N° d'ordre : __**/2017/**

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE BOUMERDES, M'HAMED BOUGUERRA

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Domaine : Sciences et Techniques
Spécialité: Contrôle qualité des matériaux

Par: **Mr Malek MZIR**

Sujet

Elaboration et Caractérisation des Mélanges Ternaires Solvant/PVC/PMMA.

Soutenu le 02/07/ 2017, devant le jury composé de :

A. BENMOUNAH	Professeur	UMBB	Président
B. BENOTMANE	Maître de conférences A	UMBB	Examinateur
R. KHERIBET	Maître de conférences A	UMBB	Examinateur
N. DOULACHE	Professeur	USTHB	Invitée
M.W. KHEMICI	Maître de conférences A	UMBB	Encadreur

2016-2017

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier le miséricordieux 'الله' le tout puissant, car sans son aide et sa bienveillance, rien de cela n'aurait pu être possible.

J'avais envie d'adresser mes sincères remerciements à ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire de Master le résultat d'un travail de plusieurs mois au sein du laboratoire de physique des matériaux équipe diélectriques de la faculté de physique, USTHB.

Je tiens en premier lieu à remercier monsieur. M.W. KHEMICI maitre de conférence 'A' à l'UMBB, d'avoir encadré ce travail.

Je voudrai particulièrement exprimer ma gratitude et mes vifs remerciements à Mme. N. KHEMICI-DOULACHE, professeur à l'USTHB, d'avoir dirigé ce travail tout au long de la période de stage. Ses qualités, ses conseils et surtout son soutien moral m'ont été d'une aide très précieuse pour pouvoir finaliser ce travail.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du jury pour avoir accepté de m'honorer d'être dans mon jury de soutenance.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire de chimie des polymères ainsi que celui du laboratoire de chromatographie de la faculté de chimie de l'USTHB. Ainsi que les personnels des laboratoires élaboration des matériaux pour la spectroscopie et le laboratoire des revêtements, matériaux et environnement de l'UMBB.

Je remercie infiniment, Mme. T. MZIR, Mr. M. DAHMANE et toute personne ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Je ne pourrai conclure cette page, sans remercier chaleureusement mes chers parents, mon petit frère, mes sœurs et leurs maris, mes amis et mes enseignants qui m'ont soutenu affectivement et moralement, le long de ma carrière d'études.

A eux je dédie ce document.

Résumé

Les mélanges de polymères constituent une gamme de nouveaux matériaux qui doivent dans le cadre de l'élargissement du domaine d'utilisation des matériaux de base, avoir de nouvelles propriétés issues de la combinaison de leurs constituants et ce, afin de répondre aux exigences industrielles et fondamentales. Parmi ces mélanges, figure le mélange de notre étude, à savoir, le mélange ternaire Solvant/PVC/PMMA.

Le travail accompli dans ce mémoire est subdivisé en trois volets : le premier porte sur l'étude de l'effet des solvants sur les polymères ; deux principaux effets ont été mis en lumière, à savoir le gonflement et la plastification. Quant au deuxième volet, il porte sur l'élaboration des mélanges THF/PVC/PMMA. La miscibilité partielle (pour des teneurs en PMMA< 60%) de ces mélanges a été mise en évidence par la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourrier en mode ATR et par des mesures d'analyse enthalpique différentielle. Les propriétés optiques ont ensuite été étudiées par l'utilisation de la spectroscopie UV-Visible.

Enfin, l'étude de la photo dégradation par rayonnements UV-C, des mélanges élaborés, a été entreprise. Cette étude a révélé un endommagement de la morphologie des échantillons induits par le vieillissement par UV-C (augmentation de la rugosité). Les mesures spectroscopiques ont révélé des scissions dans la chaine latérale combinée à un phénomène de réticulation. Ces résultats ont été confirmés par les mesures calorimétriques qui ont révélé une diminution de la température de transition vitreuse des mélanges traduisant l'augmentation de la mobilité moléculaire. Enfin, les mesures optiques ont montré une augmentation du pouvoir absorbant de nos mélanges avec une diminution du gap optique.

***Mots clés** : blend, miscibility, PVC, PMMA, photo degradation.*

Table des Matières

TABLE DES MATIERES

Introduction générale

Introduction générale..... 1

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur les polymères et leurs mélanges

1. LES POLYMERES 5
1.1. Qu'est-ce qu'un polymère ?..... 5
1.2. Classification des polymères 6
1.2.1. Classification selon leurs structures 6
1.2.1.1. L'organisation de la macromolécule 6
a- Polymères linéaires 6
b- Polymères ramifiés 7
c- Polymères réticulés 7
1.2.1.2. Les liaisons entre atomes..... 7
1.2.1.3. La stéréorégularité 8
1.2.2. Classification selon leurs usages technologiques..... 8
1.2.2.1. Les thermoplastiques 8
1.2.2.2. Les thermodurcissables 9

1.2.2.3. Les élastomères 9

1. 3. Comportement des polymères dans les solvants 9

1.3.1. Le gonflement des polymères 10

1.3.2. La Plastification 10

2. LES MELANGES DE POLYMERESs 10

2.1.Définition 10

2.2. Méthodes de préparations des mélanges de polymères 11

2. 2. 1. Malaxages à l'état fondu 11

2. 2. 2. Mélangeage en solution 11

2. 3. Classification des mélanges 11

2.3.1. Mélange miscible 11

2.3.2. Mélange non miscible 11

2.3.3. Mélanges compatibles 11

2. 4. Propriétés des mélanges de polymères 11

2. 5. Paramètres influençant la miscibilité 12

2.6. Détection expérimentale de la miscibilité 12

2.6.1. Microscopie Electronique à balayage (MEB) 12

2.6.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 12

2.6.3. Analyse enthalpique différentielle à balayage (AED) 12

3.VIEILLISSEMENT DES POLYMERES SOUS RAYONNEMENTS ULTRA VIOLETS 14

3.1. Définition des rayonnements Ultra-violets 14

3.2. Les différentes sources des rayonnements UV 14

3.3. Mécanisme de dégradation des polymères par l'UV 14

3. 3. 1. Mécanisme de dégradation du PMMA 15

3. 3. 2. Mécanisme de dégradation du PVC 15

3. 3. 3. L'effet des solvants sur la dégradation des polymères 15

Chapitre II
Méthodologie expérimentale

1. **MATERIAUX ET PRODUITS CHIMIQUES 17**

1.1. Matériaux 17

1.1.1.Le polychlorure de vinyle (PVC) 17

1.1.2. Le PVC de l'étude 18

1.1.3.Le poly méthacrylatede méthyle(PMMA) 18

1.1.4. Le PMMA de l'étude 19

1.2. Produits chimiques 19

2**. PROTOCOLE DE MISE EN ŒUVRE 19**

3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES 20

3.1. Le microscope optique à polarisation (MOP) 20

3.2. La technique spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 21

3.2.1. Principe de la technique 21

3.2.2. Appareil utilisé 22

3.3. L'analyse enthalpique différentielle à balayage (AED) 22

3.3.1. Principe de la technique 22

3.3.2. Appareil utilisé 23

3. 4. Spectroscopie UV-Visible 23

Chapitre III

Résultats et discussion

1. ETUDE DES MELANGES POLYMERES / SOLVANT 25

1.1. Préparation des mélanges polymères/solvant 25

1.2. Caractérisation des mélanges polymères / solvant..... 26

1.2.1. Caractérisation par le microscope optique à polarisation(MOP) 26

1.2.1.1. Mesure des épaisseurs 26

1.2.1.2. Etude de la morphologie des échantillons 27

1.2.2Caractérisation par Spectroscopie à Transformée de Fourrier en mode ATR. 27

1.2.3. Analyse Enthalpique Différentielle (AED)..... 29

1.2.4. Caractérisation par la Spectroscopie UV-Visible..... 31

2. ETUDE DES MELANGES PMMA/PVC 35

2.1. Préparation des mélanges PMMA/PVC 35

2.2. Caractérisation des mélanges PMMA/PVC..... 35

2.2.1. Etude de la morphologie des films obtenus 35

2.2.2. Caractérisation par Spectroscopie à Transformée de Fourrier en mode ATR. 36

2.2.3. Caractérisation calorimétrique par Analyse Enthalpique Différentielle (AED). 39

2.2.4.Caractérisation optique par la Spectroscopie UV-Visible 42

3. ETUDE DU VIEILLESSEMENT PAR UV-C 46

3. 1.Mode de vieillissement..... 46

3. 2. Caractérisation des films par le MOP 46

3. 3.Caractérisation des mélanges vieillis par ATR 48

3. 4. Caractérisation des mélanges vieillis par AED 50

3. 5. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible 51

Conclusion générale

Conclusion générale 54

Références bibliographiques

Références bibliographiques 57

Annexes

Annexe 1 61

Annexe 2 63

Glossaire

Glossaire 67

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures et des tableaux 69

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Quel serait l'impact de la recherche sur les polymères, qu'ils soient nouveaux ou classiques, sur la société actuelle et celle de demain, dans un avenir proche, est une question à laquelle, il est très important de répondre. En effet, toutes les technologies utilisées aujourd'hui sont à base de matériaux polymères. Sans la recherche et les connaissances sur ces derniers, ces technologies ne pourraient être développées à l'avenir et ne pourraient, peut-être, même pas être imaginées.

Dans le but de répondre à ces exigences technologiques, deux possibilités sont envisagées : soit synthétiser de nouveaux monomères, soit se concentrer sur l'étude des mélanges de matériaux existant déjà et qui sont bien connus. Cette dernière possibilité représente le centre sur lequel est focalisé le travail réalisé dans ce mémoire. Notre choix a été motivé par plusieurs raisons parmi lesquelles figure le prix de reviens ; en effet, les techniques de mélangeage sont très simples et peu couteuses comparées au prix de reviens de nouvelles synthèses chimiques. Aussi, nous pensons, que lorsqu'un matériau est nouvellement synthétisé, il lui est difficile de s'imposer dans le monde des consommateurs. Par contre lorsqu'un matériau nouveau est le résultat de la combinaison de deux matériaux ayant fait leurs preuves sur le terrain technologique, il peut, à notre avis être accepté plus facilement.

Les deux raisons ci-dessus citées, ont motivé notre choix des polymères utilisés pour l'élaboration de nos mélanges et qui sont le chlorure de polyvinyle (PVC) et le polymétacrylate de méthyle (PMMA). L'utilisation de ces deux matériaux est très large dans divers domaines que ça soit à l'échelle nationale ou mondiale. Le PVC connu pour son instabilité par rapport à la température, présente des propriétés très intéressantes et est utilisé dans divers domaines (câblerie, plomberie, meubles de cuisine, de salles de bain…etc). Quant au PMMA plus stable thermiquement, est connu pour ses excellentes propriétés optiques. L'idée de mélanger ces deux polymères, pourrait alors résoudre le problème de l'instabilité thermique du PVC.

