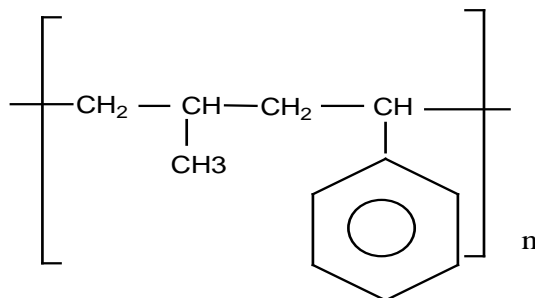
Le Polychlorure de vinyle (PVC)



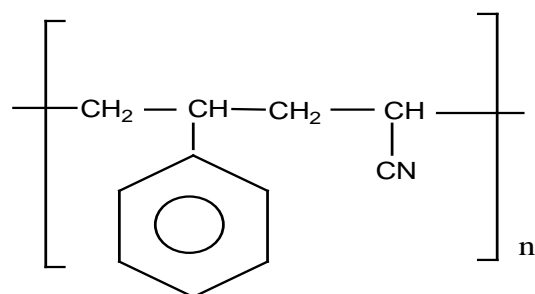
Le Polystyrene (PS)

- Si le polymère comporte dans ses chaînes deux ou plusieurs unités de répétition différentes, on parle de copolymère.

Exemples :



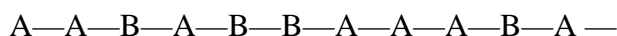
Poly (propylène co styrène) PPS



Poly (styrene co acrylonitrile) PSAN

Selon la distribution des motifs (A) et (B) dans les chaînes macromoléculaires, on distingue [2] :

- Les copolymères statistiques :



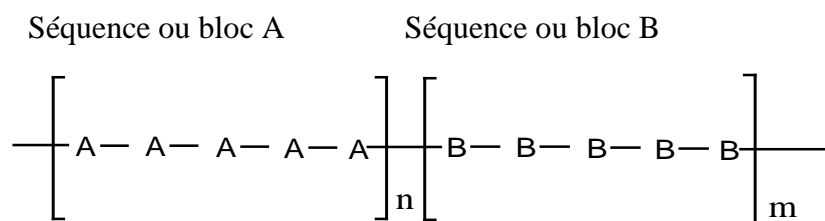
Les motifs (A) et (B) sont distribués d'une manière aléatoire dans les chaînes macromoléculaires.

- les copolymères alternés



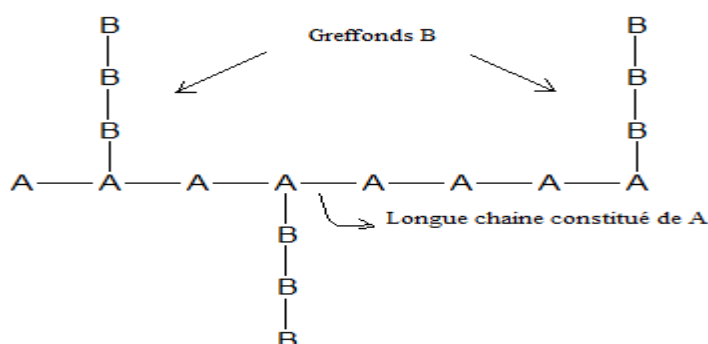
Il y a alternance des motifs (A) et (B) dans les chaînes.

- les copolymères blocs ou séquencés



Copolymère biséquéncé ou diblocs

- les copolymères greffés



A.I.3. Les réactions de polymérisation :

La synthèse macromoléculaire conduit à l'élaboration de polymère dans les masses moléculaires, leur distribution, la nature des extrémités de chaînes, la composition et la structure sont bien définies, constituent l'étape de base pour élaborer des édifices supramoléculaire dont l'architecture est contrôlée. Elles possèdent des applications et des propriétés spécifiques [3].

On distingue habituellement deux types principaux de polymérisation: les polymérisations en chaîne (polyaddition) et les polymérisations par étapes (polycondensation) [4], auquel on peut ajouter la polymérisation par coordination.

A.I.3.1. La polymérisation en chaîne :

Le détail des réactions intervenant dans la polymérisation en chaîne, ainsi que leur probabilité de se produire, dépendent non seulement de la nature du monomère, mais aussi fortement de la nature du centre actif.

Les sites actifs localisés peuvent être de trois sortes :

- ✓ un radical : donnant naissance à une polymérisation radicalaire.
- ✓ un carbanion: donnant lieu à une polymérisation anionique un carbocation: donnant lieu à une polymérisation cationique [5].

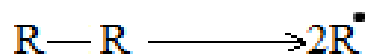
A.I.3.2. Cas de la polymérisation radicalaire :

La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne qui permet la formation d'un polymère à partir d'un monomère vinylique ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) en présence des radicaux libres, chaque radical effectue en un temps très court ($\sim 0,1$ s) un grand nombre de (1000 à 10000) de réactions chimiques élémentaires puis disparaît par réaction mutuelle avec un autre radical [6].

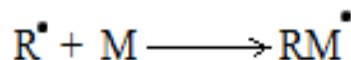
On utilise généralement un amorceur de réaction pour ouvrir la double liaison du monomère M, qui peut être un générateur de radicaux, un générateur d'anions ou de cations, nous donnons dans la figure A.I.2, les étapes de la réaction d'addition radicalaire.

a) Etape d'amorçage

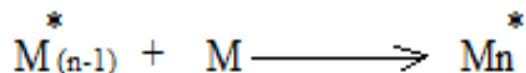
- de composition de l'amorceur



-Amorçage



b) Etape de croissance ou de propagation



c) Terminaison

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

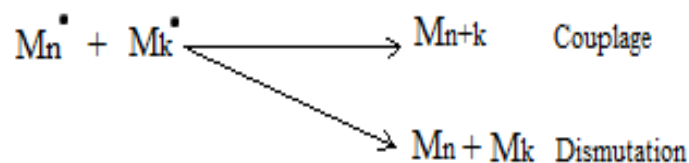


Fig.A.I.2 : Les étapes de la réaction d'addition radicalaire.

A.I.3.3. La polymérisation par coordination :

La polymérisation par coordination est une réaction de croissance en chaîne résultant de la fixation des électrons π d'un monomère éthylénique ou de fixation des électrons d'un monomère hétérocyclique sur une orbitale d vacante d'un atome de métal de transition [7]. En plus de l'intérêt des structures (polyéthylènes linéaires, haute, moyenne et basse densité, polypropylène isotactique, etc...), l'utilisation des catalyseurs de polymérisation par coordination accélère ou même rend possible la polymérisation de certains monomères moins ou peu sensibles à l'action des amorceurs classiques (dérivés allyliques, par exemple) [8]. Cette addition est stéréospécifique : elle est régulière. Quatre types de catalyseurs, sont utilisés industriellement [7]:

- Les catalyseurs zeigler – natta,
- Les catalyseurs intermédiaires des métallocènes,
- Les catalyseurs philips,
- Les catalyseurs métathèse.

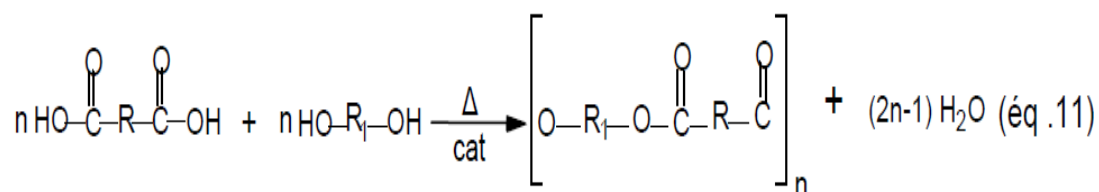
A.I.3.4. La polymérisation par étape (Polycondensation) :

Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes : la macromolécule est construite suite aux réactions successives entre les groupements terminaux de molécules monomères. La poursuite du processus jusqu'à l'obtention d'un polymère peut avoir lieu par ajouts progressifs d'autres molécules monomères ou par réaction entre d'oligomères. Une des particularités de la polycondensation est l'élimination, au cours de la réaction d'un tiers constituant. Il s'agit le plus souvent de molécules d'eau ou d'alcool [4].

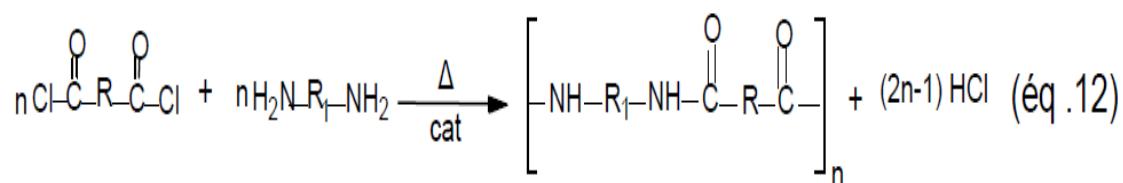
Le nombre de groupes fonctionnels qui peuvent réagir pour donner le polycondensat est appelé fonctionnalité f .

Exemple de réaction de polycondensation :

- **La réaction de substitution nucléophile sur les carbonyles :** exemple
- ✓ Réaction d'estérification : dans ce cas le diol réagit avec un diacide pour former un ester.



✓ Réaction d'un dichlorure d'acide sur la diamine :



Où R : C(H₂)₄ et R₁ : (CH₂)₆

A.I.4. Masses moléculaires :

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le **degré de polymérisation** est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule.

Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'**oligomère** et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un **polymère**.

Lorsqu'on observe un polymère de synthèse ou un polymère naturel, il est souvent constitué d'un mélange de chaînes macromoléculaires de tailles différentes avec des degrés de polymérisation différents.

La **masse moléculaire M** d'un matériau polymère est calculée de deux façons :

M_w : est la masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules présentes dans le matériau,

M_n : est la masse moléculaire majoritaire dans le mélange [9].

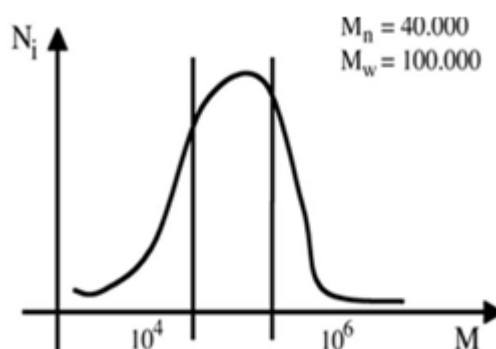


Fig.A.I.3 : Distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé

Nous avons : $M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$; $M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$; $IP = M_w/M_n$

M_n : masse moléculaire en nombre.

M_w : masse moléculaire en masse.

N_i : nombre de chaîne de l'espèce i .

M_i : masse moléculaire de l'espèce i .

IP : indice de polymolécularité dépend beaucoup des conditions et méthodes de synthèse.

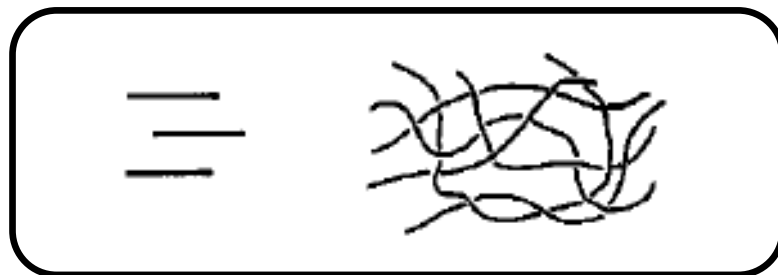
Technologiquement, on cherche à fabriquer des polymères d'IP aussi faible que possible, de telle manière à avoir une viscosité à l'état fondu la plus faible possible, d'où une mise en œuvre facile, tout en gardant une valeur de (M_n) supérieure à une masse critique (M_c), à partir de laquelle la résistance mécanique du polymère est constante [10]. Lorsque M_n est égale à M_w , toutes les chaînes macromoléculaires du polymère ont la même masse moléculaire et le même degré de polymérisation.

A.I.5. Structure des polymères :

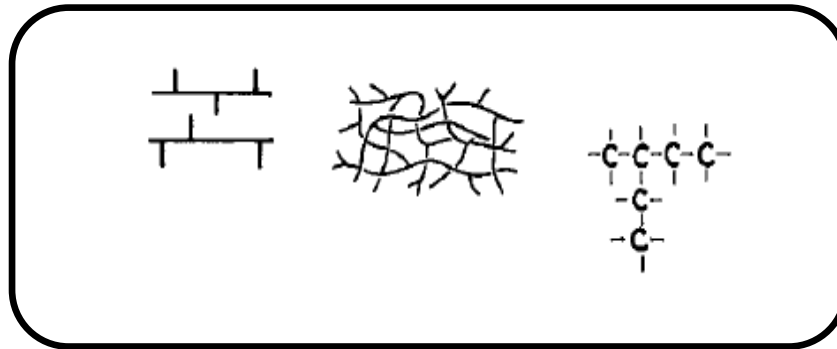
Il existe différents types de structure des macromolécules selon l'enchaînement des molécules [2].

Les chaînes moléculaires peuvent être :

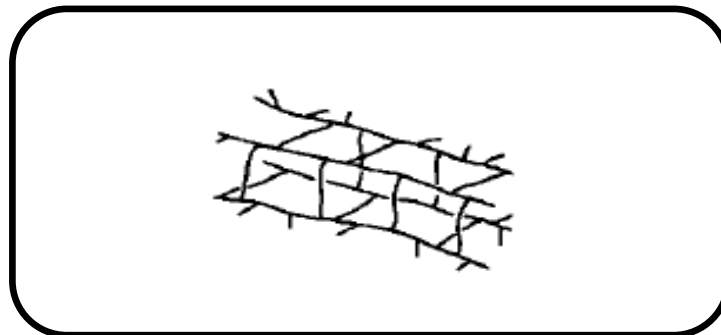
- ❖ Linéaires : Les chaînes sont enchevêtrées, la cohésion est assurée par des liaisons faibles de V.D.W et/ou hydrogène.



- ❖ 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.4).

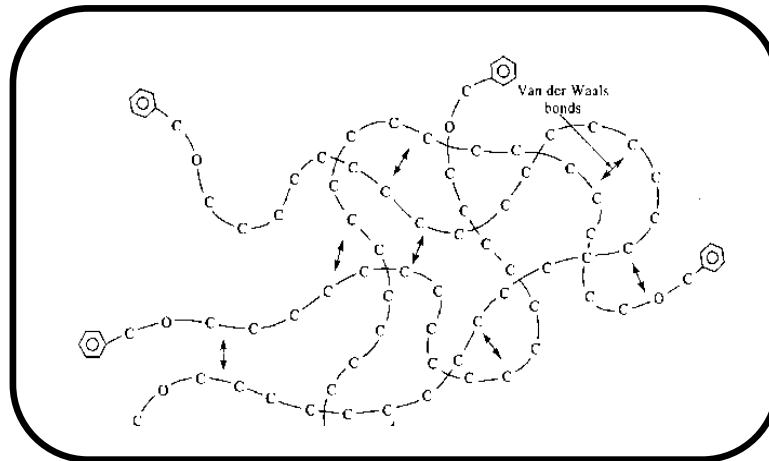


Fig.A.I.4 : Polymère amorphe [2].

