

I- Interprétation des résultats d'essais de caractérisation des deux polymères utilisés :

La porosité des deux polymères est inférieure à 5% ce qui leur donne une bonne qualité d'extrusion avec des films bien lisses et compacts.

Dans le cas du polystyrène PS, sa densité apparente est supérieure à celle du polyéthylène PE ce qui le rend plus compact que ce dernier.

Des résultats de la densité de déchargement, on en déduit que l'écoulement des granules pour les deux polymères est presque identique ce qui leur confère écoulement pendant le procédé industriel.

Les résultats de la faculté d'écoulement confirment que l'uniformité des masses de granules du polystyrène PS est meilleure que celle pour le polyéthylène PE ce qui lui confère aussi un bon écoulement durant le procédé industriel.

II- Interprétation des résultats mécaniques

II-1 Test de traction

a) Cas des mélanges PS/PE vierges

L'essai de traction a été réalisé pour les différentes formulations, les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 1-2-3-4-5-6 voir annexe.

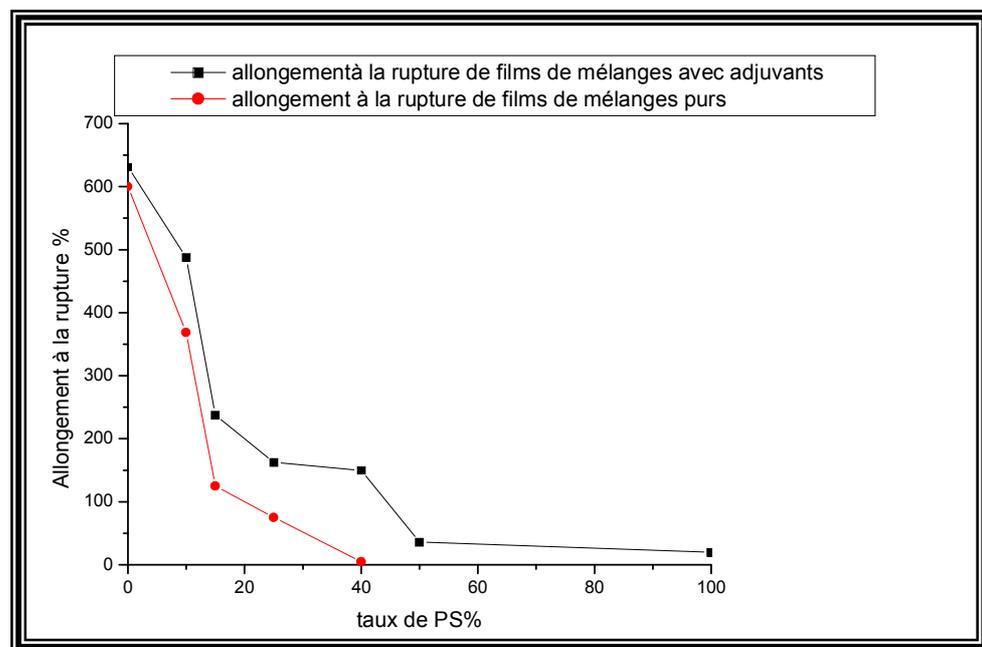


Figure-21 Variation de l'allongement à la rupture des mélanges PS/PE en fonction du taux de polystyrène PS

Il est observé d'après les résultats des essais de traction, représentés sur la figure-21, que l'allongement à la rupture subit une diminution avec l'accroissement du taux de PS, en accord avec les travaux de J.W.Barlow et D.R.Paul [80], tout en sachant que ce dernier est un polymère rigide, son allongement est faible à cause de la difficulté de déplacement des segments macromoléculaires les uns par rapport aux autres (flexibilité importante des macromolécules).

Pour le polystyrène (PS) pur, nous n'avons pas pu mesurer l'allongement et la contrainte à la rupture puisqu'il est trop rigide et nous avons trouvé une difficulté pour découper les éprouvettes alors on se réfère aux résultats donnés dans la littérature. Il en est de même pour le mélange 50/50 qui a un comportement similaire à celui du PS pur.