Bien que cette idée n'est pas nouvelle, et une grande partie de la littérature lui a été consacrée, une bonne maitrise de leurs propriétés n'est pas encore élucidée. Nous allons dans ce qui suit, faire un très bref état de l'art sur l'étude de ces mélanges en passant en revue, les travaux les plus importants accomplis dans ce domaine.

A partir d'une étude par spectroscopie Infra rouge, par analyse enthalpique différentielle et par la technique de la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS), Wlochwicz et al. [WLO 89], ont conclu que les mélanges PVC/PMMA forment pour toute composition, un système amorphe. Une conclusion analogue a été tirée par Li et col [LI 92] ; ils ajoutent que les forces intermoléculaires entre les deux polymères sont très faibles. Schmidt et al [SCE 89] quant à eux, à partir d'une étude réalisée par spectroscopie électronique pour analyse chimique (ESCA) et (IR) ont montré que les mélanges de PVC/PMMA préparés dans le 2-butanone, montrent un degré de miscibilité plus important que les mêmes mélanges préparés dans le tetrahydrofurane (THF). Il a aussi été signalé que la tacticité du PMMA est un facteur à prendre en compte lors de l'élaboration de ce type de mélanges. En effet, il est connu que le PMMA syndiotactique et atactique sont compatibles avec le PVC. En revanche, le PMMA isotactique n'est pas compatible avec les polymères chlorés. N. Belhaneche et al dans leurs travaux, [BEL 01, BEL 02, BEL 03], ont préparé des mélanges de PVC et de PMMA de compositions variant de 0 à 100 % en l'absence et en présence de plastifiant. Il a été trouvé, à l'aide d'une étude par DSC, que les deux polymères sont miscibles jusqu'à une teneur de 60 % en PMMA. Y. Haba et al [NAR 04, HAB 05] ont élaboré des mélanges de PVC avec plusieurs autres polymères (PMMA, PVA. Les résultats obtenus ont montré que les mélanges PVC/PMMA sont partiellement miscibles et forment une morphologie à une seule phase ; ils présentent des propriétés mécaniques meilleures que celles du PVC seul.

A tous ces travaux, vient s'ajouter notre contribution qui vise à atteindre un double objectif, à savoir :

- Elaborer et caractériser des mélanges PMMAPVC en utilisant comme solvant s le tetrahydrofurane (THF).
- Mettre en évidence l'effet d'un rayonnement UV sur les mélanges élaborés.

Donc, par rapport à la littérature, nombreux sont les travaux qui ont porté sur l'étude des mélanges PMMA/PVC. Cependant, l'étude de leur dégradation sous l'effet de rayonnement UV-C n'est pas aussi abondante

Le mémoire est scindé en trois chapitres :

Le premier chapitre consistera à rappeler les notions fondamentales des polymères et de leurs mélanges.

Le deuxième chapitre est quant à lui, consacré, à la présentation des matériaux utilisés suivie de l'exposé des méthodologies utilisées pour la réalisation de cette étude. Les principes fondamentaux des techniques expérimentales utilisées seront rappelés.

Le troisième et dernier chapitre est réservé à la présentation, sous 3 volets, des résultats expérimentaux:

- La première partie est réservée à l'étude des mélanges polymère-solvant.
- La deuxième partie est consacrée à l'élaboration et à la caractérisation des mélanges PVC/PMMA.
- L'étude de la dégradation des mélanges élaborés sous l'effet d'un rayonnement UV-C sera présentée dans le troisième et dernier volet.

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur les polymères et leurs mélanges

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur les polymères et leurs mélanges

L'importance de l'impact de la recherche sur les matériaux polymères, qu'ils soient nouveaux ou classiques, sur la société actuelle et celle de demain impose une bonne compréhension de leurs propriétés. C'est pourquoi, nous nous sommes fixés pour objectif dans ce chapitre, de rappeler les notions de base de ces matériaux.

1. Les polymères

1.1. Qu'est-ce qu'un polymère ?

Le mot " polymère" qui est un mot grec est constitué de deux mots "poly " signifiant plusieurs et " meros " signifiant parties ou unités. Les polymères sont constitués d'un entrelacs de molécules géantes appelées macromolécules, résultant de l'assemblage de molécules élémentaires appelées monomères, dont chacun est lié à ses voisins de la même chaîne par des liaisons covalentes et à ses autres voisins appartenant à des chaînes différentes, par des liaisons de Van der Waals[1][MIT62].

Lorsque le nombre des unités monomères, appelé degré de polymérisation, est élevé on parle de haut polymère. En revanche, lorsqu'il est faible, on parle d'oligomères. Les chaînes polymériques auront donc des tailles et des masses molaires très importantes pouvant dépasser 30000g/mole.

On parle d'homopolymères, quand les entités chimiques sont toutes identiques, neutres et enchaînées de façon linéaire. Si les macromolécules sont constituées de monomères différents, on parle de copolymères. En raison de leurs tailles, les polymères ne sont en

[1] Un rappel des différentes liaisons moléculaires et leurs énergies est donné en annexe 1.

général que partiellement cristallins (ou semi-cristallins) et comportent des régions cristallines dispersées au sein du matériau amorphe [KHE10, RAH12]..

Enfin, notons que les chaînes polymériques sont principalement constituées d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène, le chlore, l'azote ou le fluor.

1.2. Classification des polymères

L'histoire des matériaux polymériques fait ressortir trois étapes [KHE10]. En effet, au début l'homme a vécu dans un environnement constitué **de polymères naturels**, dont l'histoire est très ancienne : la paille utilisée dans la construction des maisons, le coton, les fibres de laine, de lin et de soie pour l'habillement ou encore les gommes utilisées comme adhésifs. Par la suite, **les polymères artificiels**[2]**,**obtenus par modification de polymères naturels ont fait leur apparition. Enfin, le temps **des polymères de synthèse,** est venu et dont l'histoire est bien plus récente et peut être considérée comme tributaire du développement de la chimie organique. Ces derniers forment, de nos jours, un ensemble si diversifié, qu'il est devenu indispensable d'en faire une classification suivant plusieurs critères, à savoir :

1.2.1. Classification selon leurs structures

La structure d'un polymère est définie par plusieurs paramètres, à savoir :

1.2.1.1. L'organisation de la macromolécule : des polymères d'architectures différentes peuvent être obtenus, à savoir : des polymères à molécules linéaires, ramifiées ou réticulées

a-Polymères linéaires

Les polymères à molécules linéaires sont formés de longues chaînes moléculaires dont le squelette est composé par des atomes de carbone ou des groupements d'atomes (groupement phényle) attachés par des liaisons covalentes. Sur le squelette peuvent se greffer d'autres atomes formant ainsi les groupements latéraux. Le monomère possède dans ce cas deux extrémités. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide. Lorsque la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires et le matériau s'écoulera alors sous son propre poids, De ce fait, il présentera le comportement d'un liquide visqueux. La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la **température de transition vitreuse** dont un rappel détaillé est donné en annexe 1.

[2] Exemple de polymères artificiels : dérivés de la cellulose, utilisés en particulier pour les anciennes pellicules de photographie et de cinéma, et fibres textiles

b- Polymères ramifiés

Dans ce type de polymères généralement amorphes, certaines chaînes latérales sont liées à la chaîne principale; ils ne présentent donc pas un ordre à longue distance. Les ramifications peuvent être dues à des impuretés ou à la présence de monomères ayant plusieurs groupes réactifs. À l'équilibre thermodynamique, il se forme comme une pelote ayant un rayon de l'ordre de 10 nm.

c- Polymères réticulés

La réticulation d'un polymère consiste en la formation de liaisons chimiques dans les différentes directions de l'espace au cours de sa synthèse soit par polymérisation, polycondensation ou par polyaddition [COM 05]. Aussi, la réticulation peut être induite par des traitements comme l'exposition à des rayonnements ionisants (rayonnements gamma, rayonnements X ou électrons accélérés ou dans certains cas par des rayonnements Ultra-violets. La réticulation transformera alors un polymère linéaire en un polymère tridimensionnel par pontage direct avec des atomes de carbone entre eux [ROU12].

Une schématisation de ces trois types de polymères est donnée par la figure I.1.

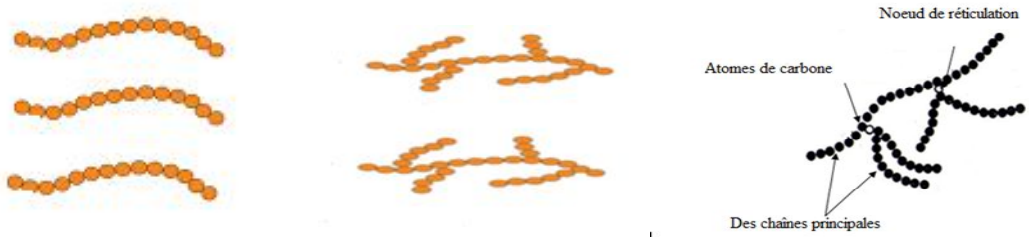


Figure I.1. Différentes architectures des polymères [COM 05]]
(a) Polymères linéaires
(b) Polymères ramifiés
(c) Polymères réticulés

1.2.1.2. Les liaisons entre atomes

Deux types de liaisons sont à considérer :

Les liaisons fortes intramoléculaires de type covalent, dont l'intensité varie de 300kJ/mol à 1500 kJ/mol. Malgré leur forte intensité, ces liaisons peuvent rendre la chaîne plus flexible avec l'augmentation de la température.

Les liaisons faibles interchaînes, sont des liaisons de type Van der Waals, dont l'intensité est souvent inférieure à 50kJ/mol. Ces liaisons existent entre deux atomes de deux molécules voisines. Elles peuvent aussi exister entre deux atomes d'une même molécule rendus voisins par le repliement de la chaîne.

1.2.1.3. La stéréorégularité

La structure spatiale dépend de la manière dont les groupements latéraux " R " sont disposés par rapport aux atomes de carbone constituants le squelette de la chaîne principale. Trois cas de figures se présentent alors : selon que les groupements R se trouvent d'un même côté, alternativement ou aléatoirement d'un côté ou l'autre de la chaîne de carbone ; les polymères alors respectivement syndiotactiques, isotactiques ou atactiques comme illustré sur la figure I.2.

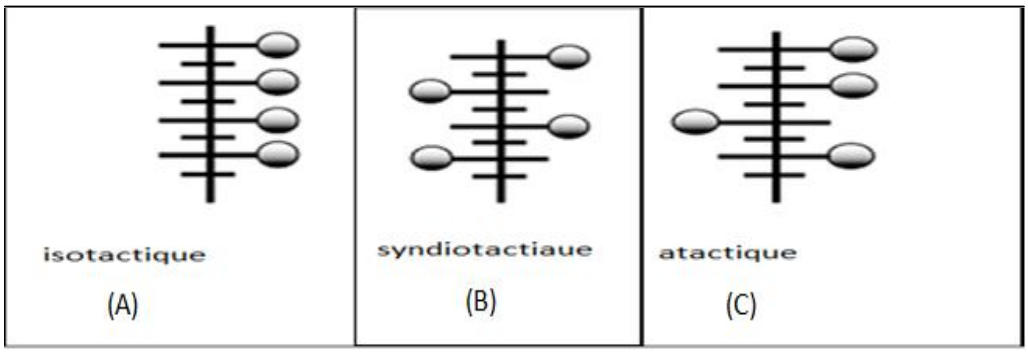


Figure I.2. : Tacticité des polymères
A- Isotactique ; B- Syndiotactique ; C- Atactique

A ces paramètres vient s'ajouter la configuration [DRE07, RAH12], la conformation | DRE 07, GSE 88] et la composition chimique du polymère [KAU 01].