-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.5).

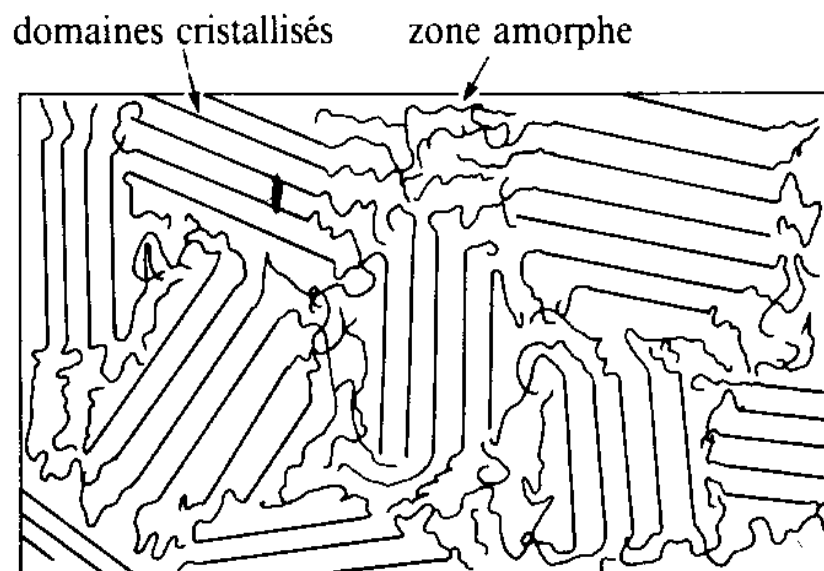


Fig.A.I.5 : Polymère semi-cristallin [2].

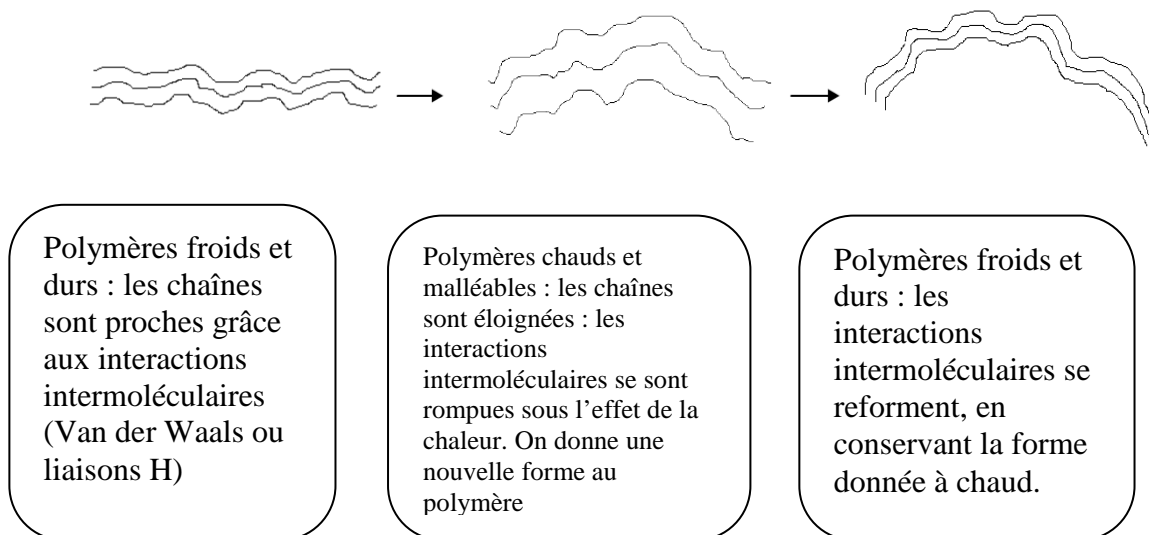
A.I.6. Classement technologique des polymères (thermiques et mécaniques) :

Les différences de propriétés résultent de la différence de structure des polymères et des interactions ou véritables liaisons entre les chaînes [11].

A.I.6.1. Polymère thermoplastique :

Sous l'effet de la chaleur, il se ramollit et devient malléable, en se refroidissant, il se durcit en conservant la forme donnée à chaud. Ex : PE, PS, Polyamide.

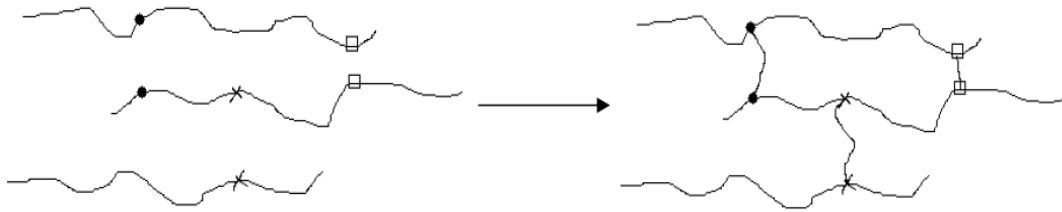
Explication : Les polymères thermoplastiques sont linéaires ou ramifiés [11].



A.I.6.2. Polymère thermodurcissable :

Sous l'effet de la chaleur, il devient dur et ne peut plus fondre. Une nouvelle hausse de température mènerait à une destruction du polymère.

Explication : les polymères thermodurcissables sont réticulés : ils sont obtenus par réaction chimique : les réticulations (liaisons covalentes) sont formées au cours du chauffage et ne peuvent ensuite plus être rompues [11].



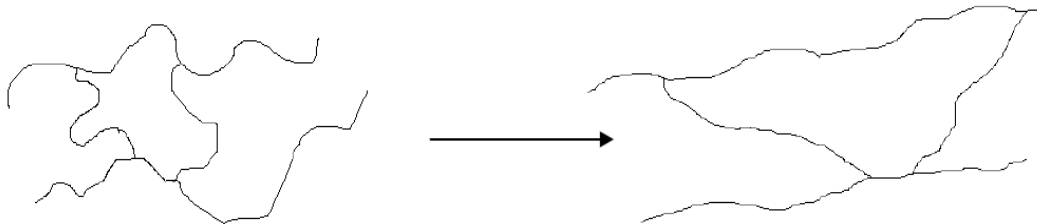
Avant chauffage les chaînes ne sont pas reliées entre elles.

Au cours du chauffage, des liaisons covalentes se forment par réaction chimique : les chaînes sont alors reliées entre elles

A.I.6.3. Les élastomères :

Ils s'étirent sous l'effet d'une action mécanique et reviennent à leur forme initiale lorsque l'action mécanique cesse. Ex : caoutchouc, polyester.

Explication : les élastomères sont des polymères réticulés [11] :



Sans action mécanique : les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons covalentes incassables a priori.

Avec action mécanique : les chaînes s'étirent mais sont toujours reliées entre elles grâce aux liaisons covalentes.

A.I.7. Propriétés des polymères :

A.I.7.1. 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 [12].

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.6).

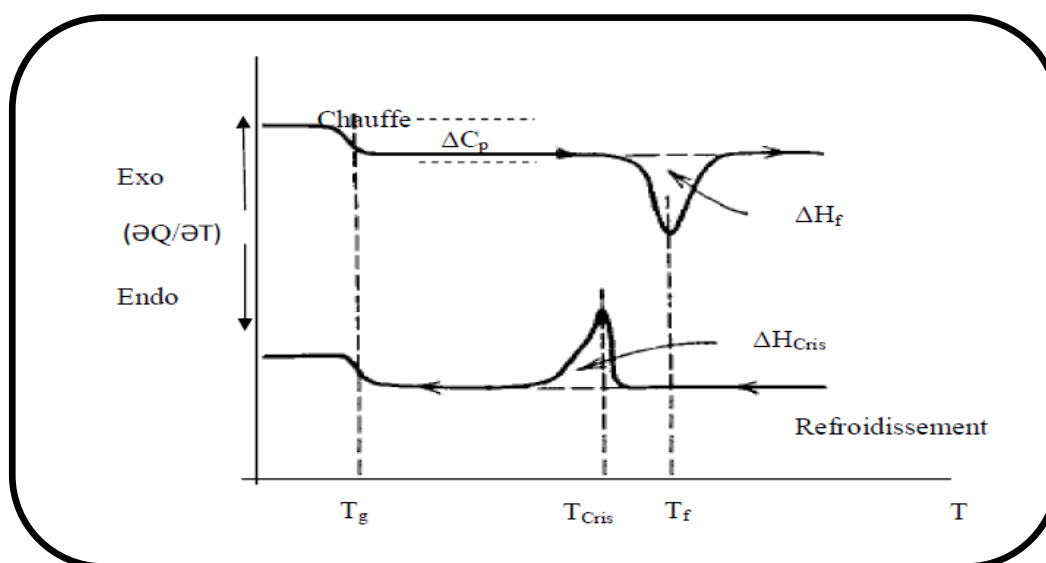


Fig.A.I.6 : thermogramme d'un polymère semi-cristallin [12].

La température de transition vitreuse 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. Au point de vue technologique, la connaissance de la T_g est très important, d'un côté la température de mise en œuvre des polymères doit être supérieur à la T_g ; plus la valeur de T_g est élevée plus l'énergie de mise en œuvre est importante ; d'un autre côté, la température de 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.

A.I.7.2. Propriétés mécaniques :

Quelques exemples de courbes contrainte-allongement, Cas d'un thermoplastique ductile : polymères semi-cristallins (Nylon 6.6, PEHD), (Fig.A.I.7) [13].

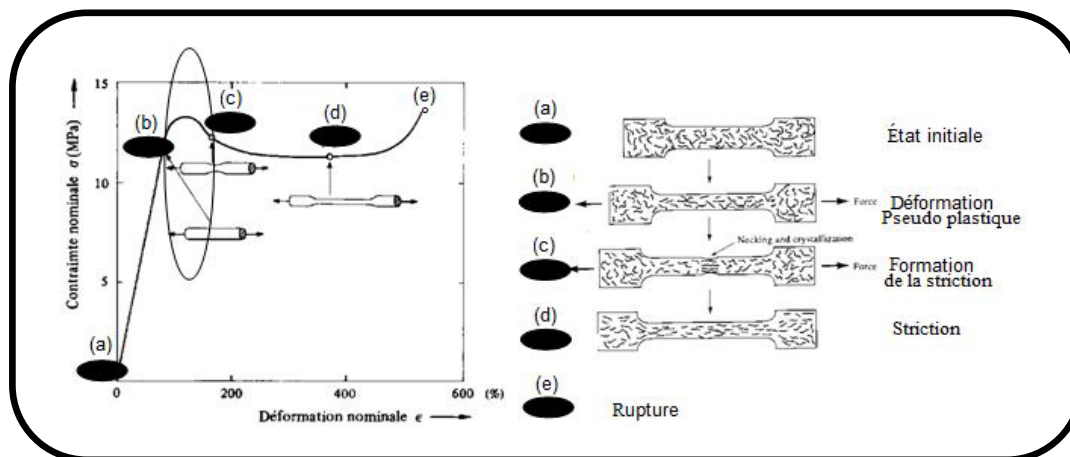


Fig.A.I.7 : courbe de contrainte déformation d'un thermoplastique ductile [13].

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.8).

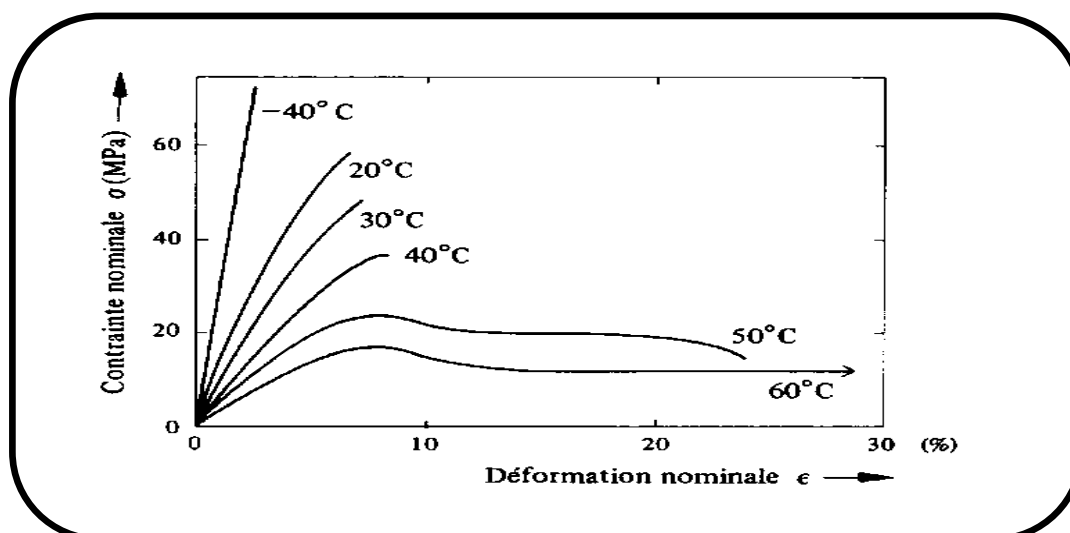


Fig.A.I.8 : courbes de contrainte déformation du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) en fonction de la température [13].

II. Polychlorure de vinyle (PVC) et Polyéthylène (PE)

A.II.1. Polychlorure de Vinyle (PVC) :

A.II.1.1. Introduction :

Le PVC est une des matières plastiques modernes qui connaît le plus grand succès. Il est utilisé dans notre vie quotidienne pour diverses applications et joue un rôle prépondérant dans la protection de notre santé et dans notre sécurité.

Le PVC est fabriqué à partir de deux matières premières naturelles : le pétrole et le sel. Le pétrole fait office de source de carbone, le sel de fournisseur de chlore.

Comme tous les polymères, le PVC est une longue chaîne composée d'éléments identiques ou monomères. Pour le PVC, il s'agit du chlorure de vinyle monomère ($\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$). Une molécule de PVC contient 750 à 1.500 monomères [14].

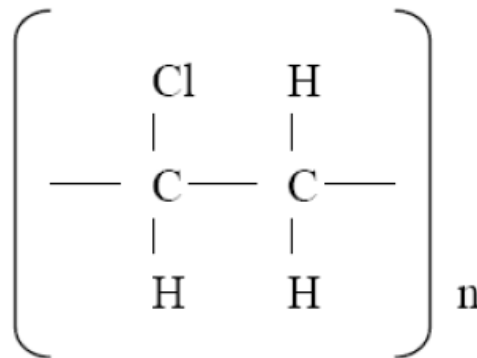


Fig.A.II.1 : La formule générale de PVC.

A.II.1.2. Préparation :

Découvert en 1835 par le physicien français Victor Regnault, le PVC est composé à 57 % de chlore et à 43 % d'éthylène, hydrocarbure composé de carbone et d'hydrogène issu du pétrole.