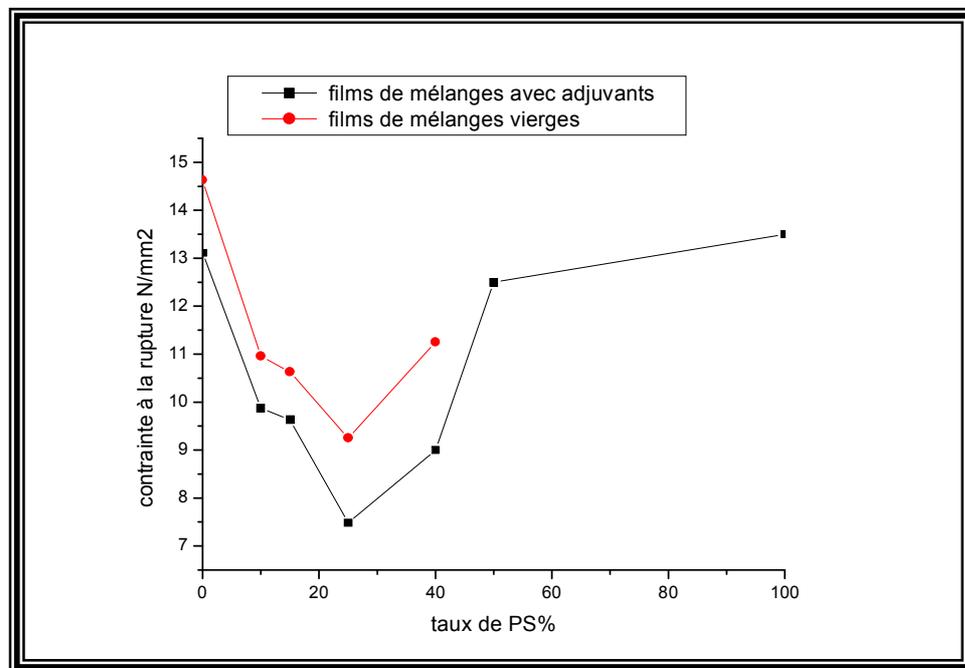


Figure-22 Variation de la contrainte à la rupture des mélanges PS/PE en fonction du taux de PS

Pour la contrainte à la rupture des différentes formulations (figure-22), il y a diminution de cette dernière avec l'accroissement du taux de PS jusqu'au mélange de formulation PS : PE (25/75), après on observe une légère augmentation qui peut être attribué à une structure du mélange proche de celle du PS, car avec l'accroissement du taux de PS, la rigidité du mélange augmente ce qui entraîne une augmentation de la force appliquée conduisant ainsi au point de rupture de l'échantillon.

Ce phénomène est observé pour les formulations avec un taux de PS supérieur à 25% mais au delà de ce taux, le mélange tend vers un comportement de PS.

Le mélange 25/75 est le point critique qui sépare le PE du PS. «Les formulations avec un taux de PS plus grand que 25% du poids du mélange ont le comportement du PS et celles avec un taux de PS inférieur à 25% du poids de mélange ont le comportement du PE pur.

b) Cas des mélanges PS/PE avec adjuvants

Les mêmes observations peuvent être faites pour les courbes donnant la variation de la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture en fonction du taux de PS figure-21 et figure-22 sauf que pour la formulation 50/50, la plastification tend à faire diminuer la rigidité du mélange et même celle du PS pur qui est en accord avec C.Huiet et L.Beatty [81], et par la suite, on est parvenu à réaliser les différents tests mécaniques sur ces échantillons.

Par simple comparaison aux mélanges vierges, les valeurs numériques des contraintes à la rupture sont diminuées à l'encontre de celles de l'allongement qui ont subi un accroissement, ceci étant en étroite relation avec la propriété du plastifiant qui a tendance à faciliter le déplacement des segments macromoléculaires entre eux, en accord avec les travaux de Jack Verdu [69].

II-2 Dureté Shore

a) Cas des mélanges PS/PE vierges

La dureté Shore a été déterminée pour toutes les formulations étudiées, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau V- 15 Résultats de la dureté Shore D pour les différentes formulations

formulations	0/100	10/90	15/85	25/75	40/60	50/50	100/0
Mélanges vierges	19	42	47	51	58	62	110
Mélanges avec adjuvants	12	35	40	45	50	55	103

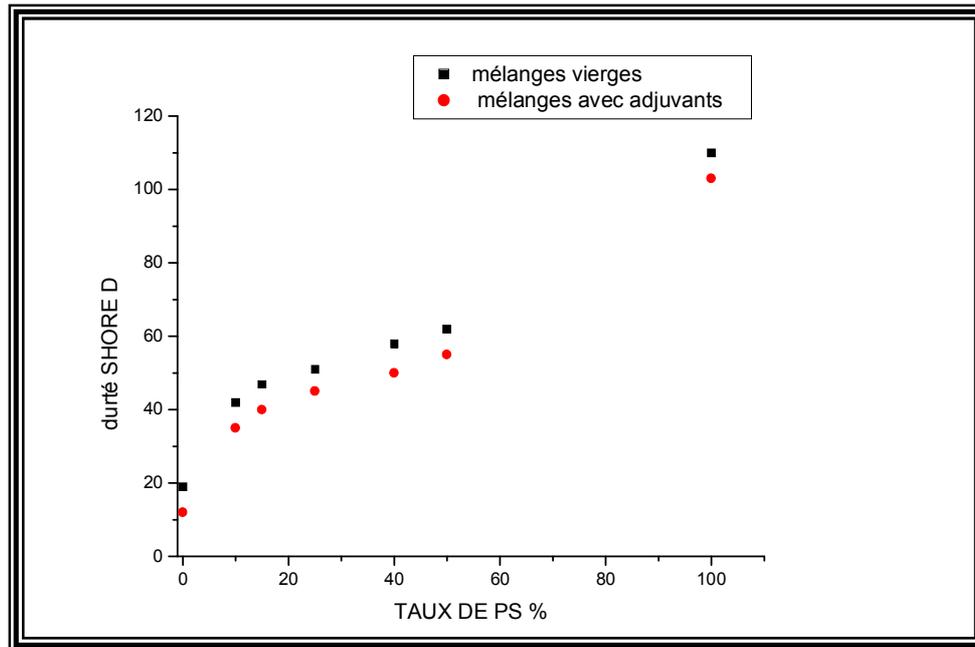


Figure-23 Variation de la dureté Shore D des mélanges PS/PE en fonction du taux de PS