1.2.2. Classification selon leurs usages technologiques

1.2.2.1. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des matériaux organiques qui peuvent se transformer et se déformer par l'élévation de température pour donner une forme désirée après le refroidissement. Les thermoplastiques forment une gamme très vaste avec des propriétés variées et intéressantes, car ils peuvent être transparents comme les verres, souples comme les caoutchoucs et, aussi dures que les métaux.

De plus, ils présentent l'avantage d'être recyclables, inoxydables et possèdent une haute résistance à la corrosion et aux déformations mécaniques. Ils sont dotés d'une légèreté remarquable et d'une excellente isolation thermique et électrique

Nous citons à titre d'exemple : le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyéthylène naphtalate (PEN) etc….

1.2.2.2. Les thermodurcissables

Les matériaux thermodurcissables : se ramollissent une fois puis durcissent de façon irréversible lorsqu'on a appliqué une chaleur suffisante (procédé normalement appelé cuisson ou réticulation [MIL68, PER95, ABD12]. Les thermodurcissables sont généralement amorphes. Les réticulations et les pontages ont lieu dans toutes les directions empêchant tout ordre d'orientation. Lorsqu'une résine thermodurcissable est "cuite", par exemple les résines époxydes et le polyuréthane, elle est insoluble dans des solvants.

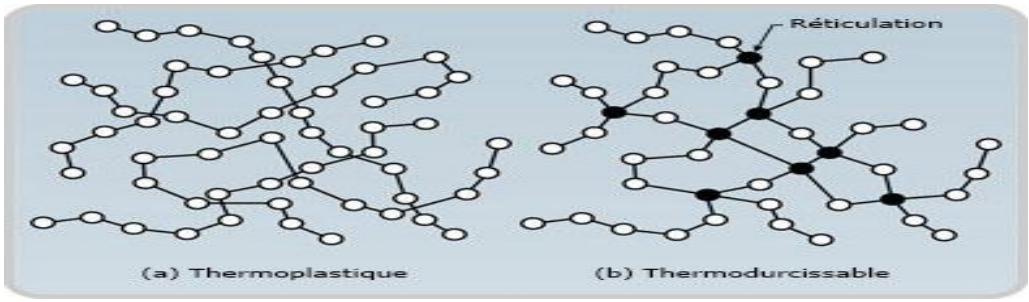


Figure I.3. a- Thermoplastique , b-Thermodurcissable

1.2.2.3. Les élastomères

Les élastomères constituent une classe intermédiaire entre les thermoplastiques et les thermodurcissables [ABD12]. Ils sont thermoplastiques pendant le formage, mais sont transformés par la "cuisson" après formage, en un produit intermédiaire élastique. Dans certains cas, la durée de la cuisson peut être prolongée dans le but d'obtenir un matériau ressemblant de très près à une matière thermodurcissable. La particularité des élastomères réside dans le fait qu'ils rebondissent et qu'ils peuvent être étirés de plusieurs fois leur longueur d'origine et ensuite reprendre leur forme initiale sans déformation permanente [ASH91]. Dans la suite de ce mémoire, nous nous intéresserons particulièrement aux polymères thermoplastiques.

1. 3. Comportement des polymères dans les solvants

Un solvant dissout un polymère si leurs solubilités sont voisines. La solvatation des polymères a des conséquences remarquables sur leurs propriétés physiques

Pour qu'un polymère puisse être dissout dans un solvant, il faudra qu'ils présentent une même polarité. Cependant, lorsqu'un un film de polymère est obtenu après sa dissolutions

dans un solvant et évaporation de ce dernier, certaines de ses propriétés peuvent changer ; les changements les plus importants sont :

1. 3. 1. Le gonflement des polymères

Le solvant pénètre dans le polymère jusqu'à ce qu'il occupe tout le volume de la solution ; on dit alors qu'il ya gonflement du polymère. Ce gonflement est géré par un paramètre appelé taux de gonflement [COU 78, DER15]. La figure I.4 montre une schématisation de la procédure de pénétration d'un solvant dans un polymère.

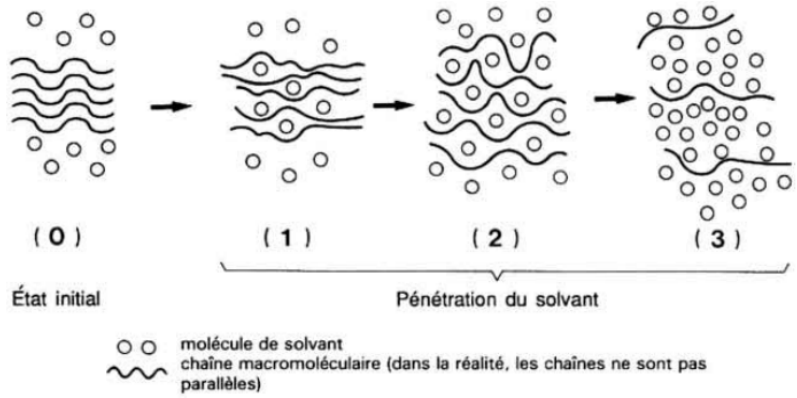


Figure I.4. Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère [COU 78].

1.3.2. La Plastification

La plastification représente toute modification de la structure ou de la composition d'un polymère qui se traduit par la diminution concomitante de la température de transition vitreuse T_g et du seuil de plasticité ou d'endommagement avec une variation dans l'entropie et dans l'enthalpie du mélange binaire polymère/solvant [COU 78]**.** Lors de la diffusion d'un solvant dans le polymère, certaines liaisons intermoléculaires sont détruites. La cohésion du système polymère est ainsi affaiblie et on observe donc une augmentation de la mobilité moléculaire du matériau qui se traduit par un abaissement de la température de transition vitreuse.

2. Les mélanges de polymères

2.1.Définition

Un mélange de polymères est un mélange d'au moins deux polymères de natures différentes obéissant à des systèmes pluriphasiques. Leur structure dépendra de leur composition et des conditions de transformation. [BOU11].

2.2. Méthodes de préparations des mélanges de polymères

Un mélange polymérique peut être obtenu par mélangeage d'au moins deux polymères chimiquement différents, soit thermiquement par malaxage à l'état fondu, soit en solution, par leur solvatation dans un solvant approprié

2. 2. 1. Malaxages à l'état fondu

Cette opération est toujours faite dans un appareil qui s'appelle l'extrudeuse où les deux constituants sont chauffés à une température supérieure à la température de fusion la plus élevée des deux polymères. Les matériaux seront alors assez mous pour qu'on puisse les mélanger comme des pâtes à gâteaux.

2. 2. 2. Mélangeage en solution

Cette technique consiste à dissoudre les deux polymères dans un même solvant et à attendre l'évaporation de ce dernier. Une fois totalement évaporé, on a un mélange au fond de notre récipient (bécher, boitte à pétrie). C'est la méthode que nous allons utiliser dans notre travail [HON 75, PEA 80].

2. 3. Classification des mélanges

Un mélange de polymères peut être homogène ou hétérogène, et selon la miscibilité des deux constituants les mélanges sont classés en trois catégories :

2.3.1. Mélange miscible

Un mélange miscible se comporte comme un système monophasé à l'échelle moléculaire. Il a une structure monophasée dont les propriétés varient selon la composition. Dans ce type de mélanges, on observe une seule température de transition vitreuse et de fusion.

2.3.2. Mélange non miscible

Un mélange non miscible est caractérisé par l'absence d'interactions entre les constituants de base.

2.3.3. Mélanges compatibles

Un mélange compatible est un mélange non miscible, homogène au niveau macroscopique (à l'œil nu), mais pas forcément au niveau microscopique.

2.4. Propriétés des mélanges de polymères

Les mélanges des polymères sont élaborés pour plusieurs objectifs dont les plus importants :

- Amélioration des propriétés mécaniques, physiques et chimiques.
- Amélioration de la stabilité thermique (celle du PVC par exemple)
- Avoir des de nouveaux matériaux avec de bonnes propriétés à moindre cout.

2. 5. Paramètres influençant la miscibilité

Pour préparer des mélanges de polymères, il faut prendre en considération les paramètres qui influencent la miscibilité des constituants, tels que :

-La tacticité des polymères constituant les mélanges [PRU 88]

-La nature du solvant utilisé pour la dissolution des polymères [JIA 98]

-La température de préparation des mélanges [PRU 88]

-L'ajout d'agents réactifs lors de la préparation des mélanges [HAB 05].

2.6. Détection expérimentale de la miscibilité

La détection de la miscibilité peut facilement se faire via des techniques expérimentales, dont les plus utilisées sont :

2.6.1. Microscopie Electronique à balayage (MEB)

L'homogénéité dans la structure est traduite par une homogénéité dans les images prises par le microscope électronique, ce qui confirme la miscibilité des mélanges Par contre, l'apparition de plusieurs zones dans la structure confirme leur non miscibilité. Une image prise par microscope électronique à balayage sur une coupe de l'échantillon trempé dans de l'azote liquide nous permet de confirmer la miscibilité d'un mélange.

2.6.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La miscibilité est détectée par l'apparition ou l'absence de certaines liaisons dans le mélange ou par un décalage des positions de vibration des liaisons lorsqu'il y a interaction entre les constituants, comme par exemple le décalage de la position de la vibration du groupement carbonyle ester du PMMA vers les longueurs d'onde supérieures lorsqu'il y a interaction avec l'hydrogène du groupement CHCl du PVC [DER15].

2.6.3. Analyse enthalpique différentielle à balayage (AED)

La détermination de la température de transition vitreuse T_g d'un mélange de polymères est une méthode standard de détection de la miscibilité dans un tel matériau. Dans le cas d'un mélange miscible, on sera en présence d'une seule température de transition vitreuse. Dans le

cas de la présence de plusieurs phases dans le mélange, on aura autant de T_g que de phases (voir la figure I.5)

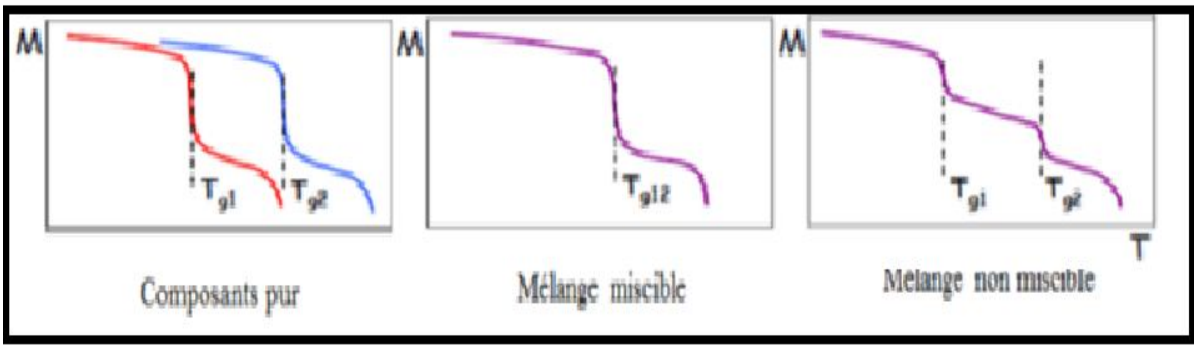


Figure I.5.Températures de transition vitreuse dans le cas des mélanges

La température de transition vitreuse d'un mélange binaire miscible peut être estimée par plusieurs relations empiriques. Dans ce qui suit, nous citerons 2 d'entre elles.