Le chlore est obtenu par électrolyse du sel (chlorure de sodium: NaCl). Par suite de réactions entre le chlore et l'éthylène, on obtient le chlorure de vinyle monomère (CVM) qui, par polymérisation, donne le PVC. La polymérisation est la réaction chimique par laquelle les molécules s'additionnent les unes aux autres pour former une chaîne de grande longueur. Le schéma est le suivant [15] :

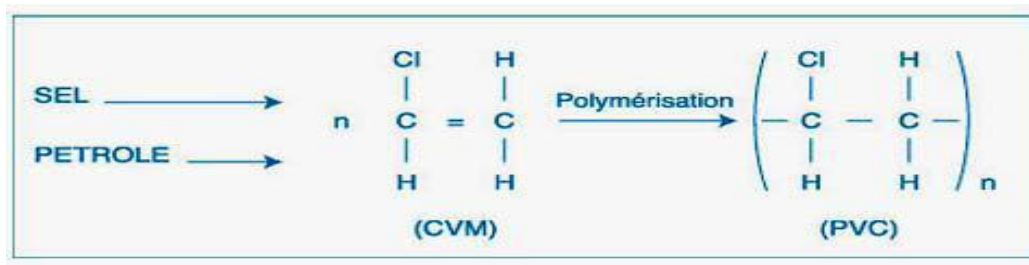


Fig.A.II.2 : Polymérisation de PVC [15]

A.II.1.3. Différents types de Polychlorure de vinyle :

✓ Le PVC rigide (sans plastifiant)

Il est très solide à température ordinaire, mais se fragilise à froid et perd de sa rigidité au dessus de 70°C [16].

✓ Le PVC plastifié

Il est plus ou moins souple selon la proportion de plastifiant. Il est souvent transparent et se met en oeuvre facilement par tous les procédés de transformation et se soude aisément [16].

✓ Les films de PVC plastifié

Ils sont utilisés comme film adhésif, pour le marquage publicitaire, ou sous forme de film étirable comme emballage [17].

A.II.2. Polyéthylène (PE) :

A.II.2.1. Introduction :

Les polyéthylènes constituent aujourd'hui une grande famille de produits présentant des caractéristiques très variées.

Le polyéthylène utilisé dans l'industrie gazière est une matière thermoplastique fabriquée par synthèse chimique à partir de l'éthylène. Le produit fini employé est un mélange assez complexe de divers produits tels que le noir de carbone qui lui donne sa couleur définitive, chacun apportant une amélioration et une protection à l'ensemble. En fait, la particularité qui caractérise le PE par rapport aux autres matériaux métalliques est son évolution avec le temps. Afin d'assurer sa fiabilité, il faut éviter toute erreur au niveau de la fabrication, le stockage – manutention et la mise en oeuvre notamment.

A.II.2.2. Définition :

Le polyéthylène, ou polythène (sigle générique PE), est un des polymères les plus simples et les moins chers [18].

C'est un matériau semi cristallin obtenu par la polymérisation de l'éthylène.

C'est le plus important polymère de synthèse, devant le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS). Sa production mondiale était d'une quarantaine de millions de tonnes en 2010[18].

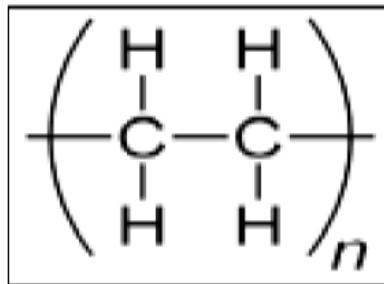
A.II.2.3. Structure :

Fig.A.II.3 : schéma représentatif du polyéthylène.

La polymérisation du polyéthylène est représentée dans la figure suivante

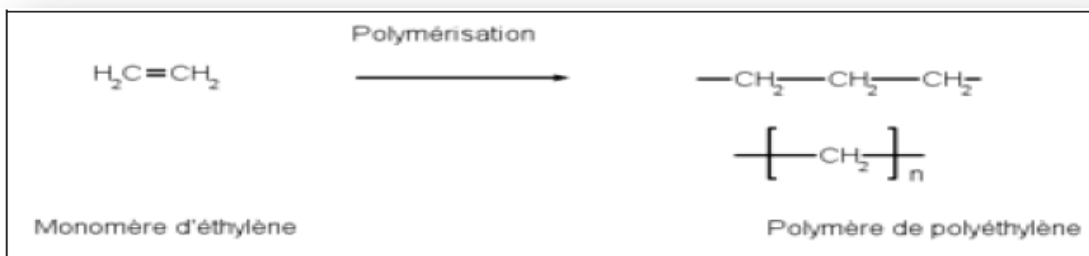


Fig.A.II.4 : La polymérisation du polyéthylène [18].

A.II.2.4. Les différents types de polyéthylène :

Il existe différents types de polyéthylène

Les polyéthylènes sont classés en fonction de leur densité qui dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes sur les chaînes moléculaires.

- PE-BD, polyéthylène basse densité (en anglais LDPE, low-density polyethylene)

- PE-BDL, polyéthylène à basse densité linéaire (en anglais LLDPE, linear lowdensity)

polyethylene)

- PE-HD, polyéthylène haute densité (en anglais HDPE, high-density

polyethylene)

- PE-UHPM, polyéthylène à masse molaire élevée (en anglais UHMWPE, ultrahigh-molecular-weight polyethylene)

- PE-R, polyéthylène réticulé (en anglais PEX, cross-linked polyethylene)

- PE-RHD, polyéthylène réticulé à haute densité (en anglais HDXLPE, high density cross-linked polyethylene)

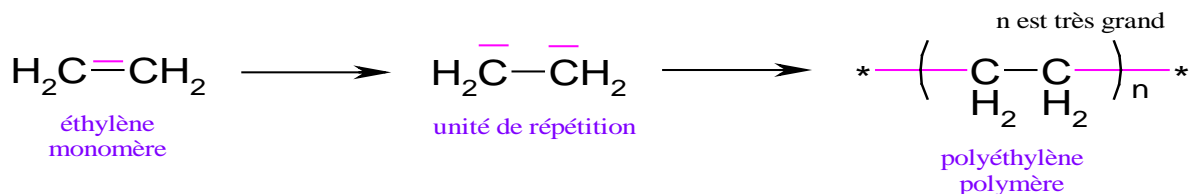
- PE-MD, polyéthylène à moyenne densité (en anglais MDPE, medium density polyethylene)

- PE-TBD, polyéthylène à très basse densité (en anglais VLDPE, very low density polyethylene) [19].

A.II.2.5. Procédés actuels, catalyseurs et structure des macromolécules :

Le PE-BD (ou PE-BDR pour polyéthylène à basse densité radicalaire) est obtenu par polymérisation radicalaire, à haute pression, de l'éthylène. Deux procédés sont utilisés

- En autoclave (son volume peut dépasser 1000 L), à 100 et 350 MPa et entre 150 et 300°C. Le taux de conversion est de 15 à 20 %.



D'ou -CH₂-CH₂- est l'unité du poly

- Tubulaire : dans un tube de 30 à 60 mm de diamètre et jusqu'à 1,5 m de long, sous 200 à 350 MPa. Le taux de conversion est d'environ 25 %.

La réaction est exothermique (- 3 370 J/g de polymères). Les amorceurs de polymérisation sont des peroxydes et peresters organiques ou le dioxygène. Le milieu réactionnel est constitué d'une solution de polymère et de monomère qui comprend aussi les agents de transfert (hydrocarbures saturés), les amorceurs et leurs solvants et éventuellement les comonomères. Les macromolécules obtenues ne sont pas parfaitement linéaires et elles comprennent des branchements courts et des branchements longs ainsi que des insaturations. Leur masse moléculaire va de 10 000 à 30 000 g/mol (de 300 à 1000 unités monomériques).

Techniques industrielles de mise en œuvre des polymères

Il y a trois techniques typiques:

- Le **moulage** qui, à partir d'une matière fondue, donne un matériau aux propriétés isotropes,
- **l'extrusion** qui fait passer une matière fluide par une filière et amène à un matériau très anisotrope.

Et le **calandrage** qui consiste à faire passer une matière entre deux cylindres pour la lisser ou la lustrer

La technique est donc choisie en fonction du produit à obtenir.

Le produit de base est le plus souvent sous forme de granulés.

A.II.3. Dégradation thermique du PVC :

Sous l'influence de la chaleur, le PVC subit une dégradation profonde, accompagnée d'une coloration caractéristique. Plus cette dernière s'accroît, plus les propriétés du PVC décroissent, et devient de plus en plus fendillé et cassant et fini par se désagréger complètement. Ce processus est déclenché selon deux étapes principales [15] :

A.II.3.1. Amorçage :

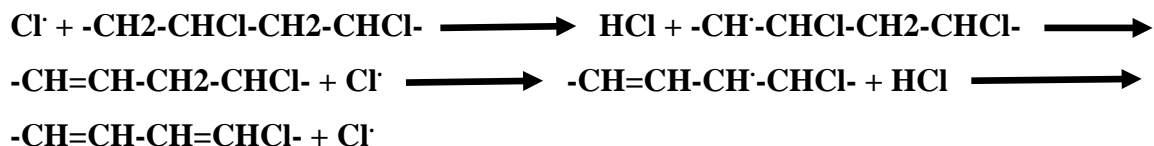
La dégradation thermique du PVC produit des atomes de chlore labiles, où un ion de chlore est encore séparé pendant que le proton correspondant et sa charge positive reste sur la chaîne.



A.II.3.2. Propagation :

La réaction de dégradation thermique la plus importante est la formation de l'acide chlorhydrique, laissant la place à une double liaison. Cette déshydrochloruration obéit à un mécanisme ionique, c'est-à-dire que le chlore est séparé en tant qu'anion et l'hydrogène en tant que proton à partir d'une unité structurale, il déstabilise l'unité structurale voisine et facilite donc une propagation en cascade, ce qu'on l'appelle en anglais « unzipping » donnant ainsi

naissance à des séquences de double liaisons conjuguées, appelées un polyène conjugué, responsable des colorations parasites, cette réaction est catalysée par l'acide chlorhydrique formé [20].



Les atomes de chlore peuvent s'échapper de cet environnement et attaquer une autre chaîne.

A.II.3.3. Terminaison :

La réaction est terminée par :



Certaines observations expérimentales ne peuvent pas être expliquées par les mécanismes radicalaires et il est particulièrement difficile à expliquer l'effet de HCl. Lorsque le nombre de doubles liaisons conjuguées formées devient égal ou supérieur à 5, le PVC commence à se colorer, il devient brun puis noirci, avec augmentation du nombre de réticulation, si le phénomène continue [21].

A.II.4. Les mélanges PVC/PE :

A.II.4.1. Définitions :

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) [22,23].

Les définitions relatives aux différents cas de mélanges de polymères découlent des termes définis par la littérature [22,23].

A.II.4.1.1. 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.4.1.2. 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.4.1.3. 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.5. 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 :

$$\Delta G_{m(T,P,x_i)} = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1.1)$$

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

La condition nécessaire mais non suffisante pour qu'un mélange A et B soit miscible est que ΔG_m soit négative (Fig.A.II.5).

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'entropie ($\Delta S_m > 0$) 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.

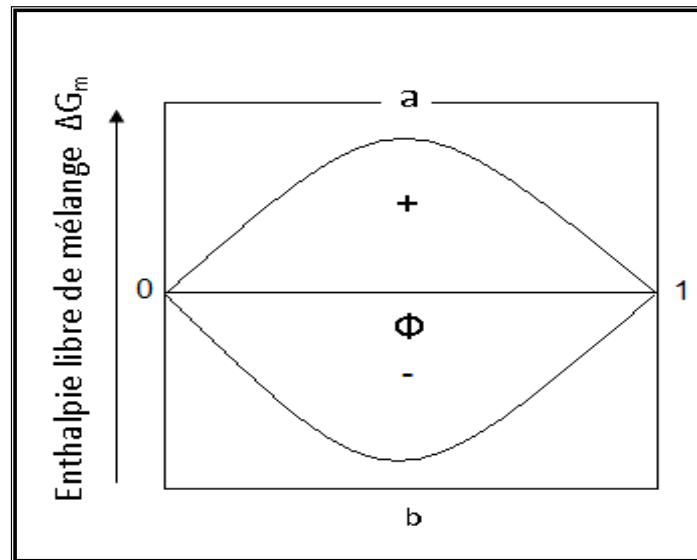


Fig.A.II.5 : variation de ΔG_m avec la composition Φ (fraction volumique)

-a : système immiscible en toute proportion.

-b : système miscible en toute proportion.

A.II.6. Mélanges PVC/ PE :

Tous les travaux de la littérature sur les mélanges PE/PVC que nous avons consulté montrent leur caractère hétérogène, ce qui est tout à fait prévisible au regard de la structure chimique très différente du PE (polymère apolaire) et le PVC (polymère polaire).

Les principaux sujets d'investigation abordés par la littérature peuvent être résumés par les points suivants :

- La relation procédé de mise en œuvre – morphologie – propriétés.
- La problématique de la comptabilisation des mélanges PE/PVC pour obtenir des effets de synergie entre les propriétés de chaque polymère pur.

Nous présentons dans ce paragraphe un résumé des principaux résultats de la littérature concernant les mélanges PE/PVC.

GHAFFAR et SCOTT [24] montrent que pour des essais effectués sur des mélanges de 0% à 20% en poids de PVC, le module de Young augmente d'une manière monotone en fonction de la composition du PVC (polymère le plus rigide) alors que la résistance à la rupture et

l'allongement à la rupture présentent un minimum à 5% de PVC, ce dernier comportement est expliqué par le changement de la morphologie du mélange.

ZHENG-PING FANG et al [25] ont montré que la morphologie du mélange PVC/PEBD de composition 50/50 en poids est en relation directe avec le rapport des viscosités à état fondu des deux constituants du mélange, l'ajustement de ce rapport est obtenu par le changement de la vitesse de rotation du mélangeur. Ainsi le polymère de plus basse viscosité constitue la phase continue et une morphologie bi continue est observée lorsque les viscosités sont voisines. Le mélange à morphologie bi continue présente les plus grandes valeurs de la résistance et de l'allongement à la rupture tandis que le mélange à matrice PEBD (phase continue) présente la meilleure résistance à l'impact.

Dans d'autres travaux, ZHENG- PING FANG [26] a trouvé que les propriétés mécaniques du mélange PEBD/PVC sont nettement améliorées par compatibilisation réactive ; cette dernière est obtenue par ajout combiné d'un terpolymère Ethylène-propylène-diène avec le dicumyl peroxyde pendant le processus de mélangeage à l'état fondu des deux polymères. Cette opération permet de créer une compatibilisation insitu par la formation d'un réseau réticulé à l'interface des particules PEBD/PVC.

ZHOU QUING –YE et ses collaborateurs [27] ont trouvé que la compatibilisation du mélange PVC/PEBD pour des compositions en poids de PEBD compris entre 3 et 15% par le copolymère dibloc, le poly (Butadiène hydrogéné – Méthyl méthacrylate), dépend de la combinaison des trois facteurs suivants :

- la masse moléculaire du copolymère ;
- la concentration en copolymère;
- la composition du mélange à compatibiliser.