La figure-23 illustre la variation de la dureté pour toutes les formulations préparées en fonction du taux de PS. On voit que cette dureté augmente avec l'accroissement du taux de polystyrène, car la nature du PS étant rigide, son incorporation dans le mélange fait accroître sa rigidité.

b) Cas des mélanges PS/PE avec adjuvants

Sur la même figure mentionnée ci-dessus, la variation de la dureté des mélanges plastifiés possède la même allure que celles des mélanges vierges, mais on observe que l'introduction du plastifiant tend à la faire diminuer, ceci est lié sans doute à l'augmentation de la flexibilité des segments de chaînes macromoléculaires. Ainsi la présence du plastifiant diminue la résistance à la pénétration d'où les plus faibles valeurs mesurées de la dureté.

II-3 Perte de masse et vieillissement

Cet essai comme le montre la figure-24, représente la différence de masse entre les différentes formulations dans le cas des mélanges vierges et ceux avec adjuvants.

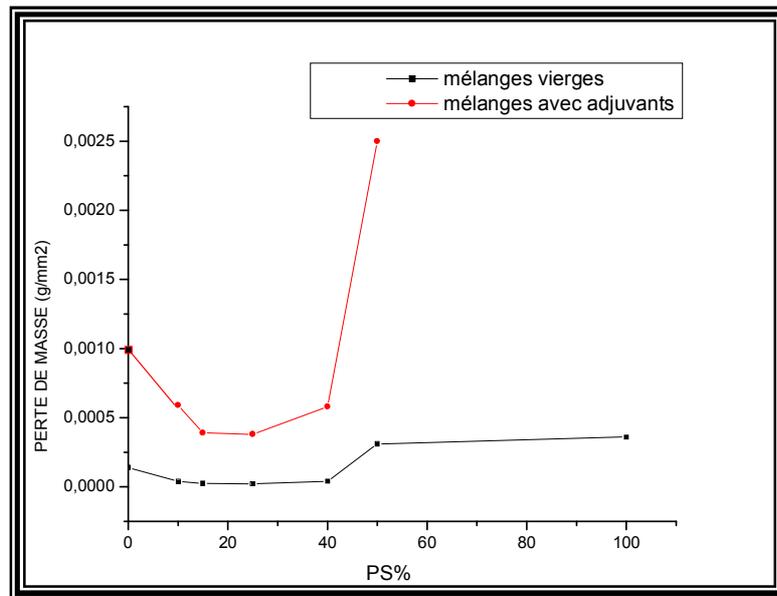


Figure-24 Variation de la perte de masse en fonction du taux de PS

Cette figure montre que la perte de masse diminue avec l'accroissement du taux de PS (ceci étant valable jusqu'au mélange 25/75), au-delà, elle commence à accroître et tend vers celle du PS pur. Pour les mélanges plastifiés, on remarque qu'elle est beaucoup plus importante, ce qui est peut être lié à la perte de masses minimales du plastifiant et de la charge qui est en accord avec les travaux de Jack Verdu[67]. Il y a lieu de mentionner que de très petites valeurs de la perte dans les deux types de mélanges, ce qui confirme l'utilisation à bon escient de ces mélanges.

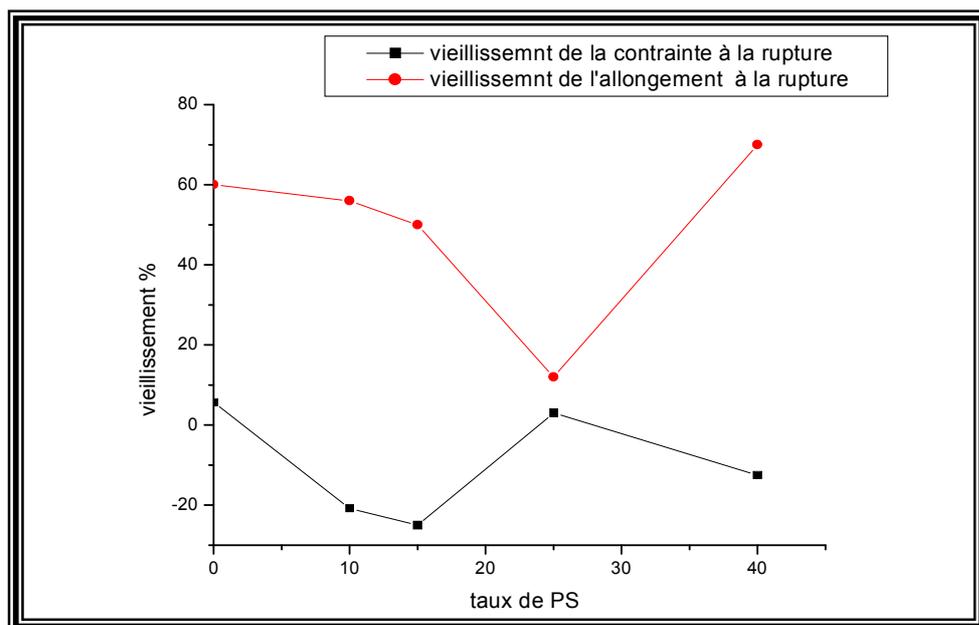


Figure-25 Variation du taux de vieillissement des mélanges vierges en fonction de taux de PS