La première relation, appelée formule de fox, est donnée par la formule (I.1) [BOR 89] :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \qquad (I.1)$$

$W_{1,2}$: fractions massiques des polymères

$T_{g1,2}$: températures de transition vitreuse des constituants des mélanges

Par la suite, la formule (I.1) a été améliorée par Gordon-Taylor [BRE 88] en introduisant un coefficient k tel que :

$$T_g = \frac{w_i T_{gi} + k w_j T_{gj}}{w_i + k w_j} \qquad (I.2)$$

T_g : Température de transition vitreuse du mélange.

$T_{g\,i,j}$: Températures de transition vitreuse des polymères i et j.

$w_{i,j}$:Fraction massique des polymères i et j.

k : Constante proportionnelle au rapport (T_{gi}/T_{gj}).

Il faut noter que malgré sa simplicité la théorie de Fox donne des valeurs de $\mathbf{T}_g$ plus proches de la réalité. Pour, cette raison, la formule de Fox sera utilisée dans le chapitre III, lors de la confrontation de nos résultats expérimentaux à la théorie.

3. Vieillissement des polymères sous rayonnements ultraviolets

3.1. Définition des rayonnements Ultra violets

C'est un rayonnement électromagnétique dans le domaine des longueurs d'onde qui s'étend de 40 à 400 nm et pouvant être subdivisé en trois gammes UV-proche, UV-lointain et UV-extrêmement lointain.

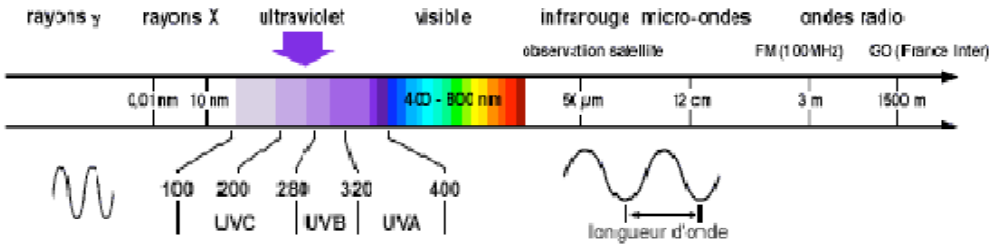


Figure I.6. Spectre électromagnétique

Tableau I.1. Domaines des longueurs de L' UV-A, l' UV-B et l'UV-C.

Type de rayonnement UV	Domaine des longueurs d'onde (nm)
UV-C	40 - 280
UV-B	280 - 320
UV-A	320 - 400

3.2. Les différentes sources des rayonnements UV

Il existe deux façons principales pour produire des rayons UV:

- Par excitation d'un gaz ou d'une vapeur.
- Par chauffage d'un matériau jusqu'à son incandescence.

3.3. Mécanisme de dégradation des polymères par l'UV

L'étude des modifications des polymères par le rayonnement UV n'est pas vraiment abondante dans la littérature scientifique. Les polymères présentent généralement une bonne résistance à ce type de radiation mais parfois, ils peuvent réduire leurs performances globales. En effet, des scissions de chaines dans les polymères tels que le polycarbonate (PC), et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) peuvent être observées.

3. 3. 1. Mécanisme de dégradation du PMMA

Le polymetacrylate de méthyle est considéré comme un matériau résistant à la lumière et il est classé parmi les polymères les plus stables face à son action ; néanmoins, il sera légèrement sensible aux rayons ultraviolets, du fait qu'en présence d'oxygène et une température élevée, ils peuvent donner lieu à des modifications dans leur structure allant jusqu'à la rupture des chaines qui provoque la diminution du poids moléculaire au cours du temps. Par conséquent, des variations dans les propriétés optiques et même dans les propriétés mécaniques du matériau sont observées.

3. 3. 2. Mécanisme de dégradation du PVC

A partir des différentes expériences de dégradation photochimique, les rayonnements lumineux de longueur d'onde inférieure à 300 nm provoquent la déshydrochloruration du PVC.

3. 3. 3. L'effet des solvants sur la dégradation des polymères

Les solvants résiduels dans les films de polymères agissent comme des plastifiants ; ceci signifie qu'ils facilitent la rotation des carbones simplement liés aux autres atomes et diminuent les contraintes auxquelles sont soumises les séquences qui forment les segments plans dans la chaîne polymérique. Cet effet entraîne la perte de la planéité et un changement de la longueur des séquences de doubles liaisons conjuguées, qui conduit à un changement sans importance dans les propriétés mais à une dégradation plus rapide.

Chapitre II

Méthodologie expérimentale

Chapitre II

Méthodologie expérimentale

Ce chapitre comportera un rappel sur les matériaux de base utilisés et une description des différentes techniques expérimentales qui ont mené à bien ce travail.

1. MATERIAUX ET PRODUITS CHIMIQUES

1.1. Matériaux

Nous avons utilisé, pour l'élaboration de nos échantillons, deux polymères de grande diffusion qui sont le polyméthacrylate de méthyle (**PMMA**) sous la forme de film transparent très fin et le polychlorure de vinyle (**PVC**) sous la forme de poudre blanche.

1.1.1. L e polychlorure de vinyle (PVC)

Le polychlorure de vinyle est un polymère thermoplastique constitué de l'unité ($\mathbf{C_2H_3Cl}$) et dont la formule chimique est donnée par la figure II.1. La liaison C-Cl qui forme un dipôle permanent dont l'effet, est d'augmenter les pertes diélectriques, fait du PVC un matériau fortement polaire.

Le PVC est très utilisé dans l'industrie et dans la vie quotidienne (câblerie, plomberie, usages domestiques, ameublement…), et ce, grâce à l'ensemble de ses propriétés mécaniques et physiques et aussi à son aptitude à être modifié facilement. Il est obtenu par polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle pour être soit pur, rigide avec une bonne résistance soit plastifié ductile avec des propriétés différentes de celles du PVC pur. Généralement, le PVC est amorphe et l'un de ses plus grands inconvénients, réside dans son instabilité thermique. En effet, lorsqu'il est chauffé à une température relativement élevée, il a tendance à se dégrader en dégageant de l'acide chlorhydrique. Ainsi, le polymère perd beaucoup de ses propriétés diélectriques.

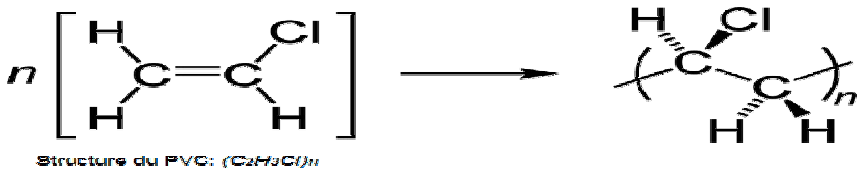


Figure. II.1. Formule chimique du polychlorure de vinyle (PVC)

Nous regroupons dans le tableau II.1, quelques-unes de ses caractéristiques.

Tableau II.1. Quelques grandeurs caractéristiques du PVC

Grandeur caractéristique	ordre
Température de transition vitreuse	80 ^{0}C — 90°C
Température de fusion	>180 ^{0}C
Paramètre de solubilité	19.8 Mpa
Masse volumique	1.38 g cm $^{-3}$
Constante diélectrique	3.39 (1KHz, 25 ^{0}C)
Indice de réfraction	1.52 - 1,55

1.1.2. Le PVC de l'étude

Pour la réalisation de notre travail, le **PVC** que nous avons utilisé se présente sous la forme de poudre blanche, très fine qui nous a été fournie par la firme Ferro, polymères additives division (Espagne). Ses principales caractéristiques sont rassemblées dans le tableau II.2. Donné ci –dessous :

Tableau II.2. Caractéristiques du PVC de l'étude

Nom commercial	Vitesse de polymérisation	Degré de polymérisation	Résistivité ohmique (**Ωm**)	Densité apparente (10^3**Kg /m**^{3})
PVC 3000H	**70.2-72.0**	**1260-1400**	**3.5×10^{11}**	**0.42-0.47**

1.1.3. Le polyméthacrylate de méthyle PMMA

Le polyméthacrylate de méthyle connu sous son nom commercial plexiglas est un polymère thermoplastique hautement transparent et dont le monomère ou l'unité de répétition dans sa formule chimique (figure II.2) est le méthacrylate de méthyle (MAM).

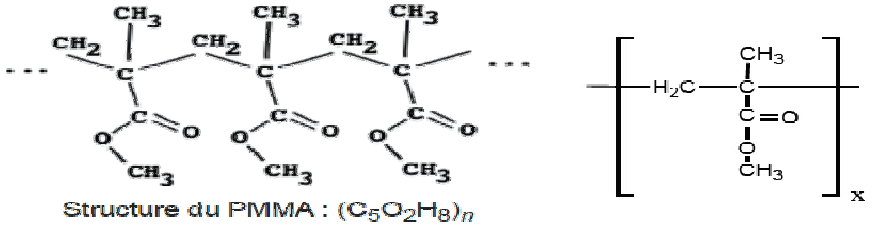


Figure. II.2. Formule chimique du polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Au vue de ses propriétés intéressantes, le PMMA trouve un champ d'application dans divers domaines. Il est utilisé dans la fabrication des lentilles de contact, des fibres optiques, des vitres incassables de diverses dimensions. Il entre aussi dans la composition de certains lubrifiants de peintures acryliques. Dans le tableau II.3., nous rassemblons quelques-unes de ses grandeurs caractéristiques.

Tableau II.3. Quelques grandeurs caractéristiques du PMMA

Grandeur	Ordre
Température de fusion	130 à 140 °C
Température d'ébullition	200 °C
Paramètres de solubilité	18 ,58 MPa ^{½} (25 °C)
Masse volumique	1 ,188 g cm $^{-3}$
Constante diélectrique	3 ,12 (1 KHz ,27 °C)
Indice de réfraction	1,49
Conductivité thermique	0 ,17 - 0,19 W.m (à 23 °C)

1.1.4. Le PMMA de l'étude

Le PMMA utilisé pour la réalisation de notre travail nous a été fourni par la firme Good fellow (Allemagne). Il se présente sous la forme de film mince de 50µm d'épaisseur, avec une masse volumique de 1.18g/m^3 et une masse molaire moyenne de 57.000 g.mol^{-1}.

