

Travaux antérieurs

Les nouveaux blends ou alliages de polymères résultent de l'introduction d'agents de croisement 'ramification', qui permettent à des polymères incompatibles de se mélanger, en cédant des propriétés uniques [78].

Beaucoup de ces mélanges possèdent une forte association intermoléculaire qui fournit l'énergie favorable pour le processus de mélangeage.

Les interactions énergétiques sont extrêmement utiles quand on mélange des polymères avec de hauts poids macromoléculaires. L'utilisation de groupements fonctionnels pour parvenir à créer des interactions fortes, telles que l'association "liaison" covalentes et ioniques entre les chaînes semblables est une des façons les plus efficaces pour réaliser la miscibilité macromoléculaire.

La ramification "croisement" entre les deux chaînes des deux polymères sans l'usage d'agents de ramifications, Stille et al. [79] ont enquêtés sur la cyclo polymérisation du cyanate d'aryle comme chemin pour croiser les polymères aromatiques stables.

Les polymères qui ont des groupes fonctionnels actifs peuvent se ramifier pendant le chauffage et le moulage, ce type de ramification est appelé: ramification- seule.

Un mélange de copolymères qui contient un poly vinyle phénol et poly (vinylméthylcétone) contient un pont d'hydrogène liant qui fonctionne comme une ramification thermolabile.

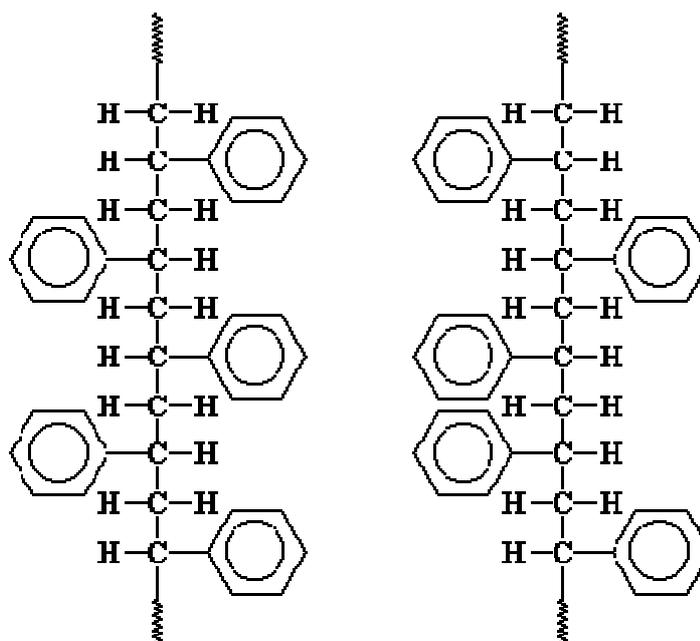
Les opérations séquentielles de mélange sont employées dans la vulcanisation y compris " polymère –polymère " mélange avec additifs suffisants.

Dans les pièces solides ou semi-solides des élastomères, la mobilité moléculaire des segments de chaînes ne dépend pas seulement de la flexibilité intrinsèque de chaque macromolécule isolée mais aussi de la ramification entre les chaînes adjacentes. [78].

D'autre part, des travaux effectués antérieurement ont montrés que la transformation continue entraînait la formation de groupements hydro peroxydes qui par la suite seront responsables des différentes modifications (scission de chaînes...), ainsi que de la baisse de la stabilité au rayonnement UV des produits fabriqués, ce qui permet de conclure que durant la transformation répétée par B. Schlund et L.A. Utracku [74], ont montré que les mélanges contenant de différents types de PEBDL sont miscibles tandis que les mélanges PEBDL/PEBD sont immiscibles. De plus, A.Gracia-Rejean et C.Alvarez [75] ont montré que les propriétés viscoélastiques diminuent avec l'augmentation de la proportion massique du PEHD, mais les propriétés mécaniques des films résultants montrent une légère dépendance avec le degré de malaxage.

Ces deux propriétés étudiées ont fait preuve que les mélanges PEHD/PEBD sont immiscibles.