E. KROEZE, G. TEN BRINKE et al [28] ont travaillé sur la compatibilisation d'un mélange PEBD/PVC 10/90 en poids par le poly [butadiène bloc-(styrène co-acrylonitrile)- bloc-butadiène bloc], leurs résultats confirment que pour une composition adéquate, ce copolymère tri bloc est un très bon agent de compatibilisation, et une faible quantité de celui-ci (1%) suffit à améliorer de manière significative les propriétés mécaniques du mélange PEBD/PVC.

G. AKOVALI et al [29] ont étudié l'effet des traitements de surface du PEBD par traitement plasma avec le tétrachlorure de vinyle (CCl_4) et le chlorure de vinyle (CH_3Cl) sur le degré de compatibilisation des mélanges PEBD/PVC. Ils ont montré que les mélanges traités présentent une nette amélioration des propriétés mécaniques par rapport aux mélanges non traités ; ces résultats ont été expliqués par la modification chimique de l'interface PEBD/PVC entraînant une plus grande adhérence entre les deux phases du mélange de polymère, les meilleurs résultats ont été obtenus avec le Chlorure de vinyle.

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 PEBD, indice de fluidité à chaud : 1.2/10 min à 190°C. 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. A ces produits nous avons ajouté un copolymère commercial (ELVALOY 742) de la société qui est à base d'éthylène/ acétate de vinyle.

Les mélanges PEBD/PVC de composition massique 30/70 plus 2% de stabilisant auquel sont ajoutés trois taux différents du copolymère commercial (4%,7%, 10%), 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).

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. L'opération consiste à passer le polyéthylène en premier temps afin d'avoir un support pour les autres constituants du mélange, la poudre du PVC et du stabilisant préalablement mélangées sont alors ajoutés à la pâte du PEBD, l'opération continue jusqu'à ce qu'on obtient un film homogène.

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=19mm, l'opération est effectuée dans les mêmes conditions pour tous les mélanges :

| | |
|---|------------|
| Température de la zone 1 (alimentation) | T1 =145 °C |
| Température de la zone 2 (compression) | T2= 150 °C |
| Température de la zone 3 (pompage et tête de vis) | T3 =150 °C |

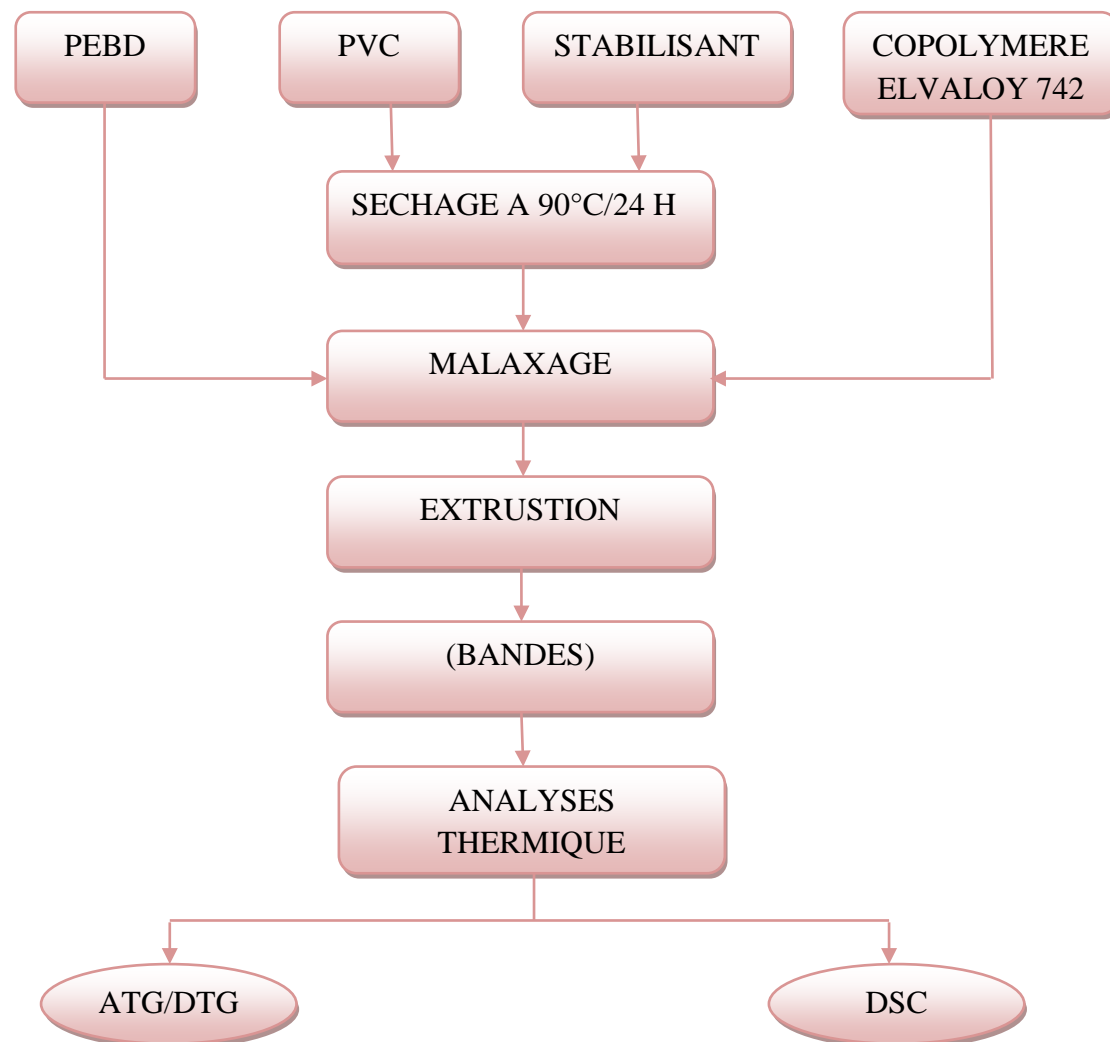
La vitesse de rotation est de 35 tr/min.

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

B.I.2. Techniques de caractérisation :

Les différents mélanges élaborés par malaxage puis extrusion ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG/ATGD) et par analyse enthalpique différentielle (DSC).

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



Organigramme d'élaboration et de caractérisation des mélanges

B.I.3. Analyses thermogravimétriques (ATG, DTG) :

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 [30].

Nous donnons ci-dessous (Fig.B.I.1), le schéma de principe d'un appareil d'analyse thermogravimétrique :

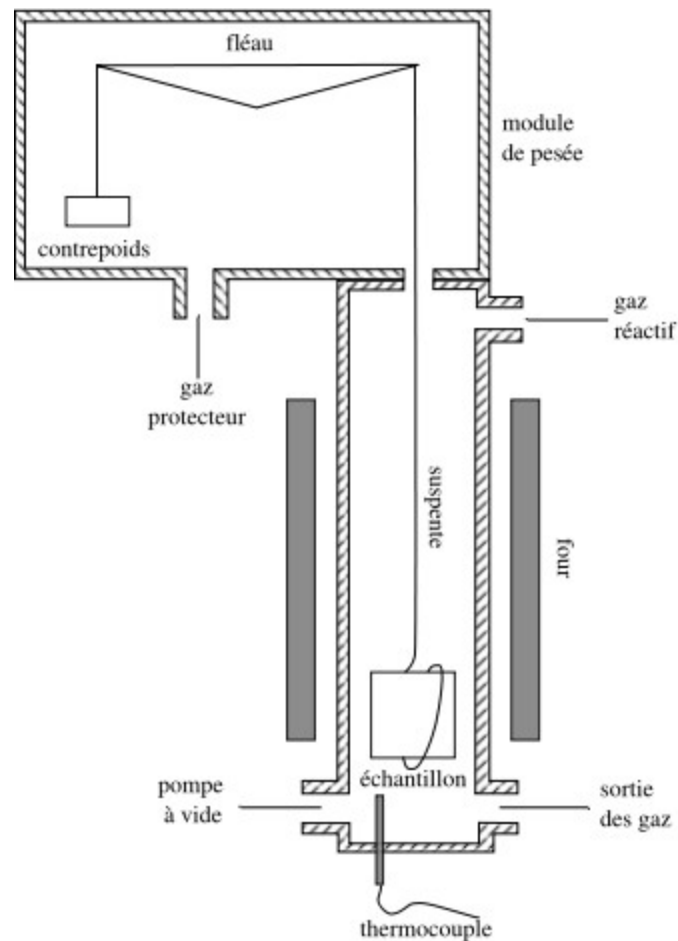


Fig.B.I.1 : Schéma de principe d'un appareil d'analyse thermogravimétrique (ATG) [23].

B.I.4. Caractéristiques thermogravimétriques :

Les analyses thermogravimétriques de nos mélanges ont été réalisées sur des échantillons de 6 à 14 mg sous atmosphère inerte (N₂), sur un appareil de type Universal V2.5H TA Instruments ; la plage de température utilisée est de 25°C à 650°C avec une vitesse de chauffe de 50°C/mn

A partir des thermogrammes obtenus, nous avons déterminé les caractéristiques des différentes étapes de dégradation (températures de début et de fin de dégradation, taux de conversion, perte de masse...) ; comme montré en (fig.B.I.2)

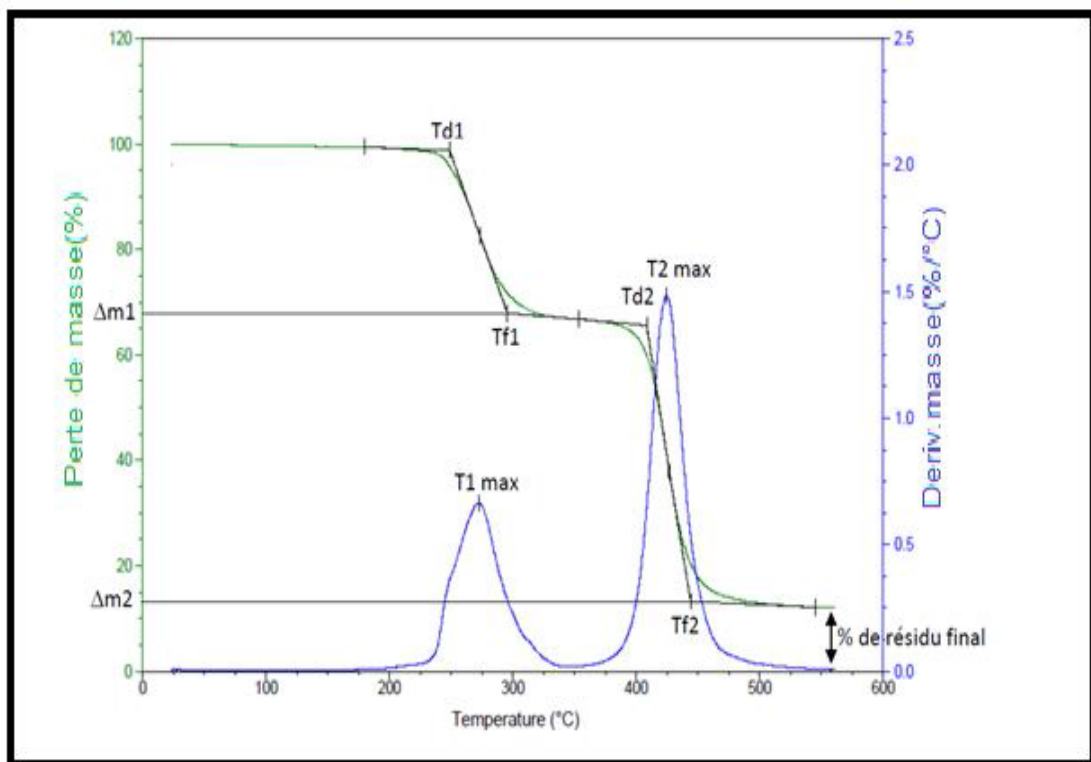


Fig.B.I.2 : Thermogramme modèle d'un mélange PEBD/PVC 30/70.

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

La perte de masse Δm est définie par :

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

m_0 : Masse initiale.

m_f : Masse résiduelle correspondent respectivement à la fin à la 1ère et à la 2ème étape de dégradation.

B.I.5. Analyse par calorimétrie différentielle (DSC) :

La DSC est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. Par cette méthode, on mesure en fonction de la température, et à une vitesse choisie le flux thermique nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température ; ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau donné. Le schéma de principe de la DSC est donné dans la (figure.B.I.3).

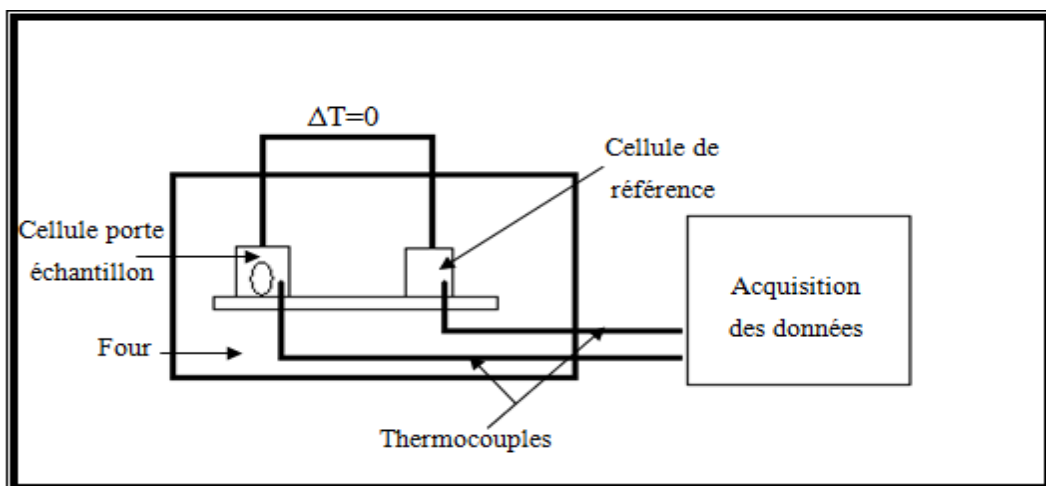


Fig.B.I.3 : schéma illustratif d'une DSC

Des transformations thermodynamiques de 1^{ère} ordre comme la fusion et la cristallisation vont se traduire par un pic, dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation.

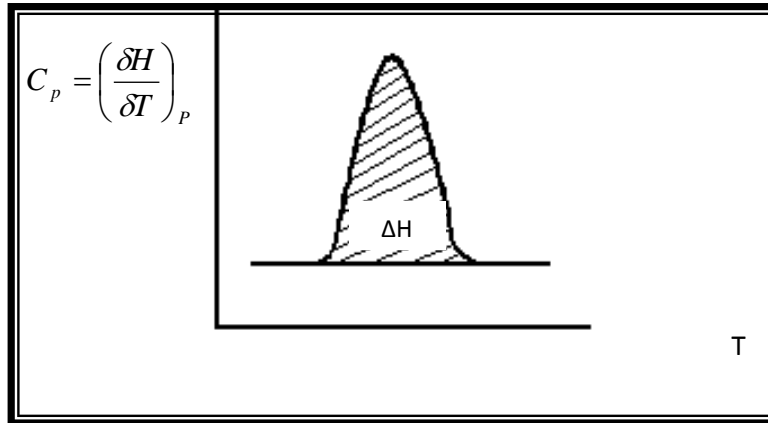


Fig.B.I.4 : Transformation thermodynamique de 1^{er} ordre (fusion).