Pour le taux de vieillissement de l'allongement et de la contrainte à la rupture, d'après la figure-25, on note une diminution avec l'accroissement du taux de PS jusqu'à atteindre un taux de 25% dans le mélange, puis il commence à croître car pour des taux de PS dépassant les 40%, l'incompatibilité des polymères dans le mélange apparaît. Pour les mélanges plastifiés, le taux de vieillissement en allongement et en contrainte à la rupture est inférieur à celui des mélanges vierges, ce qui est attribué à la présence du stabilisant. Le mélange à un taux de 25/75 est celui qui présente la meilleure résistance en ces conditions pour ceux vierges, il est d'un taux de 15/85 pour ceux avec adjuvants.

III - Interprétation des résultats spectroscopiques

Analyse spectroscopique IRTF

L'analyse IR des différentes formulations a montré une variation de certaines bandes d'absorption des mélanges PS/PE une fois exposées au traitement thermique $T=60^{\circ}\text{C}$ pendant un temps déterminé.

Comme le montre la figure-6, une bande large a été détecté dans la région des fréquences $3200\text{-}3450\text{cm}^{-1}$, cette bande peut être attribuée à la formation d'hydroperoxydes (-OOH), qui affectent les chaînes macromoléculaires en accord avec les données de la littérature qui stipulent que l'oxydation des chaînes du polypropylène contenant le carbone tertiaire conduit à la formation d'hydroperoxydes I.I.Tougov, G.I.Koctrikina, [73], cette bande est relative à la fréquence ν OH associée dans les polymères.