Actuellement, les chercheurs font des travaux scientifiques sur du polystyrène appelé Le Polystyrène du Futur [76] .Il y a un nouveau genre de polystyrène appelé polystyrène syndiotactique, il est différent parce que les molécules sur la chaîne du polymère sont attachées à côtés alternants de la chaîne principale contrairement au polymère normal « ou le polystyrène atactique qui n'a aucun ordre régulier au côté de la chaîne principale où les molécules sont attachées ».



Le nouveau polystyrène syndiotactique

Polystyrène atactique

Le nouveau polystyrène syndiotactique, le remplaçant du vieux polystyrène atactique est cristallin, ce qui le rend plus fort et plus résistant à la chaleur et aux agents chimiques. Du point de vue économique, il coûte cher donc il n'est pas utilisé pour les tasses et les couteaux plastiques. Dans le domaine scientifique, il sert comme un outil médical car sa structure cristalline dure le rend capable de résister à l'humidité et à la chaleur.

M.Lee, C.Tzoganakis, B.Park [77] ont réalisés des expériences sur des mélanges de PE/PS en présence de CO₂ à l'aide d'une extrudeuse à deux vis. Trois configurations différentes ont été conçues afin de clarifier l'effet de CO₂ sur les polymères et leur mélange. La mesure de la viscosité des solutions de polymère / CO₂ et la morphologie du mélange ont été étudiées. La réduction de la viscosité du PS était plus grande que celle du PE et la réduction de viscosité des solutions de blend/CO₂ étaient entre la solution de PS/CO₂ et celle de PE/CO₂. En conclusion, l'effet de CO₂ sur la morphologie de ces mélanges a été étudié, la taille de la phase de PS dispersée dans le système de mélange de (PS/CO₂)/PE diminue quand 5 % de CO₂ a été injecté en PS, cependant on n'observe aucune diminution par augmentation de la concentration de CO₂ de 10% par masse.

Etude expérimentale

I- Types de matériaux

Les matériaux utilisés pour la préparation de nos mélanges à base de PE/PS sont les suivants:

a) polystyrène

PS amorphe importé par l'entreprise nationale de l'industrie pétrochimique (ENIP de Skikda), il est commercialisé sous forme de granulés.

b) polyéthylène

Polyéthylène à basse densité et à haute pression (PEBD) produit par l'entreprise nationale de l'industrie pétrochimique(ENIP de Skikda), il est commercialisé sous forme de granulés et sous le nom BD 09 ou B 24/2.

Les caractéristiques du PEBD utilisé sont résumées dans le tableau suivant:

Tableau IV-6 Caractéristiques du polyéthylène

Caractéristiques	Unité	Spécification	Méthode de mesure
MFI	g/10 min	1.25 ± 0.35	ASTM 1238
Densité à 23°C	g/cm ³	0.923 ± 0.0015	ASTM D1505

c) additifs

Les additifs utilisés sont:

-**Stabilisant thermique** complexe à base Ca/Zn.

- **Charge CaCO₃**

La charge utilisée est le carbonate de calcium produit par la société nationale d' El Khroub, Constantine.

Tableau IV-7 Caractéristiques de CaCO₃

Caractéristiques	Unité	Spécification
Eau de constitution	%	< 2
Densité	g/cm ³	2.6 à 2.75
Indice de réfraction	-	1.49
Couleur	-	blanc
Taux d'humidité	%	<0.2
Taux d'incorporation	%	5 à 33

-Plastifiant

Le plastifiant utilisé est le phtalate de dioctyle DOP produit par la société générale des plastifiants(SPG SARL de Radés,Tunisie) , il est commercialisé sous forme d'huiles.

Les caractéristiques du DOP utilisé sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau IV-8 Caractéristiques du DOP

Caractéristiques	Unité	Spécification
Aspect	-	Limpide
Couleur	-	10
Densité à 20°C	kg/l	0.9842
Acidité	mg KOH/g	0.032
Point éclair	°C	214
Humidité	ppm	350
Viscosité à 20°C	cst	79.42

II-Les essais caractéristiques des deux principaux polymères

II-1- Densité et Porosité des granulés

II-1-1 Principe

La densité d'un mélange peut être calculée théoriquement à partir des composants de ce mélange.