Par contre, une transformation du 2^{ème} ordre telle que la transition vitreuse sera caractérisée par une marche (changement brusque de C_p), (fig.B.I.5).

les transformations thermodynamiques sont dite du 1er ordre si ces transformations correspondent à une discontinuité des dérivées premières des fonctions énergétiques d'état telles que l'enthalpie libre $G = f(T, P)$ et/ou l'énergie libre $F = f(T, V)$. Elles sont dites du 2^{ième} ordre, si elles correspondent à une discontinuité des dérivées secondes de ces mêmes fonctions énergétiques.

Dérivées premières : le volume

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (2.9) \quad , \quad \text{l'entropie } S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (2.10)$$

Dérivées secondes : le coefficient d'expansion volumique

$$\alpha = 1/V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha = -1/V \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (2.11)$$

la capacité calorifique :

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (2.12)$$

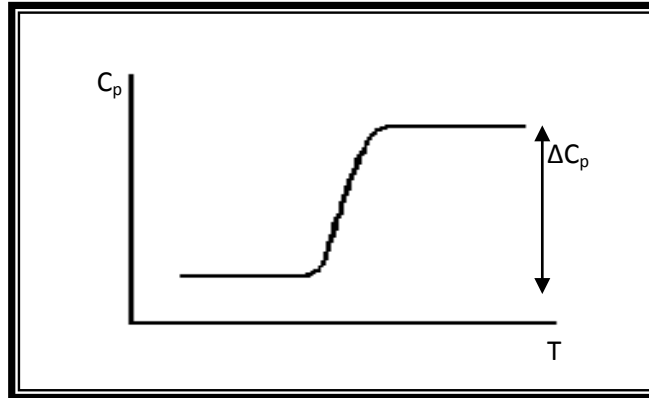


Fig.B.I.5 : Transformation thermodynamique de 2^{ième} ordre (transition vitreuse).

Un thermogramme typique est montré à la figure.B.I.6 (partie A du chapitre I)

Les analyses de nos mélanges ont été réalisées sur des échantillons de 10 à 12 mg sous atmosphère inerte (N_2) sur un appareil DSC de type PERKIN ELMER 7 ; l'enregistrement des thermogrammes est effectué lors du deuxième passage, à une vitesse de chauffe constante de $20^\circ C/min$. sur une gamme opératoire de température de 35 à $150^\circ C$.

Nos matériaux correspondant à des mélanges de polymères amorphes (PVC) et semi cristallin (PEBD), cette technique nous a permis d'accéder aux caractéristiques suivantes :

- La température de transition vitreuse du PVC (T_g PVC) et la variation de capacité calorifique correspondante.
- La température de fusion du PEBD (T_f) et l'enthalpie de fusion correspondante (ΔH_f).

Le taux de cristallinité (X_c) est déterminé à partir de la mesure de l'enthalpie de fusion ΔH_f ,

Pour nos mélanges PVC/PEBD on aura :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0 \times F_m(\%) \text{ PEBD}} \quad (2.15)$$

Avec :

ΔH_f : Enthalpie de fusion des mélanges déterminée par DSC en (J/g).

ΔH^0 : Enthalpie de fusion du PEBD 100% cristallin en (J/g).

$F_m(\%) \text{ PEBD}$: Fraction massique en % de PEBD dans le mélange.

II. Résultats et discussion

B.II.1. Analyses thermogravimétriques

Les thermogrammes des mélanges (fig.B.II.1; 2; 3; 4) présentent deux étapes de dégradation.

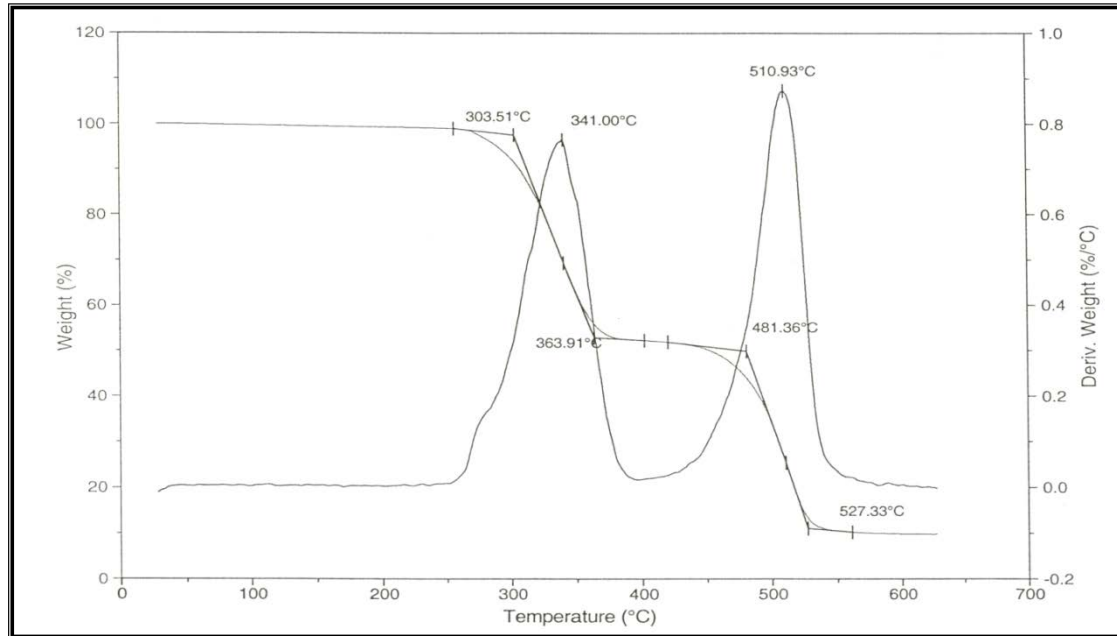


Fig.B.II.1 : Thermogramme ATG/DTG du mélange 0% du PVC/PEBD 70/30, vitesse de chauffe 50°C/min.

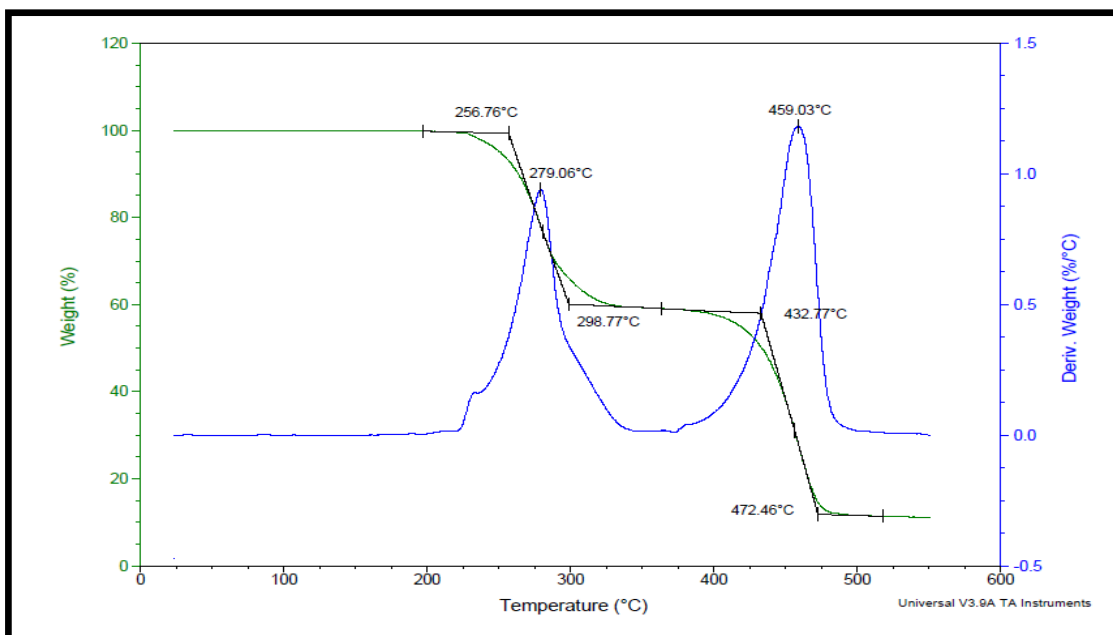


Fig.B.II.2 : Thermogramme ATG/DTG du mélange 4% du PVC/PEBD 70/30, vitesse de chauffe 50°C/min.

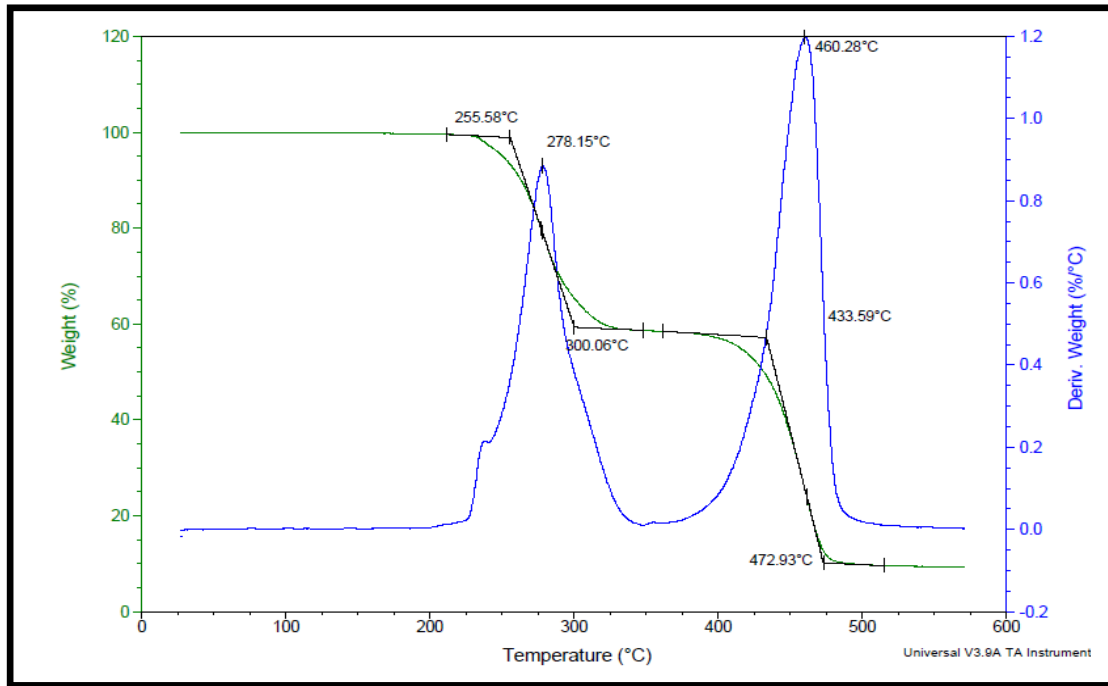


Fig.B.II.3 : Thermogramme ATG/DTG du mélange 7% du PVC/PEBD 70/30, vitesse de chauffe 50°C/min.

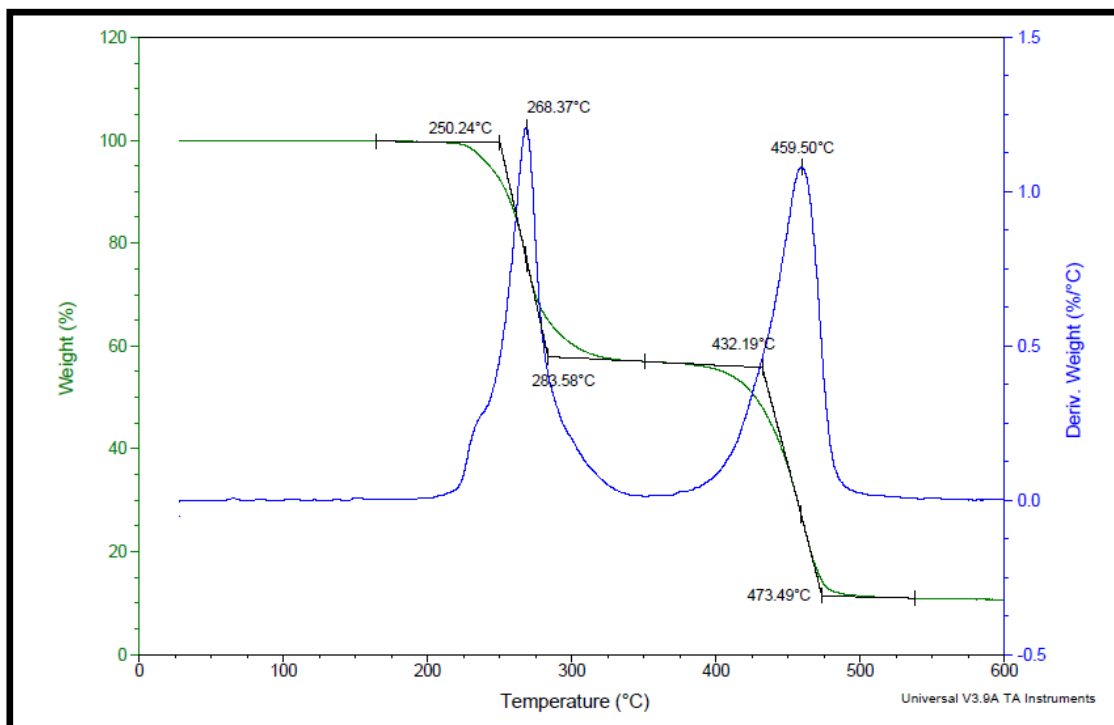


Fig.B.II.4 : Thermogramme ATG/DTG du mélange 10% du PVC/PEBD 70/30, vitesse de chauffe 50°C/min.

La première étape située grossièrement entre 200 et 350°C est dû au phénomène classique des réactions de déshydrochloration du PVC. (fig.B.II.5)

La deuxième étape située entre 380 et 520°C correspond à la dégradation du polymère formé lors de la première dégradation du PVC, du PEBD et du copolymère ELVALOY.