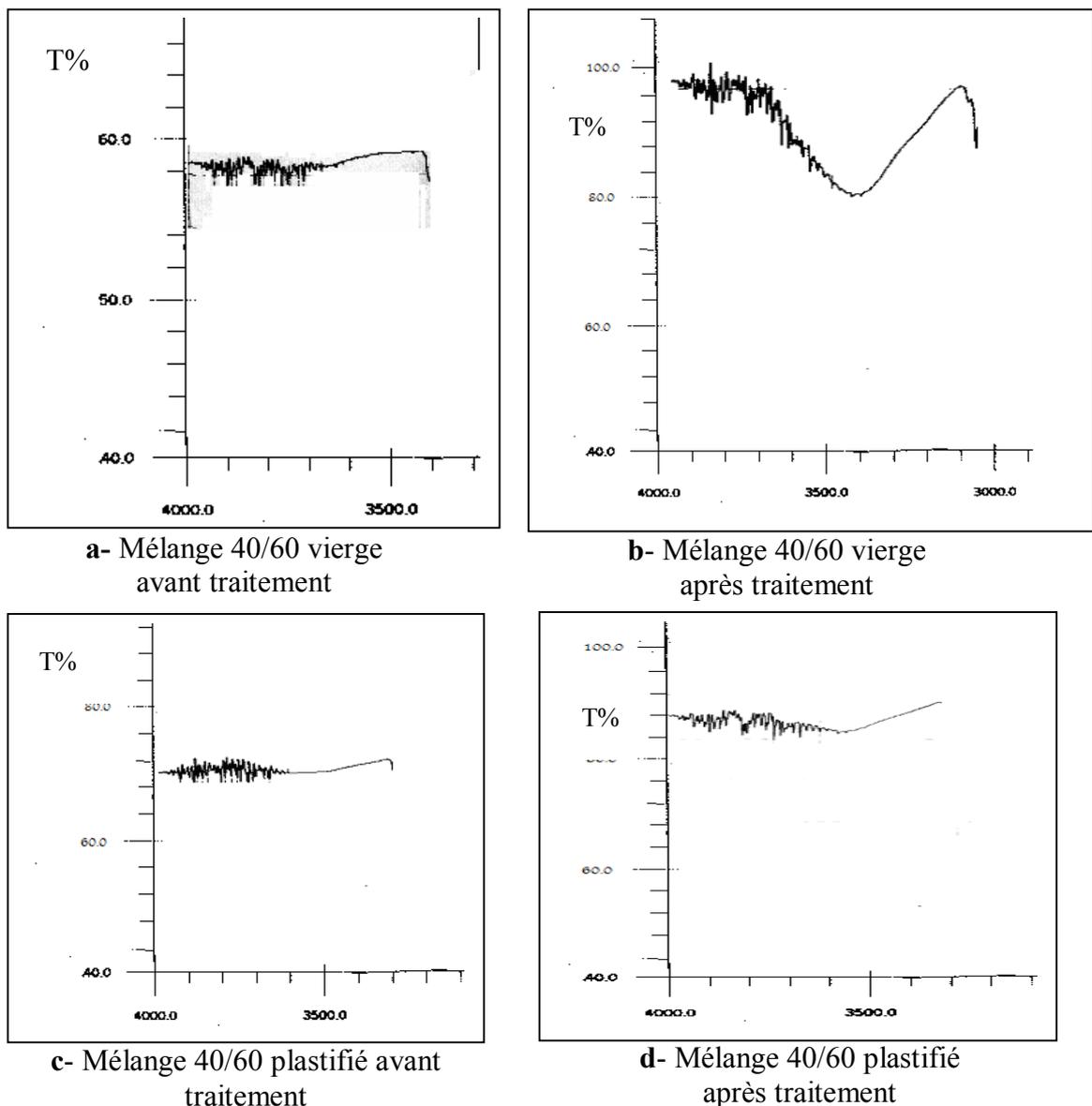


Figure-26 Variation de l'intensité de la bande OH pour un des mélanges étudiés

D'après les figures 26 –a et 26 – b, il est bien clair que cette bande large apparaît avec une intensité importante due à l'oxydation par l'oxygène de l'air, alors qu'elle est absente dans les spectres des (formulations) mélanges avec adjuvants même après traitement thermique, on explique cette anomalie par le fait que l'effet du stabilisant thermique incorporé dans le mélange inhibe l'oxydation des chaînes macromoléculaires sans pour autant oublier le rôle joué par le plastifiant sur les segments de chaînes macromoléculaires, entraînant ainsi une certaine mobilité de ces derniers.

Afin d'évaluer la variation d'intensité de cette bande, on a essayé d'estimer le rapport des intensités en prenant un pic (absorption) de référence présent sur tous les spectres ayant une intensité presque constante (absorption à 698.2 cm^{-1}). Cette variation d'intensité est représentée sur la figure-27.

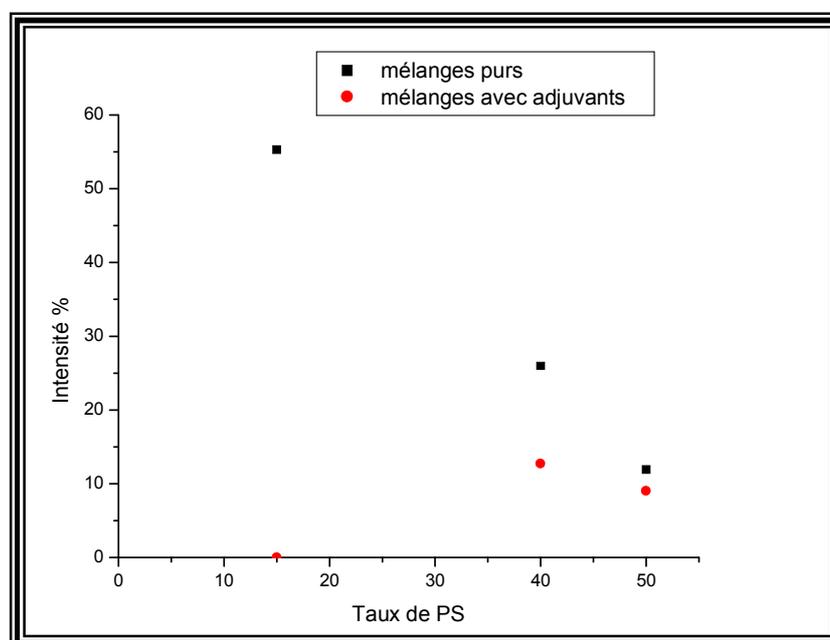


Figure-27 Variation de l'intensité relative de la bande OH pour les différentes formulations

D'après les données de cette figure, l'intensité relative de la bande OH augmente pour les formulations à faible taux de PS dans le cas des mélanges vierges ce qui est expliqué par l'encombrement de la structure influencée par la présence des cycles benzéniques du PS, ces derniers empêchent l'oxydation des chaînes macromoléculaires ce qui confèrent une certaine stabilité.

Pour les mélanges plastifiés, l'intensité relative de cette bande diminue considérablement par comparaison avec celle pour les mélanges vierges et presque s'annule pour les formulations à taux de PS 15 et 25, (ne possédant pas la même allure en intensité que pour les mélanges vierges), ceci peut être expliqué par une concurrence entre d'une part l'effet du stabilisant thermique et du plastifiant et d'autre part celui des structures benzéniques. Le plastifiant a pour effet de rendre flexible le mouvement des segments de chaînes macromoléculaires facilitant ainsi la tâche au stabilisant thermique. La stabilité des mélanges est influencée par le rôle joué du stabilisant.