Les valeurs de densité déterminées dans la pratique sont réalisées sur la matière exempte de pores .

La porosité des granulés représente une caractéristique de qualité, afin d'obtenir un produit extrudé exempt de pores (isolation des conducteurs, gaine de bourrage, gaine), la porosité des granulés ne doit pas dépasser 5%.

II-1-2 Moyens d'essai

- Eprouvette graduée de 100ml (division en 1/10 ml)
- Ethanol
- Balance pour analyse, précision 0.001g
- Buchner de 50 ml.

II-1-3 Réalisation

On pèse 6 g de granulés de PS/ou PE à 0.001 g près et on les met dans le buchner.

On remplit l'éprouvette graduée d'éthanol jusqu'à la moitié (50ml).

Les granulés sont versées dans l'éprouvette graduée avec le liquide déplacé.

II-1-4 Evaluation

La densité des granulés est calculée selon la formule:

$$\varphi_G = \frac{E}{V}$$

φ_G : densité des granulés en g/cm³.

E : pesée d'entrée des granulés en g.

V : volume du liquide déplacé en cm³.

La porosité moyenne des granulés sera calculée à l'appui de la formule suivante :

$$P = [1 - (\varphi_G / \varphi_{th})] \times 100$$

P: porosité des granulés en %

φ_G : densité des granulés en g/cm³

φ_{th} : densité théorique des granulés en g/cm³

II-2 Détermination de la teneur en humidité des granulés**II-2-1 Principe**

Une haute teneur en humidité des granulés mène lors du traitement, à la formation d'un extrudât poreux et de mauvaise technique de transport. Pour que le traitement se fasse irréprochablement, la teneur en humidité du granulé ne doit pas dépasser 0.1%.

II-2-2 Moyens d'essai

-Boite de Pétri, diamètre de 10 cm environ.

-Balance pour analyse

-Etuve

-Dessiccateur

II-2-3 Réalisation

50 g ± 0.01 g de granulés de PS/ou PE sont pesés dans la boîte de Pétri, on ajuste la température de l'étuve à 110°C ± 2°C

La boîte contenant l'échantillon de granulés est mise à sécher durant 2 heures dans l'étuve.

Après on retire la boîte et on la met dans un dessiccateur, après avoir laisser refroidir l'échantillon à la température ambiante, on le pèse avec la balance pour analyse.

II-2-4 Evaluation

La teneur en humidité sera calculée comme suit :

$$F = \frac{E - A}{E} \times 100$$

F : teneur en humidité en %

E : pesée d'entrée en g

A : pesée de sortie en g

II-3 Détermination de la densité de déchargement**II-3-1 Principe**

La détermination de la densité de déchargement sert au contrôle de l'uniformité des masses de diverses livraisons.

La densité de déchargement d'une masse est le quotient résultant du poids divisé par le volume pris d'une certaine manière par la masse déversée.

La densité de déchargement est donnée en g/cm³

II-3-2 Moyens d'essai

-Gobelet gradué à surface intérieure lisse et polie et d'une contenance de (100 ± 0.5) cm³

-Entonnoir à fermeture au fond et ayant une surface intérieure lisse et polie

-Balance à plat en haut, précision de ± 0.1 g

II-3-3 Réalisation de l'essai

On verse un échantillon de PS/ou PE en vrac de 110 à 120 g, on le place dans l'entonnoir, on pèse le gobelet gradué à 0.1 g près (m_0) et on le place verticalement au-dessous de l'entonnoir.

On ouvre rapidement l'organe de fermeture de l'entonnoir pour que l'échantillon s'écoule dans le gobelet gradué ; en cas de nécessité, on peut faire accélérer l'écoulement en remuant avec un bâton.