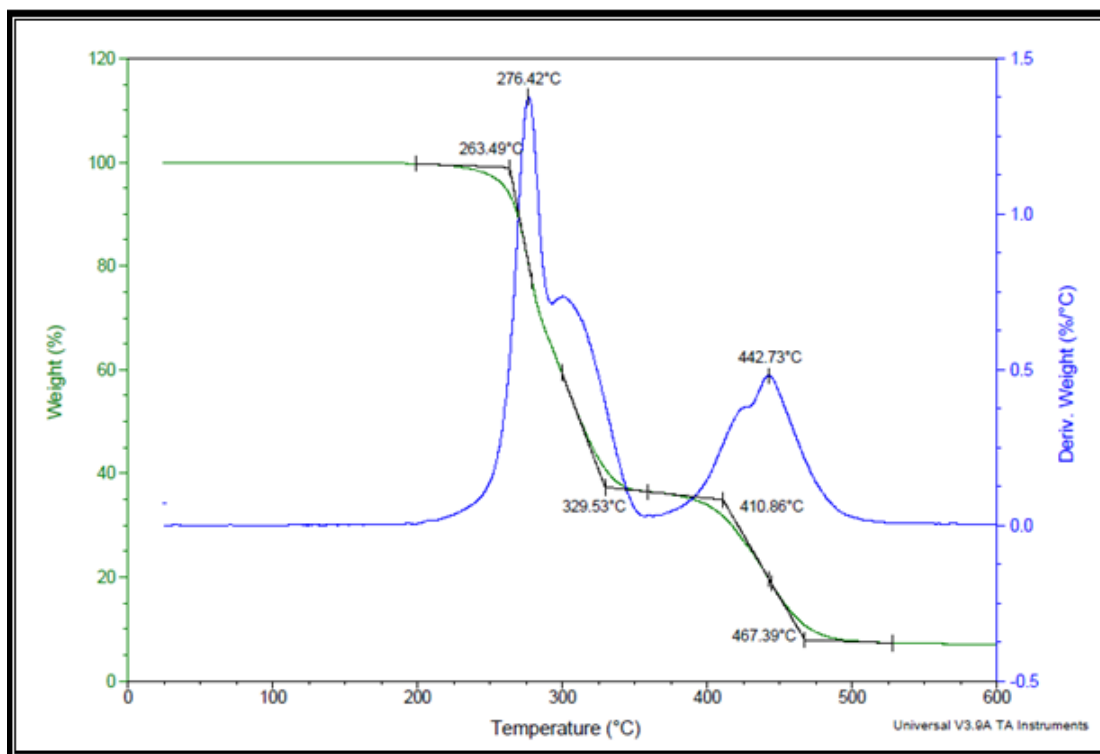


Fig.B.II.5 : Thermogramme ATG/DTG du PVC pur, vitesse de chauffe 50°C/min.

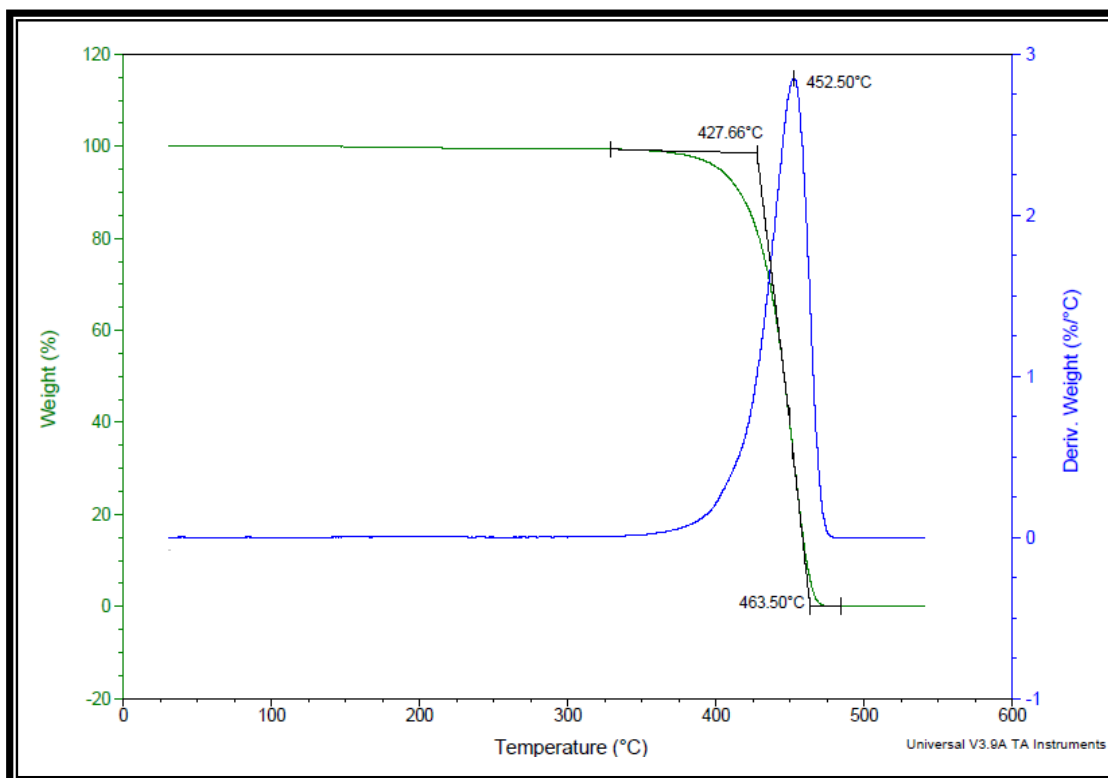


Fig.B.II.6 : Thermogramme ATG/DTG du PEBD pur, vitesse de chauffe 50°C/min.

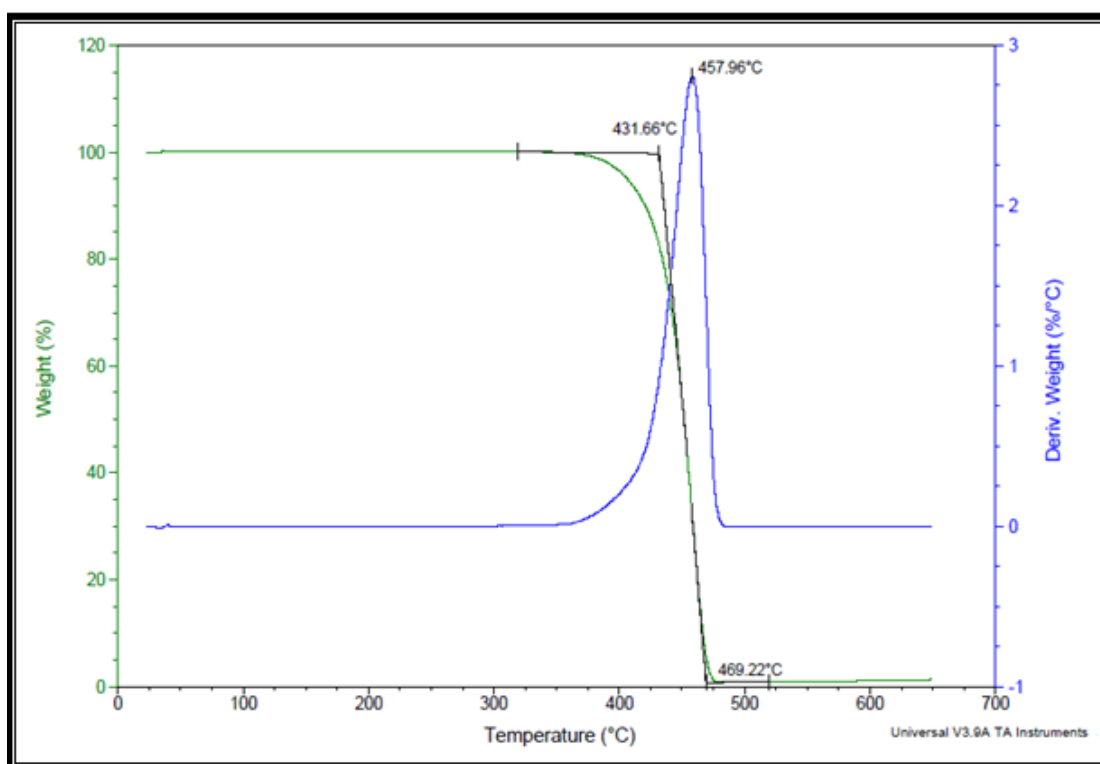


Fig.B.II.7 : Thermogramme ATG/DTG d'ELVALOY, vitesse de chauffe 50°C/min.

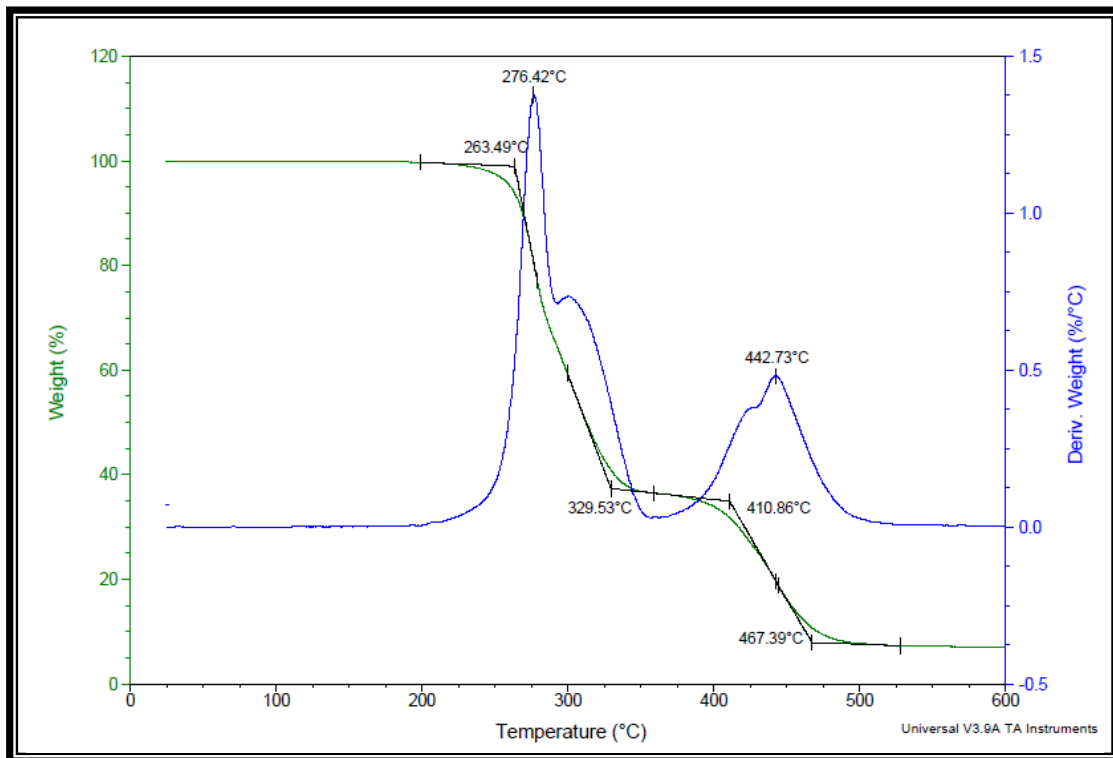


Fig.B.II.7 : Thermogramme ATG/DTG du PVC pur, vitesse de chauffe 50°C/min.

B.II.2. Etude de la première étape de dégradation :

- Les températures de début de dégradation de la première étape (T_{d1}) (4% ; 7% et 10%) des mélanges chargés de copolymère sont pratiquement constante ($T_{d1} = 250^{\circ}\text{C}$) et inférieures de 50°C par rapport à celle du mélange non chargé (0%). Et en est de même par les températures à la vitesse maximum de dégradation $T_{1\text{max}}$ (fig.B.II.8)

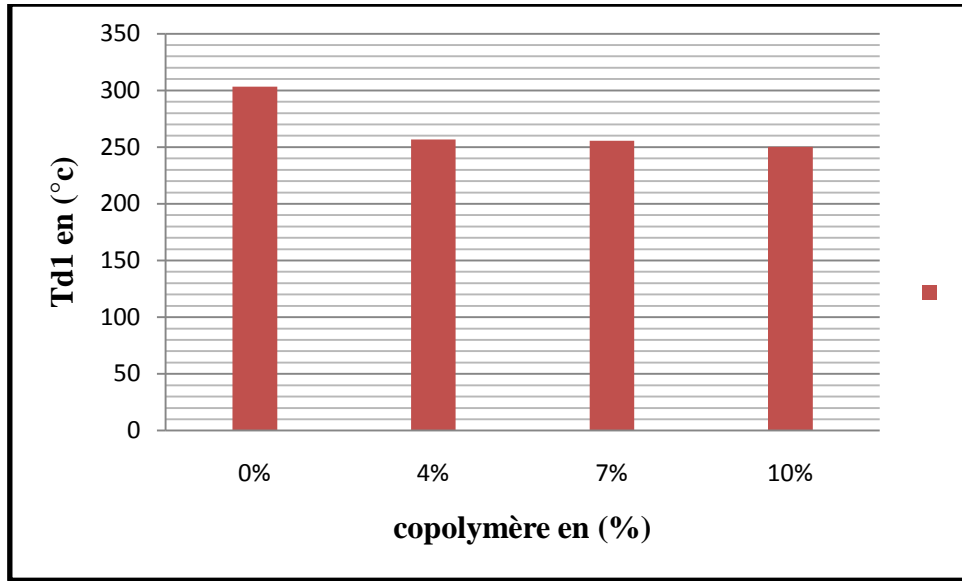


Fig.B.II.8 : variation de la température du début de la 1^{ière} étape de dégradation en fonction du taux de copolymère ajouté.

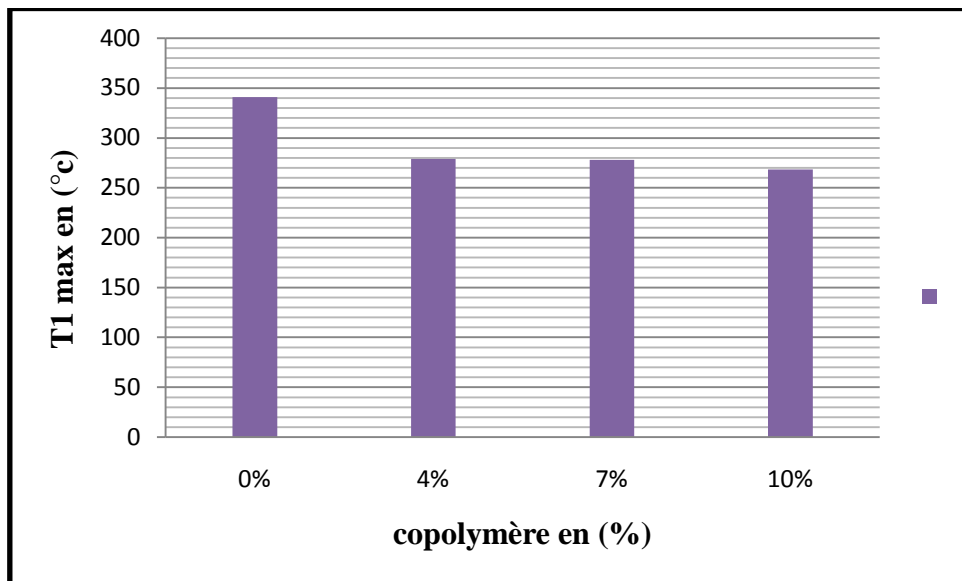


Fig.B.II.9 : variation de la température à V_{max} de la 1^{ière} étape de dégradation en fonction du taux de copolymère ajouté.