IV- Interprétation des résultats d'analyse thermique

IV-1 Analyse thermogravimétrique des formulations à base de PS/PE

Cette étude est consacrée essentiellement au vieillissement thermique (on à la dégradation thermique) de plusieurs formulations à base de polystyrène-polyéthylène vierges et plastifiées à base de dioctyle phtalate DOP. Selon les données de la littérature, le processus de dégradation thermique du polystyrène passe par un seul effet endothermique sur la courbe ATD, attribué au processus de dépolymérisation avec obtention du monomère, cet effet commence à une température $T= 320^{\circ}\text{C}$ et se termine à 420°C avec perte de masse de 93% [82].

Dans le cas du polyéthylène, un effet similaire apparaît sur la courbe ATD relatif à la dépolymérisation à une température $T=310^{\circ}\text{C}$, avec une perte de masse de 14% suivi d'un deuxième effet à $T=400^{\circ}\text{C}$ (perte de masse 46%) relatifs au processus de dépolymérisation du polymère, le deuxième effet est exothermique à la température 490°C attribué à l'oxydation du polyacétylène obtenu par processus de réticulation de l'éthylène recueilli de la dépolymérisation.

Il est clair que l'action de stabilisants et d'antioxydants, fait augmenter la température de stabilité à la destruction thermo oxydative du polystyrène PS de 320°C à 350°C [82].

Des études ont été entreprises par certains auteurs[83] sur le vieillissement photochimique d'échantillons de polystyrène à la température de 60°C , ils ont trouvés que la volatilisation du stabilisant (ne joue pas le rôle prépondérant, alors que sa mobilité dans la composition polymérique suite à sa grande diffusion est le seul facteur influant), ces stabilisants s'accumulent à la surface de la composition entraînant ainsi une augmentation de la stabilité du polymère au vieillissement photochimique.

Dans un but d'évaluer l'activité du plastifiant sur les compositions polymériques, une fois soumis à une thermodégradation, et d'élargir les études sur sont effet influant, tout en sachant que c'est un phénomène complexe qui est très peu étudié et pas encore bien connu, on soumet nos différentes formulations à base de PE ,PS à un traitement thermique et à une analyse conduisant à la détermination des paramètres cinétiques de la dégradation.

IV-2 Résultats et discussions

Les résultats de l'analyse complète thermogravimétrique(effets thermiques, pertes de masse, attributions) des différentes formulations à base de PS/PE sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau V-16 Analyse thermogravimétrique des formulations à base de PS/PE.

formule	Effet thermique	Température °C			perte de masse %	Température destruction °C	
		début	maximum	finale		demie	totale
10/90	Endo	324	356	396	14.4	461	575
	Exo	396	491	575	82		
10/90 p	Endo	330	390	455	31.2	497	678
	Exo	455	497	542	32		
	Exo	542	-	678	31		
15/85	Endo	312	339	384	25.6	455	518
	Exo	384	425	500	68.8		
15/85 p	Endo	348	372	384	19.2	443	563
	Exo	384	437	467	14.1		
	Exo	467	521	551	56		
25/75	Endo	318	378	431	30	422	527
	Exo	431	509	527	67.2		
25/75p	Endo	306	372	419	20.8	527	670
	Exo	419	449	497	13.6		
	Exo	497	557	610	54.4		
40/60	Endo	312	372	437	33.6	461	605
	Exo	437	509	539	64		
40/60p	Endo	330	390	437	24.8	518	661
	Exo	437	479	539	33.6		
	Exo	539	596	661	40		

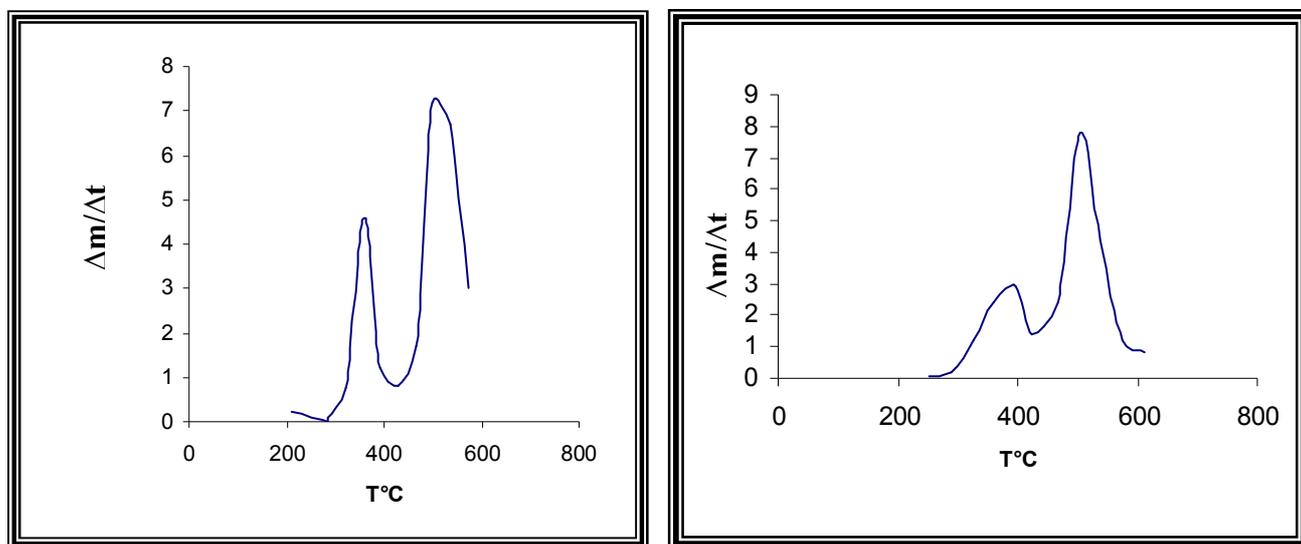
Remarque

La notation PS/PE p indique un mélange avec adjuvant.