Avec un couteau à la lame droite, on répartit la masse sous un angle de 45° pour que la partie surélevée soit abaissée à la hauteur du bord du gobelet. On pèse ensuite le gobelet rempli à 0.1 g près (m1).

II-3-4 Evaluation:

Le calcul de la densité de déchargement se fait selon la formule suivante :

$$X = \frac{m_1 - m_0}{V}$$

X: densité de déchargement en g/cm³.

m₀ : poids du gobelet vide et sec en g.

m₁: poids du gobelet rempli de masse en g.

V : volume du gobelet gradué en cm³.

Comme résultat, on donne la moyenne arithmétique de deux essais.

II-4 Détermination de la faculté d'écoulement**II-4-1 Principe**

L'essai de la faculté d'écoulement sert au contrôle de l'uniformité de masse des granulés. Les mesures faites à l'appui de ces prescriptions servent à déterminer la faculté d'écoulement par des ouvertures rondes.

Le temps d'écoulement t_r est celui qu'une certaine masse de la matière d'essai nécessite pour s'écouler par une ouverture d'entonnoir d'un certain diamètre.

Le temps d'écoulement est donné en secondes.

La faculté d'écoulement r est le quotient résultant du poids m de la matière à tester par le temps d'écoulement t_r.

La faculté d'écoulement r est donnée en g/s.

II-4-2 Moyens d'essai

-Entonnoir en métal avec un coulisseau de fermeture, l'entonnoir à un embout interchangeable.

-Balance à plat en haut, exactitude ± 0.1g

-Niveau sphérique à bulle d'air.

-Chronomètre, exactitude ± 0.1s

II-4-3 Réalisation

Chaque échantillon de PS/ou PE doit avoir un poids de 150 g minimum.

-On prend quatre échantillons de chaque charge.

-A chaque premier essai, l'entonnoir d'un embout ayant une ouverture d'écoulement $D = 12 \pm 0.01\text{mm}$.

-On verse l'échantillon de telle manière que dans l'entonnoir, le point d'impact du jet se déplace sur la surface de la matière, s'accumule dans ce dernier.

La mesure du temps d'écoulement t_r commence dès qu'on ouvre le coulisseau de fermeture. La durée d'ouverture doit être de 0.2 s au plus, le temps d'écoulement se termine au moment où, en regardant dans l'entonnoir, on aperçoit l'ouverture du bec.

On mesure le temps entre le début et la fin de l'écoulement à l'aide d'un chronomètre.

II-4-3 Evaluation

La faculté d'écoulement est calculée en appliquant la formule suivante :

$$r = \frac{m}{t_r} \quad \text{g / s}$$

r : faculté d'écoulement

m : poids de l'échantillon en g

t_r : temps d'écoulement en s.

Les résultats des essais caractéristiques des polymères utilisés sont donnés au tableau suivant :

Tableau IV-9 Essais caractéristiques des polymères utilisés

Caractéristiques	Unité	Polystyrène	Polyéthylène
Densité apparente	g/cm^3	1.034	0.909
Porosité	%	1.524	1.517
Densité de déchargement	g/cm^3	0.56	0.55
Teneur à l'humidité	%	0.028	0.341
Faculté d'écoulement	g/s	18.54	11

III- PREPARATION DES MELANGES

Les différentes formulations utilisées pour la préparation de nos échantillons purs sont données dans le tableau IV-10

Tableau IV-10 : Formulations PS/PE

Formulations N°	Quantité de matière (g)	
	PS	PE
1	0	100
2	10	90
3	15	85
4	25	75
5	40	60
6	60	50
7	100	0

Ces formulations ont été malaxées à l'aide d'un malaxeur à hélice type Polymix 200P pendant 10 minutes à une température de 50°C et une vitesse de 80tr/min, puis les masses obtenues ont été extrudées à l'aide d'une extrudeuse monovis de type Plasti-Corder PLE 330(cette extrudeuse convient pour la conversion ou la transformation des matières essentiellement sous formes granulées) dont les conditions d'extrusion ont été les mêmes pour tous nos échantillons qui sont les suivantes :

-Température d'extrusion : 175°C.