Les résultats relatifs à la perte de masse Δm_1 montrent qu'il y a une même diminution d'environ 10 % de la masse dégradée des mélanges à 4% ; 7% et 10% de polymère par rapport au mélange sans copolymère.

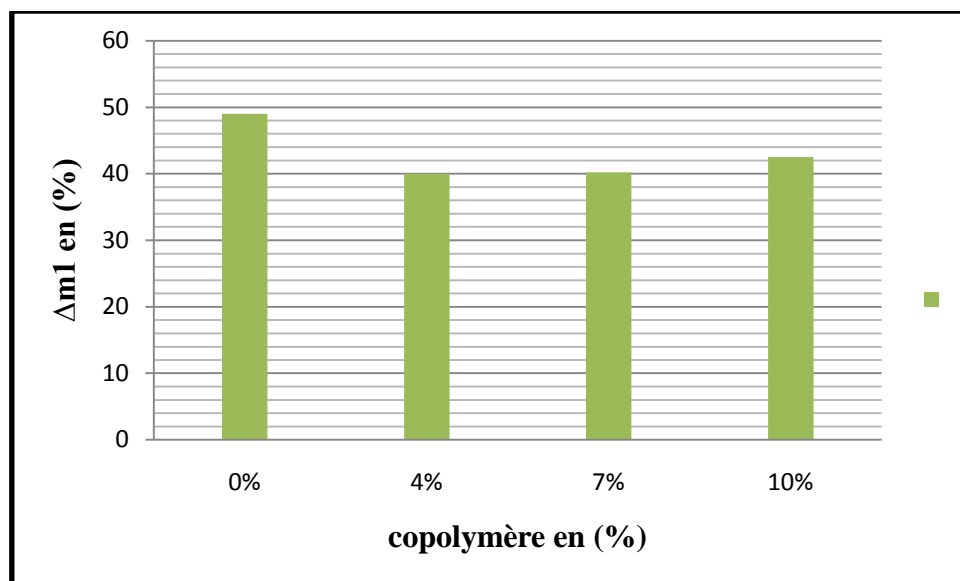


Fig.B.II.10 : Variation de la perte de masse de la 1^{ière} étape de dégradation en fonction du taux de copolymère ajouté.

Ce résultat semble présupposer que des interactions peuvent se créer entre le chlore des chaînes de PVC avec les groupements polaires carbonyles et acétate du copolymère ajouté entraînant une déshydrochloration quantitativement moindre. Ceci peut expliquer que la température de fin de première dégradation T_{f1} (300°C) de ces mélanges avec copolymère soit inférieure à celle du mélange initiale (360°C)

B.II.3. Etude de la deuxième étape de la dégradation :

Comme pour la première étape de dégradation, l'ajout du copolymère a pour effet de rabaisser la température de début de dégradation T_{d2} (de 50°C), (fig.B.II.11)

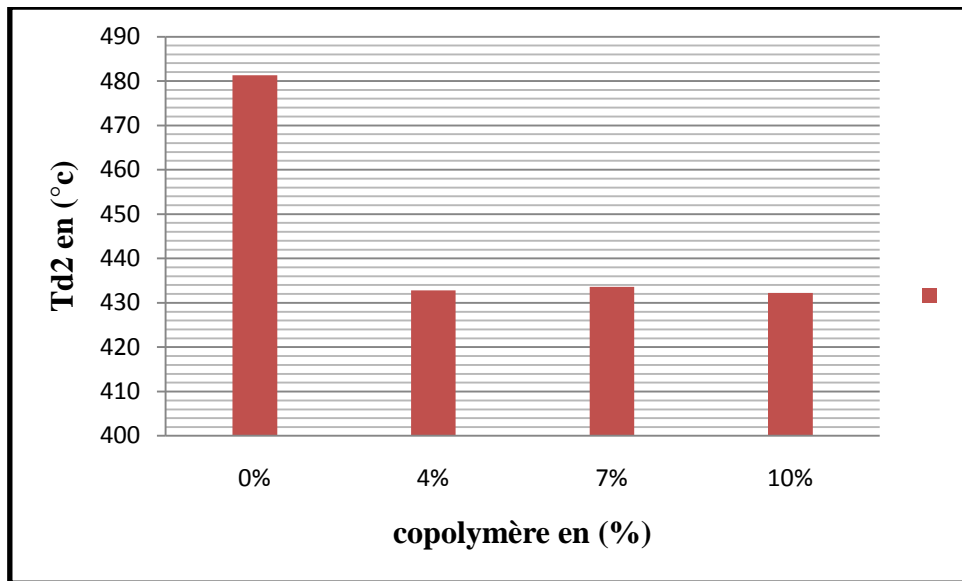


Fig.B.II.11 : variation de la température du début de la 2^{ième} étape de dégradation en fonction du taux de copolymère ajouté.

La perte de masse Δm_2 des mélanges PEBD/PVC à plusieurs taux de copolymère (fig.B.II.12) est plus élevée de 8% à 10% comparativement à celle du mélange PEBD/PVC ; ce qui est attendu, car la deuxième étape correspond à la 2^{ième} étape de dégradation du PVC, à celle du PEBD et à celle du copolymère ajouté.

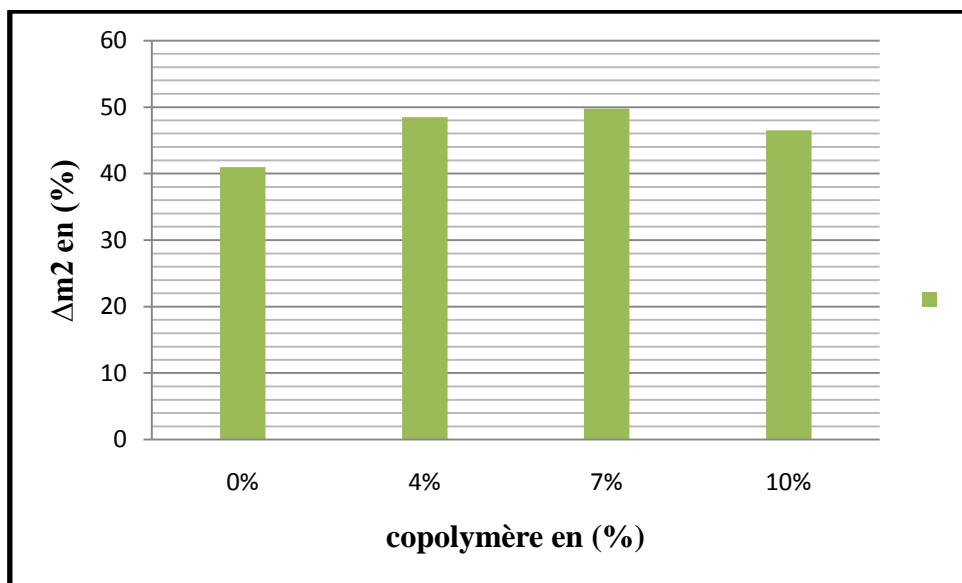


Fig.B.II.12 : Variation de la perte de masse de la 2^{ième} étape de dégradation en fonction du taux de copolymère ajouté.

Tous les mélanges présentent un résidu final de quantité pratiquement équivalent d'environ 10% en masse.

Ce résidu final est issu de la dégradation des polymères formés lors de la première étape de dégradation du PVC par le départ de HCl et la formation à haute température de doubles liaisons, les doubles liaisons réagissent pour donner des liaisons interchaines. Nous avons alors la formation de réticulât infusibles

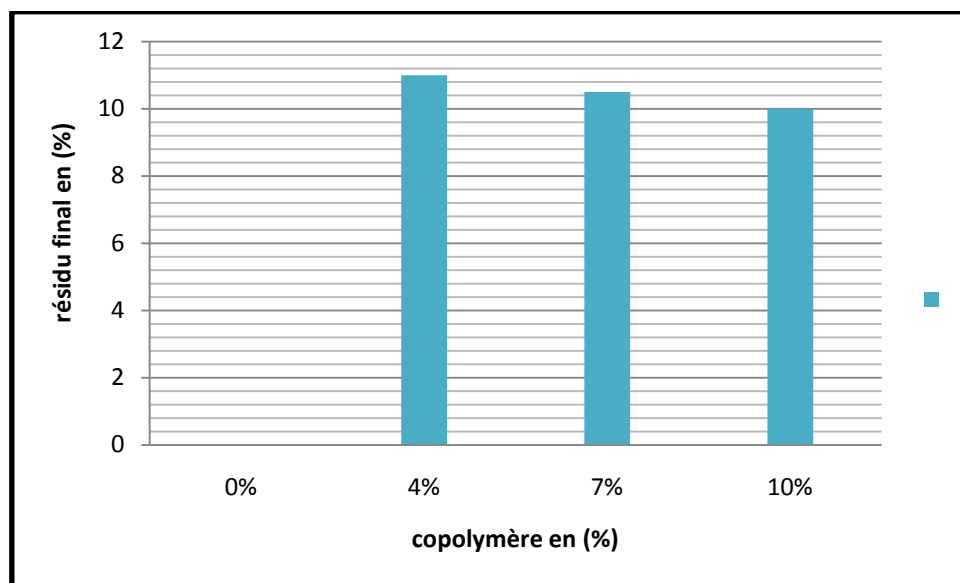


Fig.B.II.13 : Variation du résidu final de dégradation en fonction du taux de copolymère ajouté.

* Pour 0% de copolymère on à 9.5% de résidu final.

B.II.4. Analyse par DSC :

Tous les thermogrammes de DSC des mélanges (fig.B.II.14; 15; 16; 17) présentent deux types de transitions thermiques :

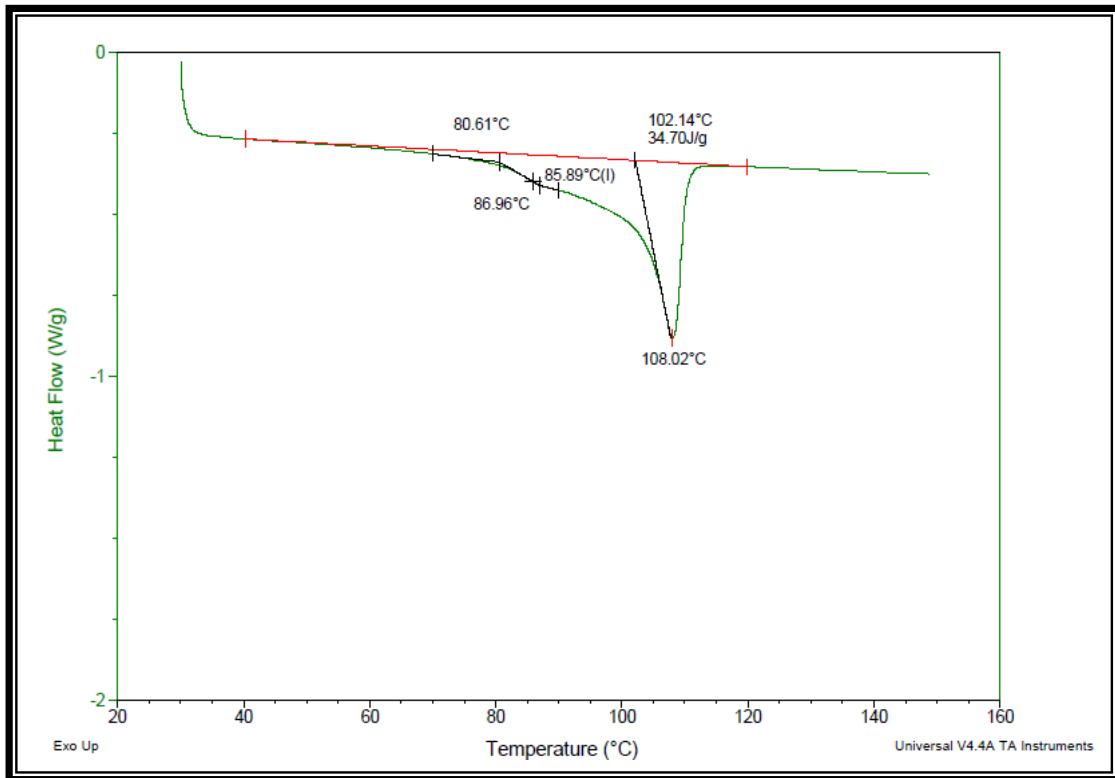


Fig.B.II.14 : Thermogramme de DSC du mélange 0% du PVC/PEBD, 70/30 vitesse de chauffe 20°C/min.

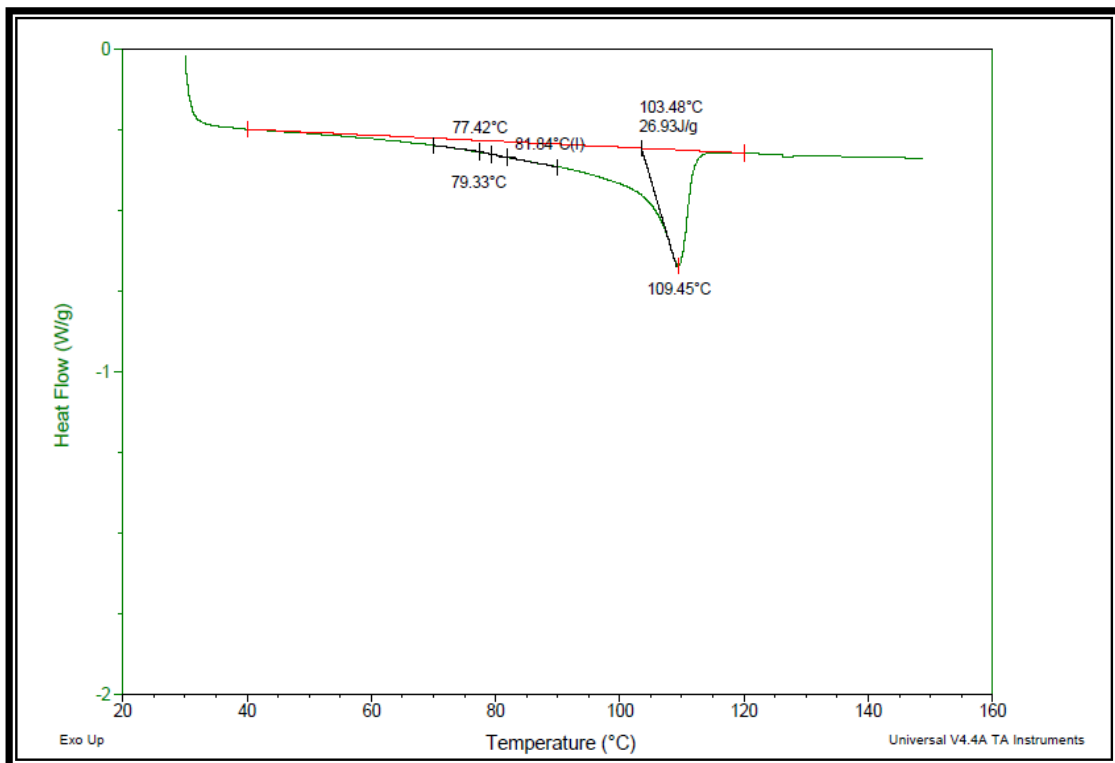


Fig.B.II.15 : Thermogramme de DSC du mélange 10% du PVC/PEBD, 70/30 vitesse de chauffe 20°C/min.