1. 2. Produits chimiques

Les produits chimiques que nous avons utilisés au cours de notre travail, sont : le Tétrahydrofuranne, le méthanol et l'acétone

1- **Le Tétrahydrofuranne** appelé généralement **THF**, de formule chimique C_4H_8O, est un liquide incolore, très volatil, d'odeur éthérée. Il est miscible à l'eau, très soluble dans l'éther éthylique, l'acétone, l'éthanol, le benzène, ainsi que dans la plupart des solvants organiques. Le THF est l'un des éthers les plus polaires.
2- Le méthanol a été utilisé pour le nettoyage des films de PMMA.
3- L'acétone a été utilisée pour le nettoyage du matériel.

2. PROTOCOLE DE MISE EN OEUVRE

Les mélanges, étudiés dans le cadre de la préparation du présent mémoire, ont été élaborés et caractérisés en suivant le protocole dont les étapes sont résumées dans l'organigramme de la figure II.3

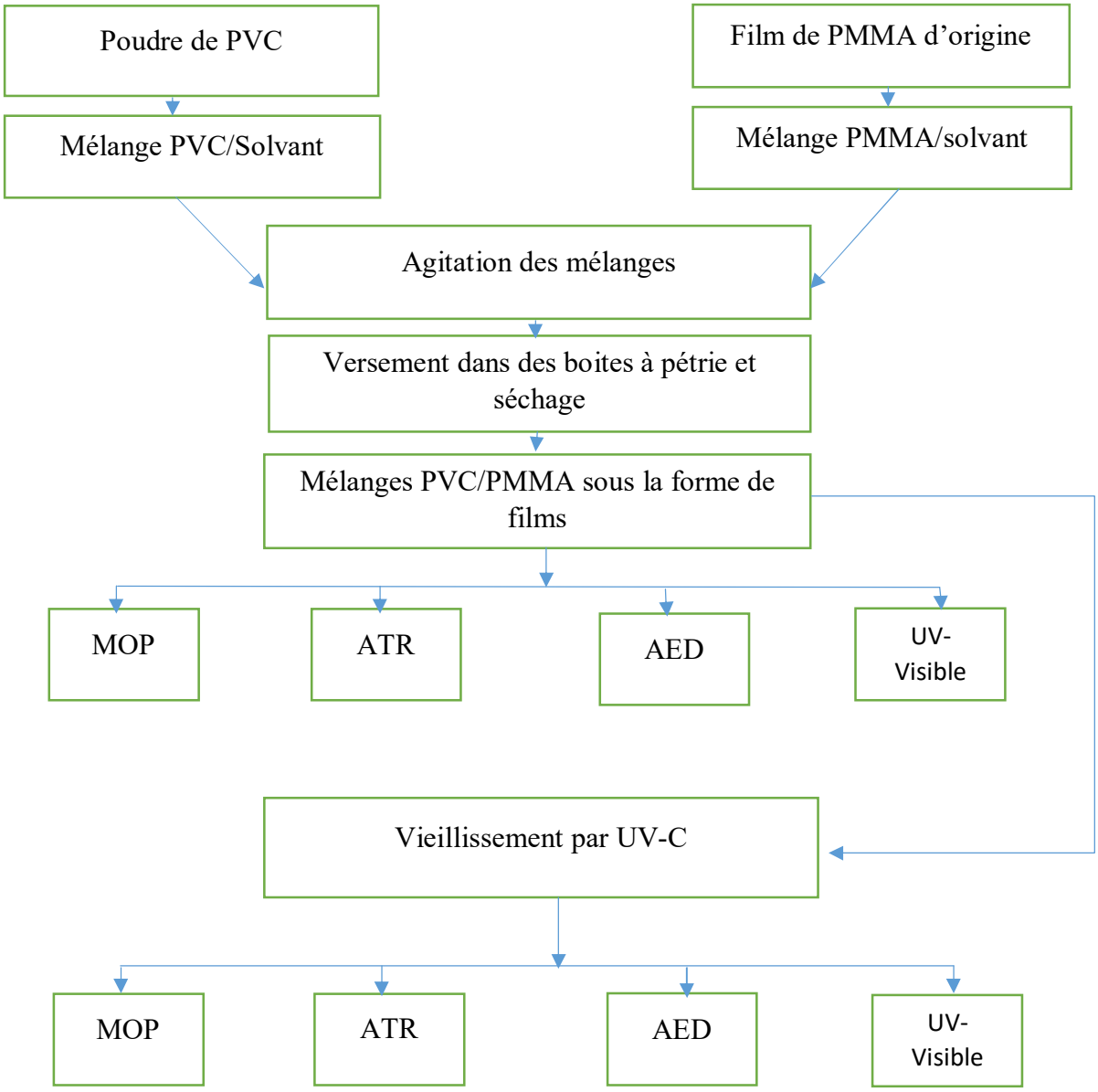


Figure II.3. Organigramme descriptif du protocole de travail

3. Techniques expérimentales

Afin de mener à bien ce travail, nous avons dû utiliser plusieurs techniques expérimentales. Certaines ont servi à étudier la miscibilité des mélanges élaborés et d'autres à les caractériser.

3.1 Le microscope optique à polarisation (MOP)

Le microscope optique est un instrument qui offre la possibilité d'avoir des images pour des particules de petites dimensions (micromètre) avec une très grande résolution, cette dernière consiste à grossier et séparer les détails des images afin qu'ils soient observables par l'œil humain. Les images du MOP qui apparaissent dans ce mémoire ont été prises à l'aide

d'un appareil de type **Zeiss SCOPE. A1 doté d'un polariseur**, au niveau de laboratoire de physique des matériaux (équipe diélectriques) de la faculté de physique de L'USTHB. Une photo de ce microscope est donnée sur la figure II.4.

Figure II.4. Photo du Microscope optique à polarisation utilisé

3. 2. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR en mode ATR

3.2.1. Principe de la technique

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est une technique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau afin d'obtenir le spectre d'absorption, d'émission ou encore la conductivité dans l'infrarouge, et ce, dans le but de caractériser un échantillon dans n'importe quel état de la matière [CON66].Elle est largement utilisée pour la caractérisation des films polymères dont l'épaisseur est inférieure à 10µm. Cette analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde que le matériau absorbe ainsi que les intensités absorbées. Le signal détecté apparaît comme un interférogramme qui sera ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformation de Fourier.

Dans le cas des films épais, il est préférable de l'utiliser en mode ATR (La réflexion totale atténuée) dont le principe consiste à faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à

l'interface entre le matériau et un cristal parallélépipédique (dimant dans notre cas), en contact direct avec le matériau. Transparent en IR mais d'indice de réfraction élevé et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon. Une schématisation de ce principe est donnée sur la figure II.5.

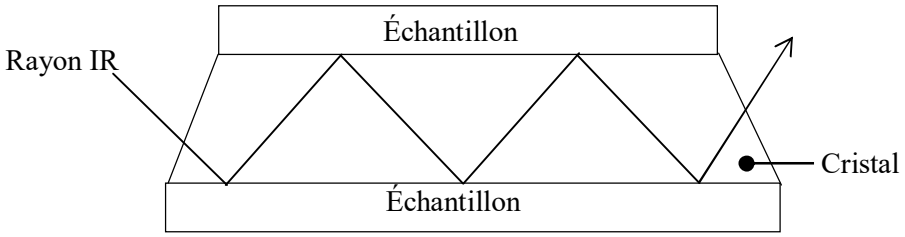


Figure II.5. Principe de la réflexion multiple

3.2.2. Appareil utilisé

Dans le cadre de notre travail, les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre FTIR de types Spectrum Two, Perkin Elmer au niveau du laboratoire de chimie des polymères de la faculté de chimie de l'USTHB.

3. 3. Analyse Enthalpique Différentielle (AED)

3.3.1. Principe de la technique

L'analyse calorimétrique différentielle permet de mesurer la quantité d'énergie thermique libérée ou absorbée par un échantillon lors d'une transformation physique ou chimique, et ce, afin de déterminer ses caractéristiques thermiques et calorimétriques. Aussi, elle permet la quantification des processus endothermique, exothermique, ou athermique accompagnant une transition de phase.

Le dispositif d'AED est constitué de deux fours dans lequel deux capsules en aluminium vont être placées : la première contient l'échantillon à analyser. Quant à la seconde capsule, elle est vide et sert de référence.

Lorsqu'un déséquilibre thermique se produit entre l'échantillon et la référence, l'appareillage ajuste la puissance thermique fournie de manière à avoir la même température au sein de l'échantillon et de la référence: c'est le principe de la compensation de puissance. Cet ajustement de la puissance de chauffage se fait de façon continue et automatique, ce qui nous permet ainsi de déterminer les variations d'enthalpie et de mesurer les quantités de chaleur dégagées ou absorbées lors d'une transformation thermique. Un signal proportionnel à

la différence de puissance fournie à l'échantillon et à la référence est alors enregistré. L'enregistrement du flux de chaleur en fonction de la température donne lieu au thermogramme d'AED relatif à l'échantillon étudié [KHE10, ABD12].

3.3.2. L'appareil utilisé

Dans le cadre de notre travail, les mesures d'AED ont été faites à l'aide d'un dispositif Q100 de TA instruments, au sein du laboratoire des Revêtements, Matériaux et environnement (UMBB). Une photo du dispositif est donnée sur la figure II.6.

Figure II.6. Dispositif de l'analyse enthalpique différentielle AED (Q100 de TA instruments)

3. 4. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible est une méthode de caractérisation non destructive, basée sur l'aptitude des molécules à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée dans le domaine (200nm et 1000nm) et permet d'obtenir des renseignements sur la structure électronique des matériaux étudiés. Les absorbances sont effectuées avec un spectrophotomètre UV-Visible à balayage qui mesure l'intensité de la lumière passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence [MIH 14]. Les spectres enregistrés dans ce mémoire, ont été obtenus avec un spectroscope UV-Visible à balayage modèle OPTIZEN 2120UV au sein du laboratoire des matériaux pour la spectroscopie au département de physique de l'université de Boumerdès (UMBB).

Chapitre III
Résultats et discussion

Chapitre III

Résultats et Discussion

Ce dernier chapitre, scindé en trois parties, est consacré à la présentation des résultats obtenus et de leur discussion. Dans la première partie, l'étude de l'effet du solvant sur nos constituants de base est présentée. Quant à la deuxième partie, elle est réservée à l'élaboration et la caractérisation des mélanges PMMA/PVC. Enfin, l'étude de l'impact des rayonnements UV sur les mélanges élaborés a été entreprise.

1. ETUDE DES MELANGES POLYMERES / SOLVANT

Dans cette étape de notre travail, nous avons, après avoir dissous nos polymères dans le **tétrahydrofuranne (THF),** élaboré des films de PVC et de PMMA. Nous avons par la suite procédé à leur caractérisation via les techniques expérimentales citées et décrites dans le chapitre II.