-Vitesse de rotation de la vis : 30tr/min.

Une partie de ces bandes obtenues par l'extrusion est destinée pour les tests mécaniques ; l'autre partie a été broyée sous forme de granulés et ces derniers compressés sur une presse de type Schwabenthan Polystat 300S afin d'obtenir des échantillons en forme de plaques uniformes destinés pour les essais de vieillissement.

Les conditions opératoires sur la presse sont les suivantes :

-température de chauffe : 150°C

-pression appliquée : 300 bars

-temps de préchauffage : 7 min.

-temps de chauffage : 5 min.

-temps de dégazage : 2 min .

De la même manière, nous avons traité les mélanges plastifiés dont les formulations sont données au tableau IV-11

Tableau IV-11 Formulations PS/PE avec adjuvants.

Formulations	Quantité de matière (g)				
	PS	PE	charge	plastifiant	stabilisant
1	0	100	25	10	1
2	10	90	25	10	1
3	15	85	25	10	1
4	25	75	25	10	1
5	40	60	25	10	1
6	60	50	25	10	1
7	100	0	25	10	1

IV- Test préliminaire de compatibilité des mélanges

IV-1 Constatations visuelles des mélanges

La compatibilité des mélanges polymériques est une qualité très importante, pour cela on a essayé de tester la miscibilité de toutes les formulations étudiées dans notre travail.

Des tests préliminaires de compatibilité ont été effectués sur les différents mélanges PS -PE en solution dans la tétrahydrofurane THF à 60°C dans un bain mari .L'observation d'une seule phase en solutions relativement concentrées et d'un film transparent après évaporation du solvant, est une indication de la miscibilité des mélanges, alors que l'obtention d'un film opaque indique la non- miscibilité des polymères.

La non miscibilité s'explique par la différence relativement élevée des paramètres de solubilité des deux polymères.

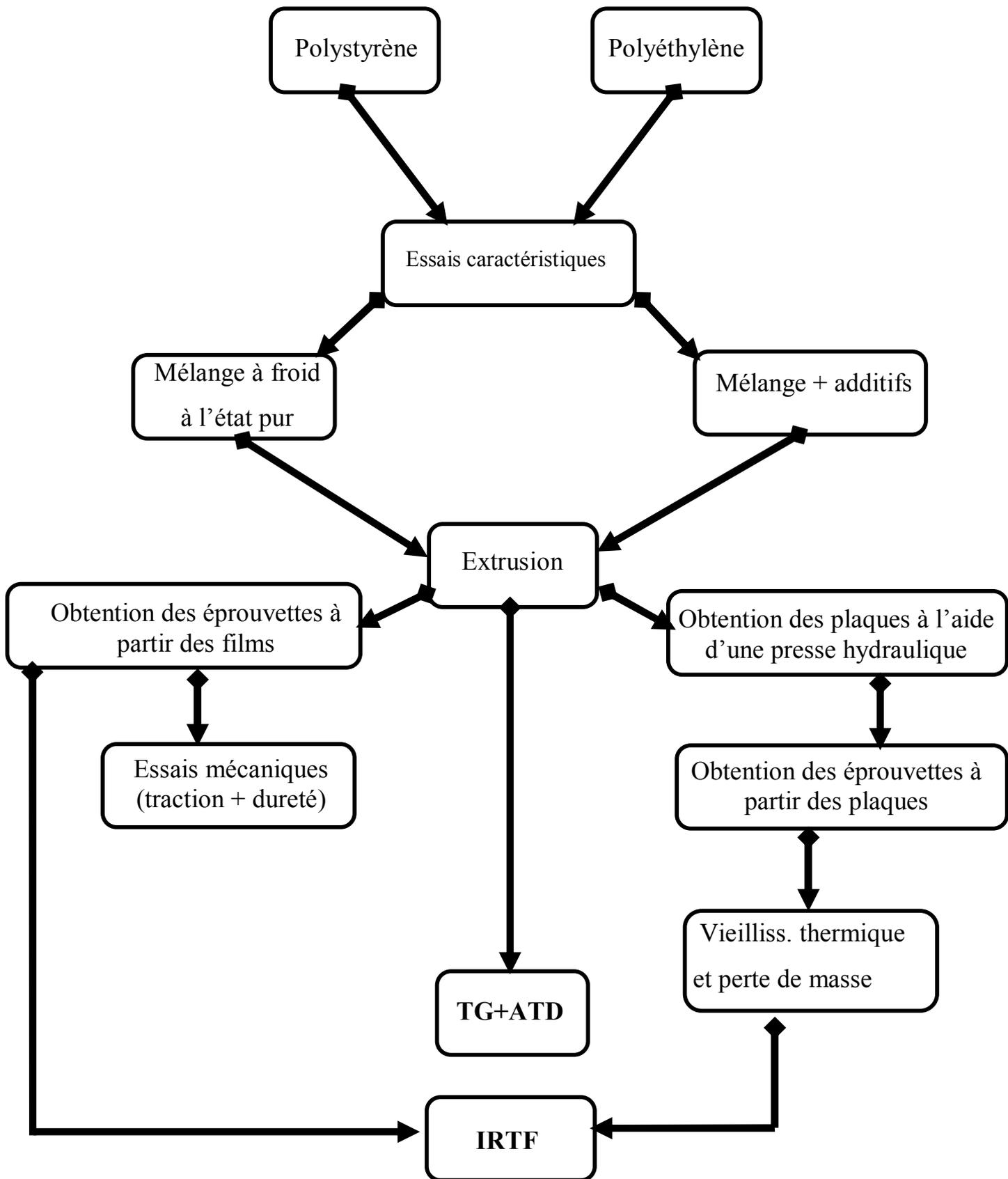
Les constatations visuelles des formulations dissoutes dans le solvant sont regroupées dans le tableau IV-12 :