Des thermogrammes (courbes TG) obtenus (voir annexe), on en déduit qu'ils possèdent presque la même allure, dans le cas des formulations non plastifiées, il y a deux paliers distincts.

La perte de masse débute vers 310°C-320°C et se termine vers 430°C, avec un effet endothermique sur les courbes ATD, que l'on attribue au phénomène de dépolymérisation de petites quantités de styrène et d'éthylène. Un deuxième effet qui est exothermique apparaît vers 390°C-420°C, qui se termine aux environs de 530°C, que l'on attribue à la formation du polyacétyle qui ensuite subit une dégradation thermooxydative totale, avec une perte de masse maximale de l'ordre de 70%, le résidu est pratiquement stable au-delà de cette température.

Partant des courbes $\Delta m / \Delta t = f(T)$, on constate que la vitesse de perte de masse lors du premier effet thermique, diminue avec l'augmentation du taux de polystyrène dans la formulation, phénomène qui peut être associé à une stabilisation de la formulation contenant plus de chaînes macromoléculaires styréniques figure-28.



a-Perte de masse du mélange 15/85 sans adjuvant

b-Perte de masse du mélange 40/60 sans adjuvant

Figure-28 Vitesse de perte de masse de deux formulations vierges

Les dérivatogrammes des formulations PS/PE plastifiés montrent une similitude des courbes TG et en présentent trois paliers distincts (voir tableauV-16) :

Le premier effet est endothermique qui débute vers les 330 °C, attribué à la dépolymérisation des polymères du mélange et à l'évaporation d'une certaine quantité du plastifiant. Le second est exothermique dans l'intervalle 390-420 °C attribué à une polymérisation des monomères obtenus sous l'effet du plastifiant D.O.P, on fait la supposition d'une polymérisation amorcée par la dégradation thermique du plastifiant générant ainsi une stabilité thermique au résidu, car par comparaison aux formulations non plastifiées, la perte de masse est nettement faible (à titre d'exemple (PS/PE : 15/85 – 68.8% ; 15/85 p – 14.1%)). Le troisième et dernier effet est exothermique qui débute à 500 °C et qui se termine aux environs de 650°C attribué à la décomposition totale des polymères (destruction thermooxydative).

Par comparaison des différents thermogrammes, on peut affirmer que la perte de masse est plus importante pour les formulations non plastifiées et ceci pour des températures supérieures à 300°C. A titre d'exemple la perte de masse enregistrée à T=360°C

T=360°C								
Formulation	10 /90	10/90 p	15/85	15/85 p	25/75	25/75 p	40/60	40/60 p
Perte de masse %	9.2	6.4	23.84	13.2	16.8	9.6	18	7.2

La même constatation s'applique pour le second effet thermique, en effet la vitesse de dégradation est nettement inférieure aux environs de T=530°C. Ce phénomène trouve son explication par le fait que le plastifiant a l'avantage de retarder la dégradation autrement dit, il améliore la distribution du stabilisant dans le mélange des polymères comme le montre la figure-29.