1.1. Préparation des mélanges polymères/solvant

Pour la préparation de ces mélanges binaires, PMMA/THF et PVC/THF, nous avons soigneusement appliqué le mode opératoire suivant :

Une quantité de 900 mg de chaque polymère est pesée à l'aide une balance très sensible, puis versée dans un bécher dans lequel on rajoute 30ml de solvant. Le mélange ainsi obtenu est laissé en agitation à l'aide d'un agitateur à barreau magnétique pendant une durée suffisante pour l'obtention d'une solution homogène. Notons qu'une durée de 24h était suffisante pour dissoudre le PMMA ; par contre la dissolution du PVC a nécessité plus de temps. Une fois la solution prête, elle est versée dans une boite à pétrie de 10 cm de diamètre et on la laisse alors sécher à l'air libre et à la température ambiante, afin que le solvant s'évapore. Les films ainsi obtenus sont alors placés dans une étuve sous vide à la température de 50°C pendant 5h afin d'éliminer toute trace d'humidité et de solvant.

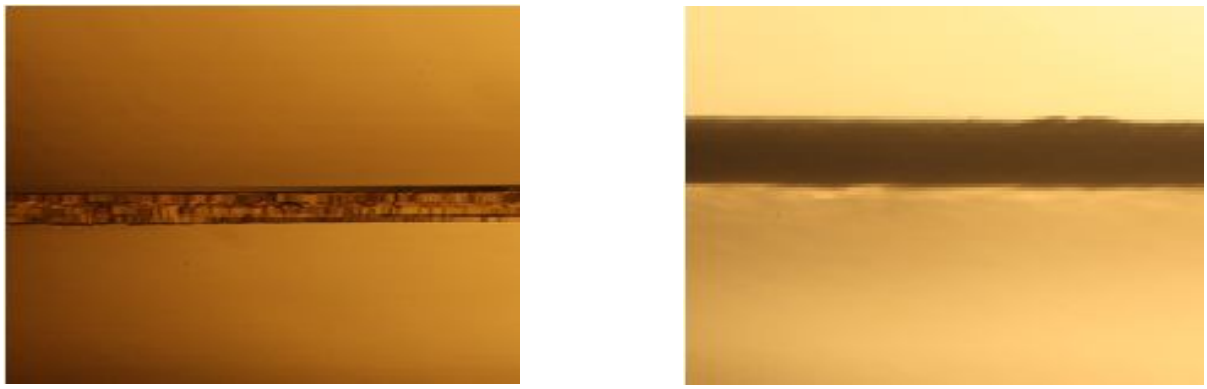
1.2. Caractérisation des mélanges polymères / solvant

1.2.1. Caractérisation par le microscope optique à polarisation (MOP)

Le microscope optique à polarisation nous a servi à étudier la morphologie de nos mélanges ainsi que le calcul de leurs épaisseurs, grâce à différentes prises de vue en présence de polarisation de la lumière.

1.2.1.1. Mesure des épaisseurs

Les micrographies prises en mode réflexion, données sur la figure III.1 nous a permis de mesurer les épaisseurs de nos échantillons.



(a) (b)

Figure III.1. Micrographies du PMMA à l'état d'origine et du film préparé (a)- Film d'origine ; (b)- Film préparé

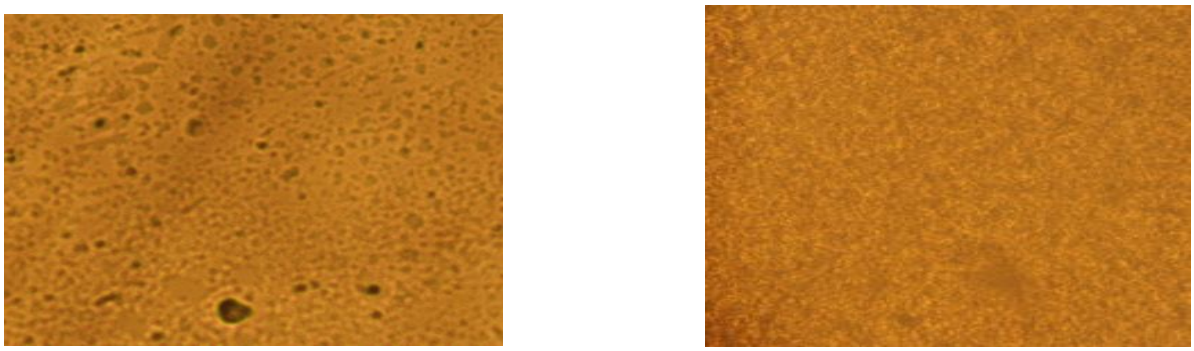
Les images obtenues montrent clairement que l'épaisseur du film de PMMA à l'état d'origine est plus faible que celle du film obtenu après dissolution dans le solvant. Afin de confirmer cette observation, nous avons dû calculer la masse volumique du film de PMMA préparé. Le résultat obtenu est dressé dans le tableau III.1. La masse volumique du PMMA obtenu après dissolution ayant diminué, on déduit que l'épaisseur a obligatoirement augmenté. Ce résultat confirme bien l'effet de gonflement qu'ont les solvants sur les polymères.

Tableau III.1. Les masses volumiques du PMMA

Masse volumique du PMMA d'origine	Masse volumique du PMMA+solvant
1.18 g/cm^{-3}	0.955 g/cm^{-3}

1.2.1.2. Etude de la morphologie des échantillons

Sur la figure III.2, sont données les images prises par MOP en mode transmission des films élaborés de PMMA et de PVC.



(a) (b)

Figure III.2. Micrographies des différents films étudiés
a) Film de PMMA+solvant
b Film de PVC +solvant

La figure **(a)** montre que la surface du film de PMMA préparé après sa dissolution dans le solvant et l'évaporation de ce dernier, fait apparaitre des pores (zones noires). Ces derniers sont dus à notre avis, à une extraction brusque du solvant : En effet, lorsque les films séchés ont été placés dans l'étuve, l'extraction des résidus de solvants a été brusque laissant des défauts qui apparaissent sous la forme de zones noires. Concernant les films de PVC+solvant (figure (b), ils présentent un aspect homogène avec moins de défauts comparativement au film de PMMA+ solvant.

1.2.2. Caractérisation par Spectroscopie à Transformée de Fourrier en mode ATR

Les figures III.3 et III.4 illustrent respectivement les Spectres ATR dans le domaine spectral du moyen infrarouge (500-4000) cm^{-1}, du PMMA et du PVC, avant et après leur dissolution dans le **tétrahydrofuranne (THF).** Les spectres obtenus ont permis de retrouver toutes les bandes caractéristiques du PMMA et du PVC, données dans la littérature ; elles sont regroupées dans les tableaux III.2 et III.3 respectivement [AOU 05, AHM 08]. Il est à noter, l'apparition d'un pic large supplémentaire aux environ de 3500 cm^{-1} dans les films élaborés. Correspondant aux groupements OH, ce pic traduira l'existence de traces d'humidité dans nos mélanges.

Les spectres d'absorption, montrent une diminution dans tout le domaine d'absorption du PMMA et du PVC, après la dissolution dans le solvant. Pour ce qui est des positions des différents modes de vibrations, elles restent pratiquement inchangées. Dans le coin supérieur gauche de la figure III.3, nous avons représenté à titre d'exemple, la bande d'absorption la plus intense du PMMA et qui est relative au groupement carbonyle(C=O).

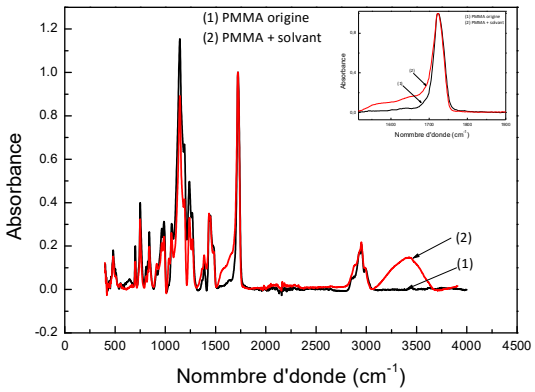


Figure III.3. Spectres ATR du PMMA avant et après dissolutiondans le THF

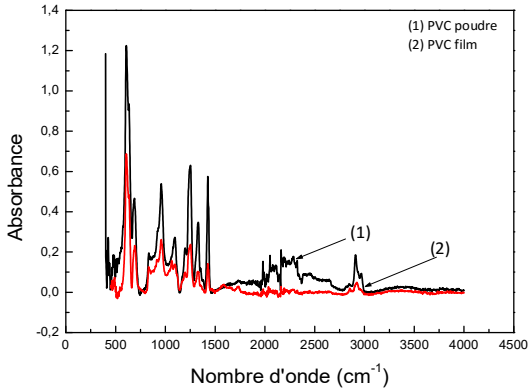


Figure III.4. Spectres ATR du PVC avant et après dissolution dans le THF

Tableau III.2. Groupes caractéristiques du PMMA en Infra Rouge

Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaisons et types de vibration
720	Déformation (balancement) des CH_2
990	Déformation de la liaison C-O
1135	Elongationde la liaison C-O (C-O-C)
1269	Elongationde la liaison C-O
1387	Déformation des–CH3 (sym)
1436	Déformation des CH3 (asym)
1448	Déformation des CH_2
1725	Elongation C=O, bande intense
2852, 2929	Elongation C-H des CH_2
2876, 2951	Elongation des C-H de CH_3

Tableau III.3. Groupes caractéristiques du PVC en Infra Rouge

Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaisons et types de vibrations
610	Elongation des C-Cl
635	Elongation des C-Cl
690	Elongation des C-Cl
959-1061	Elongation des C-C (squelette)
1250	Balancement et torsion des CH_2
1330	Déformation des CH
1426	Déformation des CH_2
2835, 2910	Elongation des CH_2
2970	Elongation des CH de CH-Cl

1.2. 3. Caractérisation par Analyse Enthalpique Différentielle (AED)

L'enregistrement des thermogrammes d'AED ont nécessité le protocole expérimental suivant :

Le principe de l'analyse enthalpique différentielle a déjà été rappelé au Chapitre II. Cette technique va nous permettre dans ce qui suit, d'étudier les effets du solvant sur nos matériaux de base, l'étude de la miscibilité de nos mélanges ainsi que l'effet du vieillissement photochimique par UV-C de nos mélanges. Nous rappelons que ces études ont été effectuées après l'enregistrement des thermogrammes avec le calorimètre Q100 de TA instruments, fonctionnant sous atmosphère d'azote sec (N_2). Les masses des échantillons ont été choisies de sorte à avoir la meilleure résolution possible des thermogrammes, soit m=10mg.