TableauIV-12 constatations visuelles des mélanges

N°	FORMULATION PS/PE	CONSTATATION VISUELLE	
		SOLUTIONS	FILMS
01	10/90	claire(une seule phase)	transparent
02	15/85	claire (une seule phase)	transparent
03	25/75	claire (une seule phase)	transparent
04	40/50	trouble (--)	transparent à opaque
05	50/50	trouble (--)	opaque

Sachant que lorsque la solution tire vers la transparence, le mélange des deux polymères est compatible à cause de l'existence d'une seule phase.

Toutes les étapes de préparations des différents mélanges sont données dans l'organigramme suivant:



V- TESTS MECANIQUES

V-1 ESSAI DE TRACTION

Cet essai est réalisé avec des éprouvettes qui sont découpées dans des structures ou dans "des plaques échantillons" par une meuleuse type SETTRA 2 X 200 sur une épaisseur comprise entre 0.3 et 2 mm. .

Le type utilisé dans nos essais est une éprouvette en forme d'altère représentée en figure -14.

Pour chaque échantillon « formulation », quatre éprouvettes ont subi l'essai de traction sur une machine de traction de type Heckert ZM 400 178.21 à vitesse de traction 600 ± 50 mm/min, à la température ambiante.

Les résultats obtenus pour les essais de traction sont regroupés dans les tableaux 1-2-3-4-5-6 (allongement et résistance à la rupture (voir annexe))

Les variations de la contrainte et de l'allongement à la rupture en fonction de la composition du mélange sont respectivement données dans le chapitre suivant.

V-2-PERTE DE MASSE

La perte de masse a été réalisée pour toutes les formulations, même pour celles de 50/50 et du PS pur, puisqu'elle est basée sur la pesée d'entrée et celle de sortie des différents échantillons. Les éprouvettes obtenues à partir des plaques ont été pesés puis ont subi les mêmes essais de traction (éprouvettes témoins). Les autres éprouvettes restantes ont été portés dans l'étuve pendant sept jours à $T=60^{\circ}\text{C}$, après cette période, on les a pesé et ont subi les essais de traction. Les résultats sont donnés dans les tableaux 13-14-15-16-17-18-19-20-21-22-23 et 24 (voir annexe).