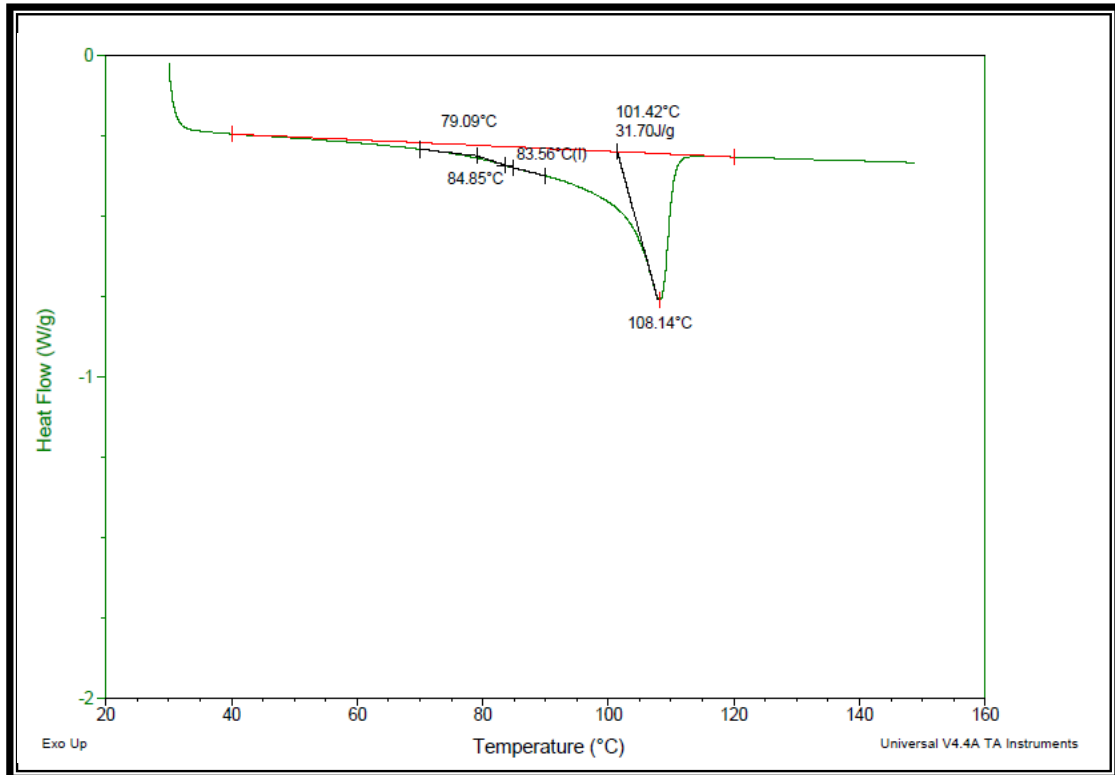


Fig.B.II.16 : Thermogramme de DSC du mélange 7% du PVC/PEBD, 70/30 vitesse de chauffe 20°C/min.

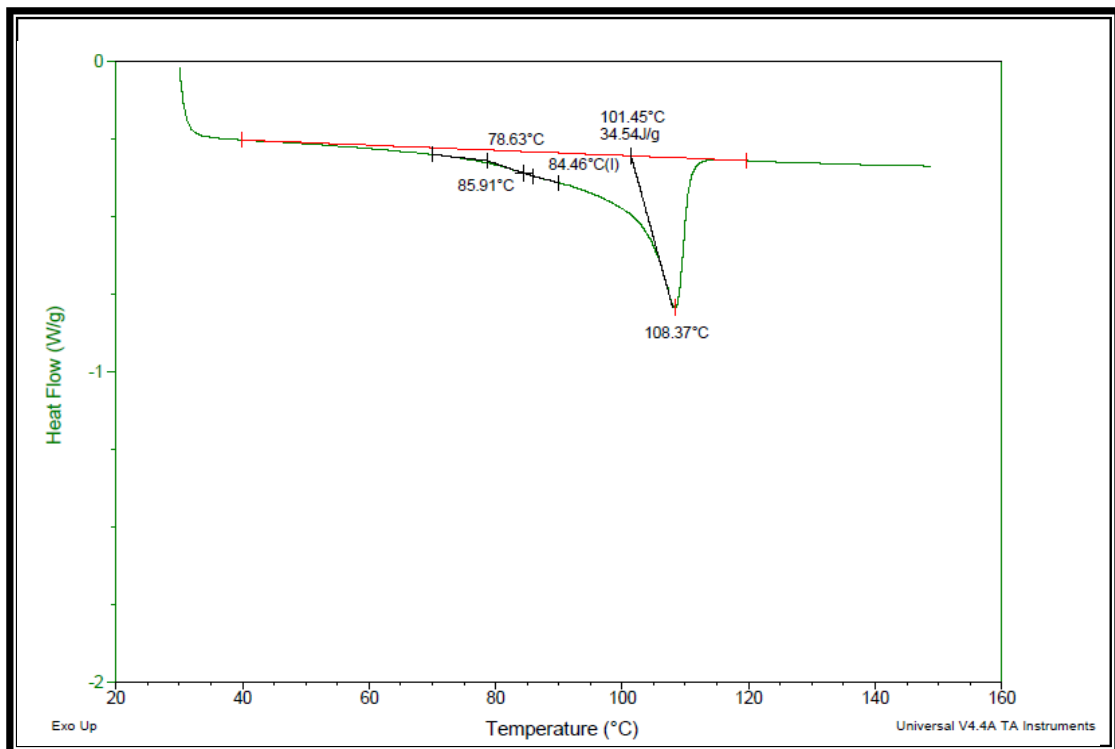


Fig.B.II.17 : Thermogramme de DSC du mélange 4% du PVC/PEBD, 70/30 vitesse de chauffe 20°C/min.

Une première transition entre 80°C et 90°C marquée par un saut de la ligne de base (variation de Cp) ; elle correspond à la transition vitreuse du PVC séparant l'état vitreux (état rigide) de l'état caoutchoutique (flexibilité des chaînes).

Une deuxième transition entre 100°C et 200°C marquée par un pic relativement large correspondant à la fusion cristalline du PEBD

Il est à signaler que l'analyse thermique, étant effectuée à partir de la température ambiante (T=25°C), l'éventuelle transition des phases amorphes du PEBD (aux environs de -70°C [31]) ne nous a pas été accessible.

Le tableau B.II.1, montre, que la Tg des mélanges est pratiquement la même (Tg = 83±2°C), sa très légère diminution en fonction de l'augmentation du taux de copolymère. Cela signifie que l'incorporation du copolymère dans le mélange PEBD/PVC n'a pas créé des interactions entre les 2 phases immiscibles PVC et PEBD, car si ces interactions ont eu lieu, les chaînes rigides du PVC auraient été flexibilisées et la Tg aurait diminué d'une manière significative.

Tab.B.II.1 : Variation de la Tg, la Tf, ΔHf, et le taux de cristallinité du mélange PEBD/PVC 30/70 en fonction du taux de copolymère ajouté.

| Copolymère | Tg | Tf | ΔHf | Taux de cristallinité |
|------------|-------|--------|-------|-----------------------|
| 0% | 85.9 | 108.02 | 34.70 | 39.8850574 |
| 4% | 84.46 | 108.37 | 34.54 | 45.8090185 |
| 7% | 83.56 | 108.14 | 31.70 | 47.5262368 |
| 10% | 81.84 | 109.45 | 26.93 | 46.4310344 |

Ces résultats confirment en fait l'analyse par thermogravimétrie où la perte de masse de la première étape de dégradation est due uniquement à la dégradation du PVC.

L'ajout du copolymère n'a aussi aucun impact sur la température de fusion des cristallites qui est pratiquement constant quel que soit le taux de copolymère ajouté Tf=108°C à 109°C.

Cet ajout de copolymère semble agir uniquement sur le taux de cristallinité où il est noté une augmentation de 6% à 8% par rapport au mélange PEBD/PVC sans copolymère.

Conclusion générale

L'étude de l'effet de l'ajout en masse d'un copolymère tribloc éthylène/carbonyl/acétate de vinyle à un mélange diphasé PEBD/PVC à trois taux différents du copolymère (4%, 7%, 10%), nous permis de tirer les conclusions suivantes :

Les thermogrammes d'analyse thermogravimétrique conserve l'allure du thermogramme de dégradation du mélange PEBD/PVC sans ajout de copolymère avec deux étapes caractéristiques. Une première étape correspondant à celle du PVC et une deuxième étape correspondant à celle du PEBD plus celle du copolymère.

L'ajout du copolymère à eu pour effet de diminuer les températures de la 1^{ière} et le 2^{ème} étape de dégradation (T_{d1} et T_{1max} , T_{d2} et T_{2max}) de 50°C à 60°C et de manière égale pour les mélange quelque soit le taux de copolymère ajouté par rapport au mélange PEBD/PVC seul.

La perte de masse de la 1^{ière} étape de dégradation diminue de d'environ 10% (pour tous les taux de copolymère).

Par contre la perte de masse de la deuxième étape de dégradation est de 8% à 10% plus élevée, ce qui est normal car correspondant à la dégradation du PVC, du PEBD ajoutée à celle du copolymère.

Le taux de résidu final de dégradation dû aux réticulats infusibles du PVC est pratiquement le même (10%-11%).

L'analyse par DSC à montré que l'ajout du copolymère à un effet quasiment nul sur les transitions thermiques ($T_g = 83 \pm 2^\circ\text{C}$, $T_f \approx 108^\circ\text{C}$) avec cependant, une augmentation du taux de cristallinité de 6% à 8%.

An final, il semble que cet ajout de copolymère n'a pas entraîné une adhésion des phases immiscibles PEBD/PEBD à cause de l'absence d'interactions entre les deux phases.

Références bibliographiques

- [1] : <https://www.google.dz/> REACH for Polymères, meilleures méthodes d'essai et techniques disponibles ©2011, smithers Rapra.
- [2] : E. Fournier, MC Gill «Coagulation, Flocculation et Sédimentation, Filtration», University and EPFL, Mars 2008. <https://www.google.dz/webhp>
- [3] : <https://www.google.dz>. E. Marechal, «Synthèse des polymères», Techniques de l'ingénieur, Paris, 1988, vol J5830, 16
- [4] : Gottfried,W.Ehrenstein, F.Montagne, «Matériaux polymères : Structure, propriétés et application», Ed Hermes Science, 2000, pp 59-63
- [5] : J.L.Halary,F.Lauprêtre « De la macromolecule au matériau polymère : synthèse et propriétés des chaînes », Ed Belin,2007, pp 40
- [6] : J.P.Mercier,E. Marechal, «Chimie des polymères 13-chimie des polymères : Synthèse réaction de dégradation»,1ère édition, Presse polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993, pp16, 330,393-395
- [7] : C.Chassanieux, H.Lefebvre, S.Pascual, «Indispensable en polymère», Ed Bréal, 2008, pp 42-44,111
- [8] : M.Fontanille, J.P.Vairon, «Polymérisation», Techniques de l'ingénieur, 1994, vol A3040, 4-6
- [9] : La chimie des polymères. <https://www.google.dz/>.
- [10] : 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
- [11] : Les polymères, Vêtement et revêtement «Matériaux polymères»; Physique-chimie STIDD-STL, 1^{ière} STIDD-STL.
- [12] : J.P Mercier et E. Marchal« Traité des matériaux, Cataloge13 »; Editeur Presse polytechniques et universitaires Romandes, 1^{ière} édition, 1996

- [13] : J.P Mercier et E. Marchal « Traité des matériaux, Cataloge1 »; Editeur Presse polytechniques et universitaires Romandes, 1^{ière} édition, 1986
- [14] : Christopher D. Anderson et Eric S Daniels, Emulsion Polymerisation and Latex Applications, *Smithers Rapra Publishing*, (2003), 160 p.
- [15] : M. Samira ; «Etude des propriétés thermiques de mélanges à base de PVC et PVC-PEHD et les phénomènes de dégradation» ; Mémoire de Magister en Faculté des Sciences et de la Technologie et des Sciences de la Matière université Kasdi Merbah-Ouaregla ; Algérie (2012).
- [16] : BOUTAMINE Mimi. RAHAL Abir. «Etude Mécanique thermique et Economique de quelque Mélange à base de PVC Proposé par l'ENICAB de BISKRA» ; Mémoire de Master en Génie des Procédés , Université Mohamed Khider – Biskra (2013).
- [17] : «Le polychlorure de vinyle» ; [en ligne] ; Disponible sur le site : «[http://fr.wikipedia.org/wiki/ Polychlorure_de_vinyle .pdf](http://fr.wikipedia.org/wiki/Polychlorure_de_vinyle.pdf)» consulté le 14/03/2016.
- [18] : « Le polyéthylène », [en ligne]. Disponible sur : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polyéthylène> (consulté le : 12/02/2016)
- [19] : « Connaissance de polyéthylène », Documentation technique de la société ELF ATCHEM, octobre 1995.
- [20] : Quet, J-P., Polyéthylènes linéaires. Volume 4, *traité Génie des Procédés*, déc. (1992).
- [21] : Jean pierre Mémoriser- Ernest Maréchal "*Traité des matériaux.Chimie des polymères-Synthèses Réactions dégradations*".Presses Polytechnique Romandes. Lausanne. (1996).P392 -438.
- [22] : L.Utracki, Commercial Polymer Blends London: Chapman & Hall, p. 658, 1998.
- [23] : L. Utracki, Intern. Polymer Processing, Vol.2, p. 9, 1987. [https://www.google.dz/Polymer Processing%2C](https://www.google.dz/Polymer%20Processing%2C)

- [24]: A. Ghaffar et G. Scott, European Polymer Journal, Vol.14 p. 631- 638, 1978.
- [25]: Zheng-Ping Fang et al, «Influence of viscosity ratio on the morphology of PVC/PE blends », European Polymer Journal, Vol.36 p. 2309- 2311, 2000.
- [26] : ZHENG- PING FANG, Guo-wei Ma, Chinese Journal of Polymer Science, Vol.24, N°.2, p. 147-154, 2006.
- [27] : Zhou Quing –Ye, Zhang Bang-Hua, European Polymer Journal, Vol.32, N°. 9, p. 1145-1150, 1996.
- [28] : E. Kroeze, G. ten Brinke and G. Hadziioannou , Polymer, Vol. 38 No. 2, p. 379-389, ELSEVIER, 1997.
- [29]: G. Akovali, T. T. Torun, E. Bayramli and N. K. Erin Polymer Vol. 39 No. 6-7, p. 1363-1368, ELSEVIER 1998.
- [30] : internet, «Analyse thermogravimétrique», [en ligne]; disponible sur le site: <http://www.sgm.univ-savoie.fr/pdf>, à 12 :45 le 16/03/2016.
- [31] : J.BRANDRUP, E.H. IMMERGUT, and E.A.GRULKE « POLYMER HANDBOOK »