L'enregistrement des thermogrammes a nécessité un protocole expérimental, composé de trois étapes comme suit :

- Un premier scan est effectué par chauffage à partir de la température ambiante jusqu'à 160°C avec une vitesse de 10°C/min. Ce scan est indispensable pour éliminer toute trace de solvant et aussi effacer l'histoire thermique de l'échantillon.
- Un deuxième scan est effectué par refroidissement de l'échantillon à partir de 160°C jusqu'à 0°C avec une vitesse de 30°C/min. Ce scan est nécessaire pour la mise en évidence des phénomènes de cristallisation.
- Un troisième et dernier scan effectué par chauffage de 0°C jusqu'à 160°C avec une vitesse de 10°C/min permet la mise en évidence des différentes transitions.

Nous montrons, à titre d'exemple, sur la figure III.5, le thermogramme ainsi obtenu du PMMA+solvant. Il apparaît sur ce thermogramme, lors du premier scan et aux environs de 100°C, un pic endothermique de faible intensité et qui a disparu lors du 3ème scan ; nous l'avons attribué à l'évaporation des molécules d'eau (humidité). Cette constatation vient confirmer l'attribution de la bande relative à la liaison O-H observée dans les spectres ATR à la présence de traces d'humidité. Aussi, nous remarquons l'absence de tout phénomène de cristallisation. Enfin, aux environ de 160°C, l'apparition d'un pic qui disparaît lors du troisième scan Quant au phénomène de transition vitreuse, il a été mise en évidence lors du 3ème et dernier scan.

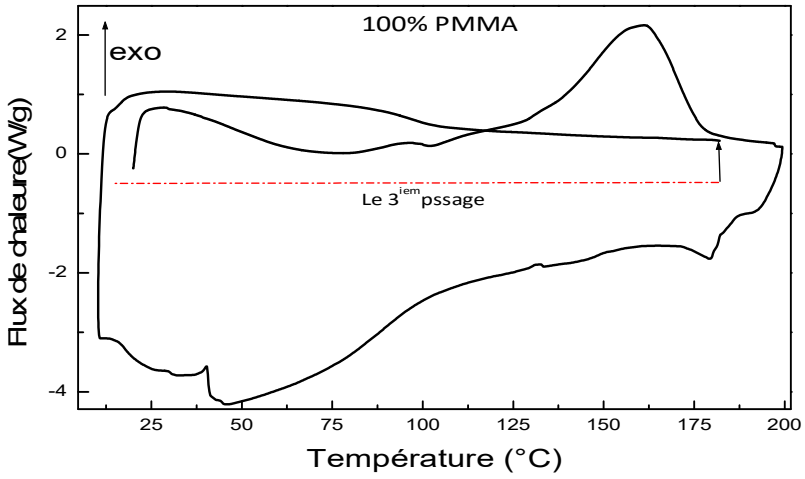


Figure III.5. Thermogramme d'AED du PMMA

Au vue de ces constatations, nous nous contenterons dans toute la suite, de se limiter dans la représentation des thermogrammes d'AED, au domaine de température de la transition vitreuse.

Les figures III.6 et III.7 illustrent respectivement, les thermogrammes du PMMA et du PVC dans les domaines de températures où apparait le phénomène de transition vitreuse.

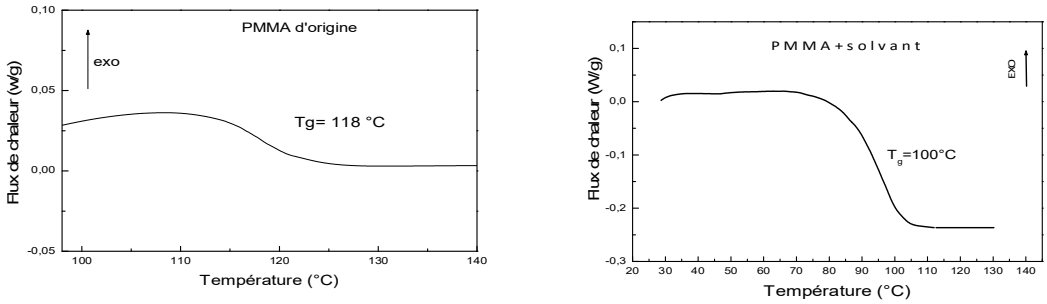


Figure III.6. Thermogrammes d'AED du PMMA dans le domaine de la transition vitreuse

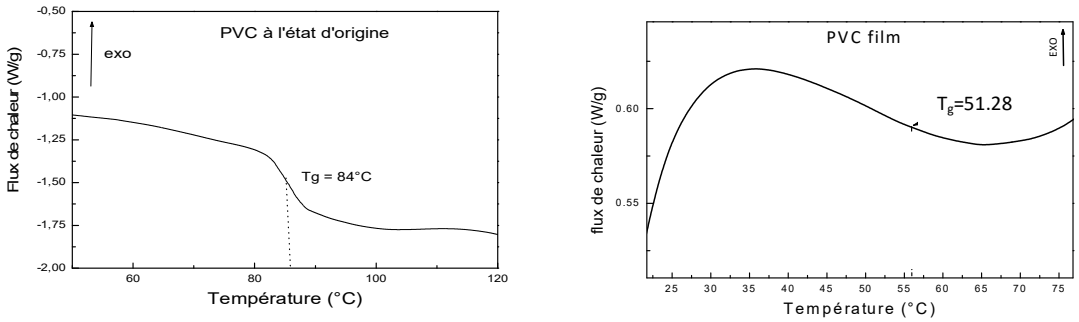


Figure III.7. Thermogrammes d'AED du PVC dans le domaine de la transition vitreuse

Que ce soit pour le PMMA ou pour le PVC, les thermogrammes d'AED que nous avons obtenus avant et après la dissolution dans le thétrahydrofuranne, montrent une diminution dans les températures de transition vitreuse. Les valeurs de T_g trouvées sont dressées dans le tableau III.4. Cette diminution est expliquée par l'effet de plastification qu'a un solvant sur un polymère. En effet, le solvant joue le rôle de plastifiant qui augmente le volume libre entre les chaines et facilite alors leur glissement pour pouvoir se mettre en mouvement facilement. Ces résultats sont en très bonne conformité avec ceux rapportés dans la littérature [AOU11]

Tableau III.4. Valeurs des températures de transition vitreuse.

Température de transition vitreuse Tg (°C)	PMMA		PVC	
	Film d'origine	PMMA+solvant	Poudre	PVC+solvant
	118	100.16	84	51.28

1.2.4. Caractérisation par la Spectroscopie UV-Visible

Dans le but d'investiguer l'effet du solvant sur les propriétés optiques de nos échantillons, nous avons utilisé la spectroscopie UV-Visible pour les longueurs d'onde comprises entre 200nm et 1000nm.

La figure III.8. montre les spectres UV-visible obtenus sur le film de PMMA à l'état d'origine et celui obtenu avec sa dissolution dans le solvant. Vu que les épaisseurs des échantillons ne sont pas les mêmes, il est plus judicieux de comparer les coefficients d'absorption α et non pas les absorbances (voir figure III.9).

Le coefficient d'absorption est calculé en utilisant l'équation III.1.[THO 13] :

$$\alpha = \frac{2.3\ A}{d} \qquad \text{(III.1)}$$

Avec d : épaisseur de l'échantillon et A : l'absorbance mesurée expérimentalement

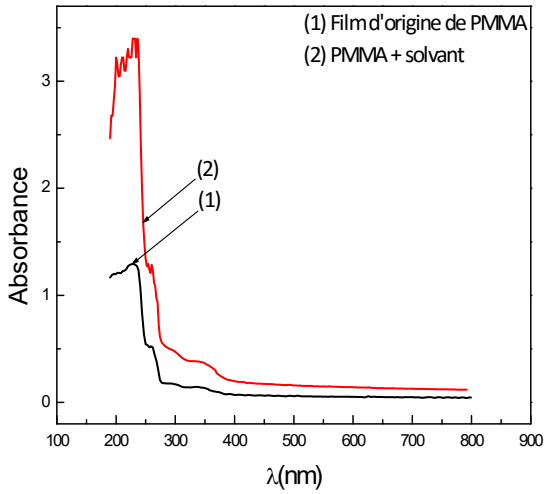


Figure III.8. Evolution de l'Absorbance en fonction de la longueur d'onde

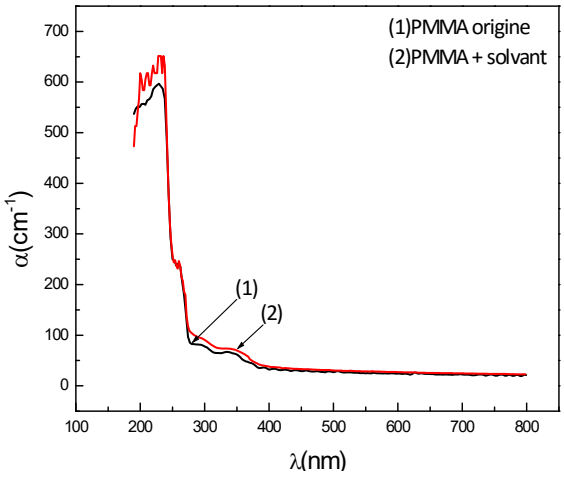


Figure III.9. Evolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde

L'étude de l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde montre l'augmentation dans le pouvoir absorbant du PMMA après sa dissolution dans le solvant dans le domaine UV avec un léger déplacement du spectre d'absorption vers les longueurs d'onde plus élevées. Ces constations traduisent l'effet bathochrome[3] [LAU 09].

Nous allons dans ce qui suit évaluer les gaps optiques de nos échantillons. Pour cela, nous allons rappeler la relation qui nous permet de le faire et qui relie le gap optique à l'énergie des photons, lorsqu'une quantité de radiation incidente est absorbée par un matériau ; cette dernière est donnée par la formule suivante [THO 13]:

$$\alpha h\nu = B\left(h\nu - E_g\right)^r \qquad \text{(III.2)}$$

Avec : B : une constante,

hν: l'énergie des photons

E_g : le gap optique du matériau.

r : un indice qui dépend de la nature de la transition électronique. Il peut prendre les valeurs 2,3 ,1/2 et 3/2. Pour r=1/2 la transition électronique est directe.

Dans le but de déterminer le type de transition dans notre cas, nous avons représenté sur la figure III.10 l'évolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.Les graphes obtenus font apparaitre deux paliers : le premier correspondant au gap optique et le deuxième à un niveau

[3] L'effet **bathochrome** est une modification de la position de la bande spectrale dans l'absorption, la réflectance, la transmittance ou l'émission d'une molécule vers les plus grandes longueurs d'onde.

intermédiaire dans la bande interdite du PMMA. Le gap optique est estimé par l'extrapolation de la partie linéaire. La valeur de hν qui annule $(\alpha h\nu)^2$ représente le gap optique du matériau (quelques définitions sont données en annexe 1).