VI- ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE I. R

a-mode opératoire

La préparation des échantillons destinés pour l'analyse par spectroscopie I.R, est réalisée par la dissolution d'une quantité de 10 mg des différentes formulations dans 1.5ml de solvant organique, qui est la tétrahydrofurane à une température de 60°C dans un bain-marie. Les solutions obtenues sont étalées sur des pastilles en KBr avec des épaisseurs identiques pour toutes les formulations (même concentration), après séchage les films obtenus ont été analysés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier piloté par un PC IBM avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Les spectres I.R obtenus pour le PE et PS vierge sont donnés respectivement sur les figures -19 et -20. Les spectres I.R des mélanges PS/PE vierges (sans stabilisant, ni plastifiant) et avec adjuvants pour les formulations 15/85, 40/60, 50/50 (avant et après le traitement thermique) sont placés en annexe.

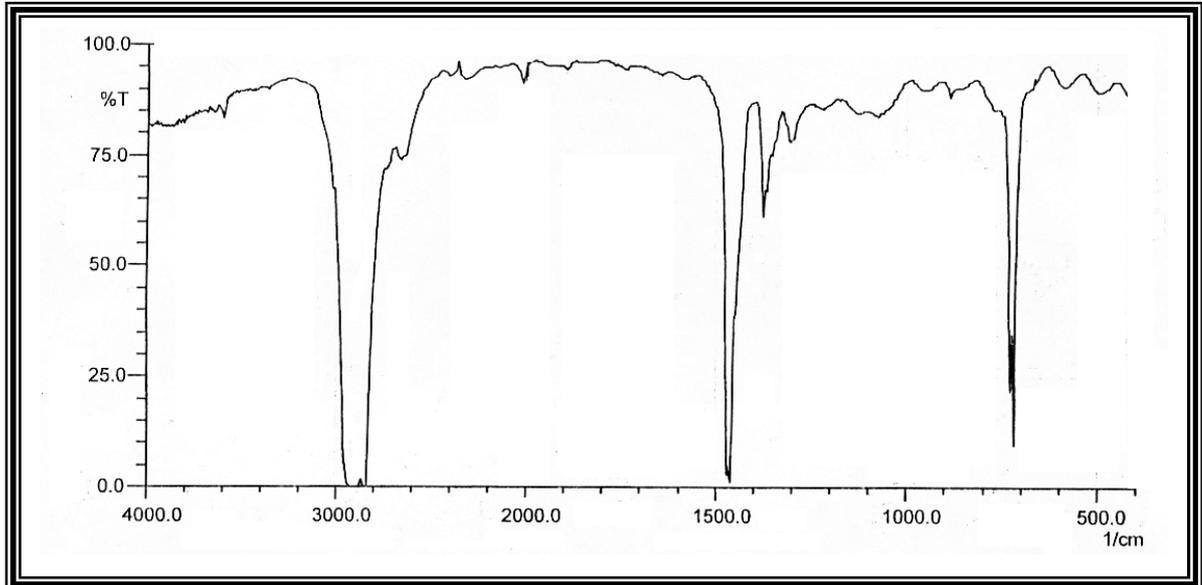


Figure-19 Spectre infrarouge du PE vierge

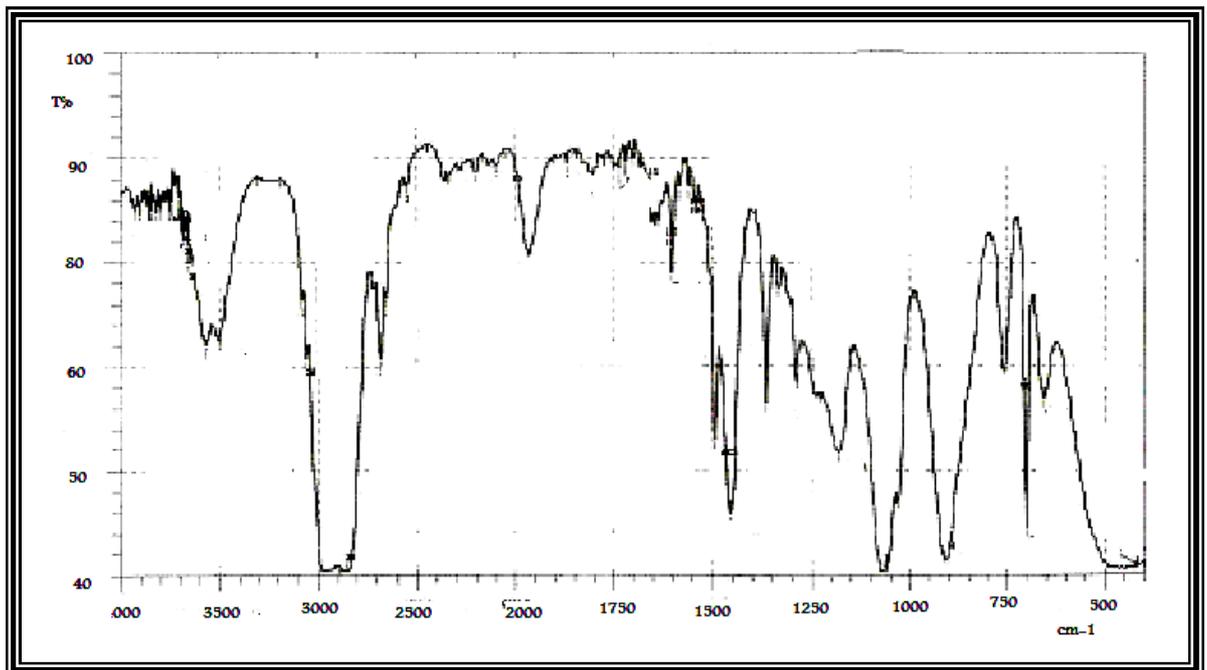


Figure-20 Spectre infrarouge du PS dans la THF(en solution).

Tableau IV-13 Attribution des bandes IR du PE vierge

Fréquence(cm^{-1})	intensité	attribution	Fréquence(cm^{-1})	intensité	attribution
2925	Très intense	$\nu_a \text{CH}_2$	1369	Faible	ωCH_2
2853	Intense	$\nu_s \text{CH}_2$	1353 et 1301	Faible	ωCH_2 amorphe