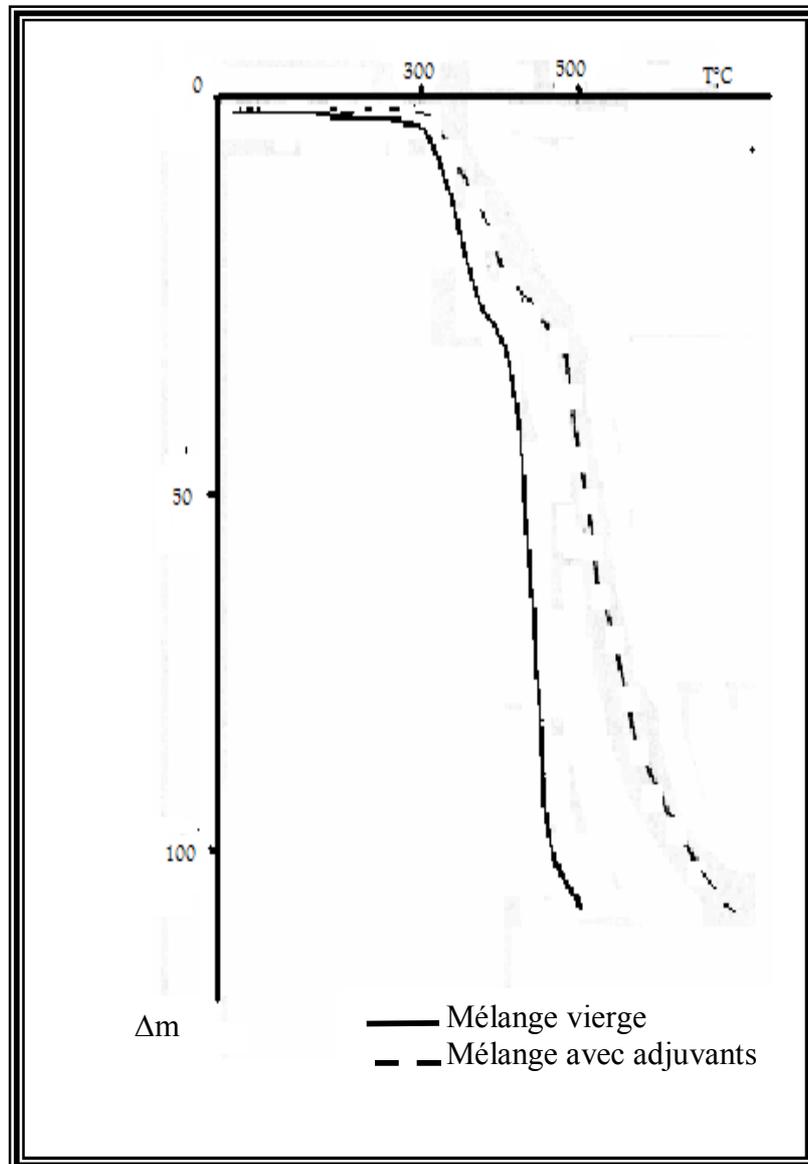
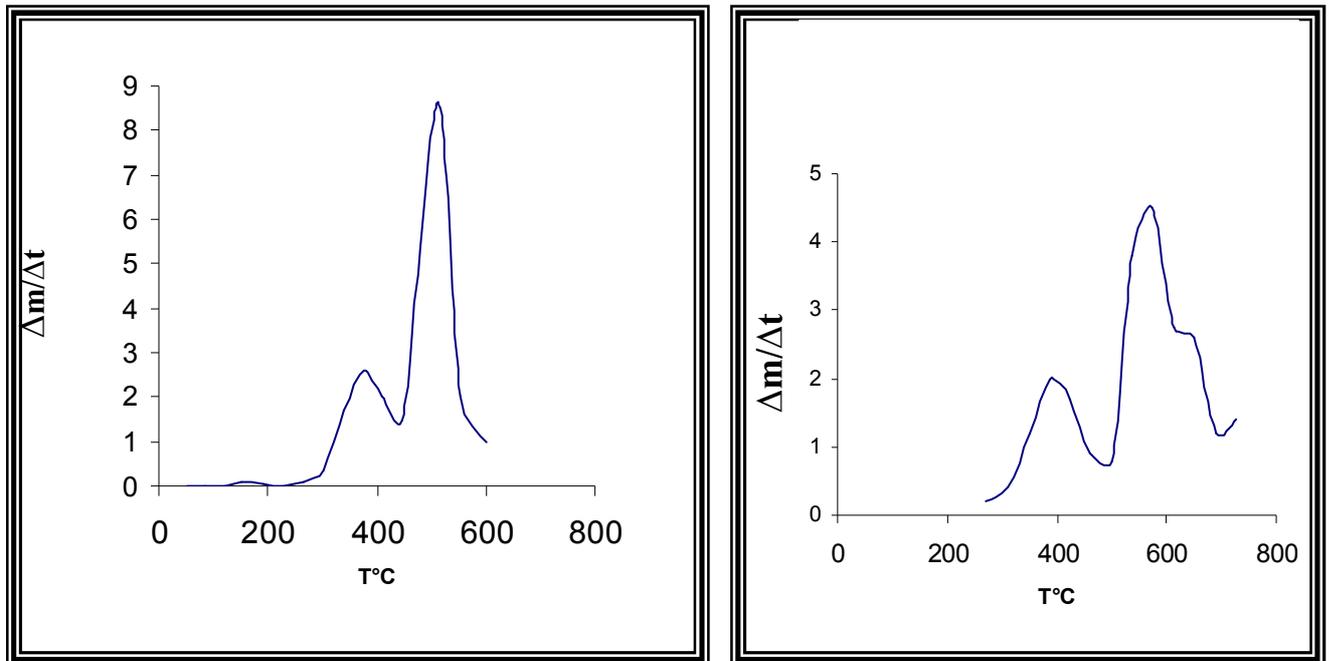


Figure-29 Thermogrammes des formulations PS/PE - 25/75 vierge et plastifié.

Par analyse des courbes $\Delta m/\Delta t = f(T)$, on remarque que la vitesse du premier effet est diminuée pour la composition plastifiée comme le montre la figure-30.



a- Perte de masse du mélange 25/75
sans adjuvant

b- Perte de masse du mélange 25/75
avec adjuvant

Figure-30 Vitesse de perte de masse de mélange 25/75.

Le maximum de la perte est déplacé de 30-40°C, la même constatation s'applique pour le second effet qui présente une faible vitesse de dégradation.