2018	Faible	1301+721	1080	Très faible	νCC amorphe
1894	Faible	1170(Raman)+731	1065	Très faible	νCC
1470	Intense	δCH_2 cristal	720-730	Variable	r CH_2 cristal
1460	Intense	δCH_2	725	Variable	r CH_2 amorphe
1456	Très faible	$\delta_a \text{CH}_2$			
ν stretching δ scissor ω wagging r rocking			(s) symétrique (a) antisymétrique		

Tableau IV-14 Attribution des bandes IR du PS dans la THF.

Fréquence(cm^{-1})	intensité	attribution
1332.7	Très faible	CH alcane
2856.4	Intense	CH_2
1454.2	Intense	C=C aromatique
1492.8	Intense	C=C aromatique
700.1	Intense	CH cycle aromatique monosubstitué
759.9	Moyenne	CH cycle aromatique monosubstitué
3058.9	Intense	CH aromatique
3082	Intense	CH aromatique

VII- ANALYSE THERMIQUE

Pour évaluer la perte de masse que subit la formulation au cours du traitement thermique et déterminer les paramètres cinétiques de la dégradation thermique, on a utilisé un appareil couplés thermogravimétrique de type SETRAM TGT DTA 92, piloté par un micro-ordinateur EPSON. La masse initiale des échantillons des différentes formulations est prise égale à 100mg, l'échantillon est introduit dans un creuset en platine, la pesée de la masse est effectuée à l'aide d'une thermo balance sous une atmosphère inerte d'argon.

Ensuite l'échantillon est chauffé de la température ambiante jusqu'à 800°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique sont regroupés dans le tableau V-16.