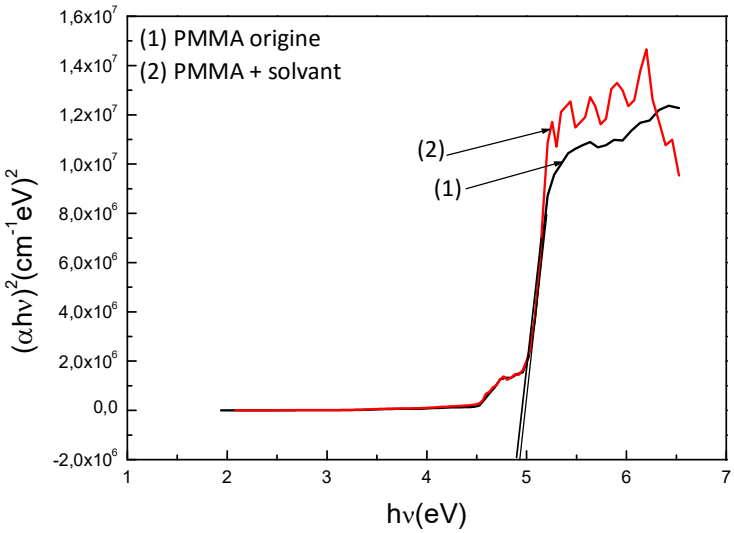


Figure III. 10. Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de hν

Les gaps optiques que nous avons obtenus dans le cas du PMMA avant et après la dissolution dans le solvant sont regroupés dans le tableau III.5. Les valeurs trouvées sont en bon accord avec las résultats donnés dans la littérature dans laquelle le gap du PMMA varie entre 4.6 eV et 5 eV [AHM 09, MIH 14]

Tableau III. 5. Valeurs des gaps optiques de PMMA avant et après la dissolution

Echantillon	PMMA (film d'origine)	PMMA + solvant
Gap optique E_g(eV)	4.86	4.91

Concernant le palier correspondant au niveau intermédiaire, l'énergie du désordre ΔE peut être déduite en utilisant la formule III.3. [KEN 98, THO 13].Cette énergie correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{\Delta E}\right) \qquad \text{(III.3)}$$

L'évolution semi logarithmique de α en fonction de hν dans l'intervalle [4.5eV, 4.6eV] permet de calculer ΔE. la figure III.11 montre une évolution linéaire de ln(α) en fonction de hν ; Le calcul de la pente de la droite obtenue nous a permis de déduire l'énergie du désordre ΔE. Les valeurs de cette dernière, dans le cas du PMMA, sont confinées dans le tableau III.6.

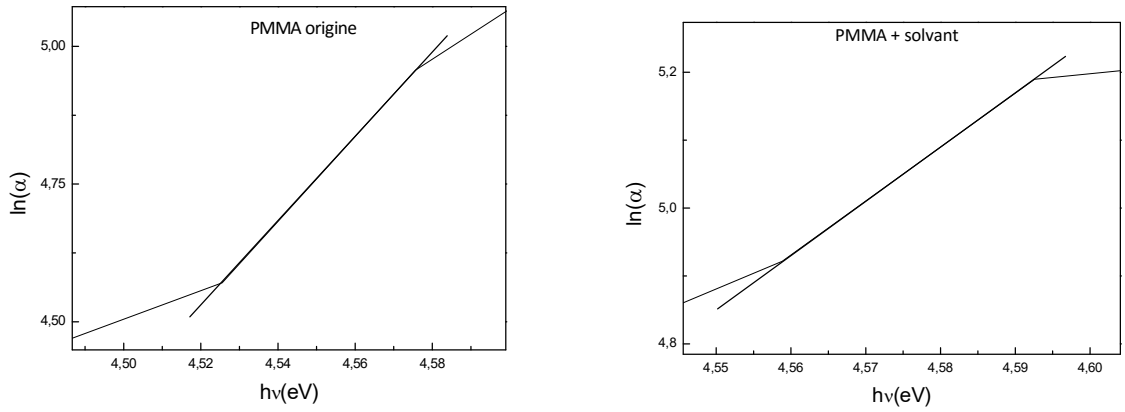


Figure III 11. Variations de ln α en fonction de hν

Tableau III. 6. Valeurs des énergies du désordre dans le PMMA

Echantillon	Film d'origine du PMMA	PMMA+ solvant
L'énergie de désordre (eV)	0.13	0.11

2. ETUDE DES MELANGES PMMA/PVC

Dans cette partie du mémoire nous allons nous intéresser à l'étude des mélanges binaires de (PMMA/PVC). Cette étude a été faite en deux parties :

Nous avons dans une première étape, procédé à l'élaboration de nos mélanges. Par la suite, l'étude de la miscibilité et la caractérisation au moyen de plusieurs techniques expérimentales des mélanges élaborés ont été effectuées.

2.1. Préparation des mélanges PMMA/PVC

Lors de la préparation des mélanges PMMA/PVC, nous avons utilisé la méthode de mélangeage en solution (cf. chap1, §2.2.2). Dans ce qui suit, nous présentons à titre d'exemple, la méthode de préparation d'un mélange d'une teneur en PMMA de 40 %. Afin d'obtenir une épaisseur appréciable des films, un volume de 30 ml de solvant a été nécessaire. 460g de PMMA et 560g de PVC sont versés dans des béchers contenant respectivement 12 ml et 18ml de solvant. Une fois les solutions prêtes, nous mélangeons les deux solutions dans un bécher et on laisse agiter pendant 24heures à l'aide d'un agitateur à barreau magnétique. La solution obtenue est alors versée dans une boite à pétrie de 10cm de diamètre. Nous laissons alors sécher à l'air libre et à température ambiante pendant 48heures. Le film ainsi obtenu est alors placé dans une étuve sous vide à 50°C pendant une durée de 4 à 5 heures, et ce, dans le but d'éliminer toute trace de solvant et d'humidité.

2.2. Caractérisation des mélanges PMMA/PVC

En suivant le protocole de travail décrit au chapitre 2, nous avons procédé à la caractérisation de nos échantillons en utilisant les techniques expérimentales décrites dans le même chapitre.

2.2.1. Etude de la morphologie des films obtenus

Nous avons utilisé le microscope optique à polarisation (MOP) pour suivre l'évolution de la structure et l'état de surface des mélanges PMMA/PVC, que nous avons-nous-mêmes élaborés. Rappelons seulement que ces micrographies n'ont pas été prises dans le but d'établir la miscibilité de nos mélanges :cette dernière pourrait être étudiée par l'utilisation du microscope électronique à balayage (MEB).

L'observation des films ont permis d'avoir les images illustrées sur la figure III.12 qui montre clairement qu'à des taux élevés de PMMA (PVC minoritaire), les mélanges présentent une morphologie dispersée (morphologie nodulaire) où la phase PVC est dispersée sous forme

de nodules (domaines sphériques) de larges dimensions dans la phase PMMA (matrice). Cette morphologie est très classique pour ce type de mélange de polymères.

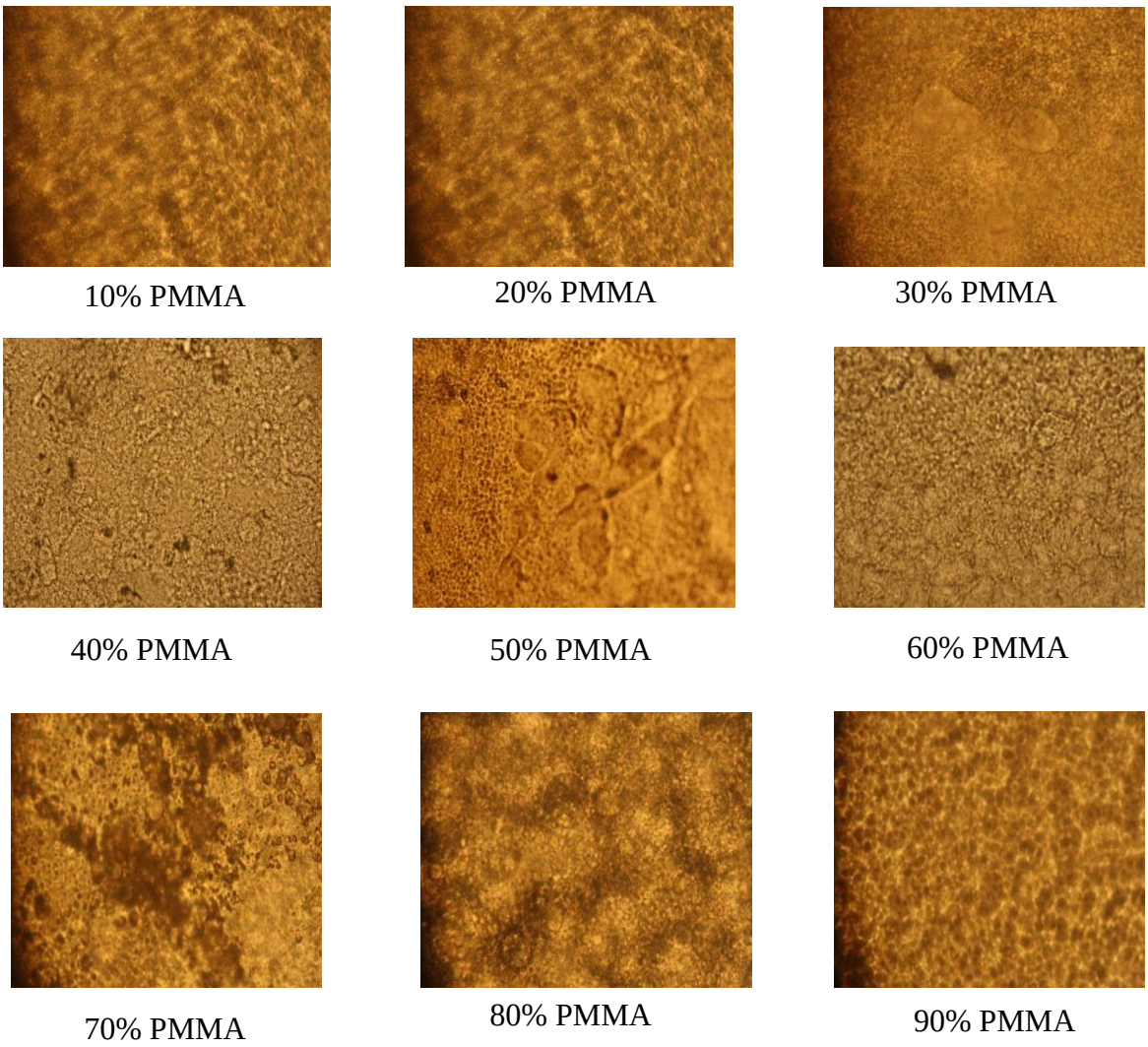


Figure III. 12. Images prises par microscope optique à polarisation des mélanges PMMA/PVC

2.2.2. Caractérisation par la Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourrier

Les mesures FTIR en mode ATR ont été effectuées en vue d'étudier la miscibilité de nos mélanges et ce, en décelant les éventuelles interactions entre les groupements moléculaires qui la favoriseraient. Les spectres enregistrés dans le domaine spectral (500-4000) cm^{-1} sont illustrés sur le graphe de la figure III.13. Il est à remarquer l'apparition dans le cas de certains mélanges d'un pic large relatif au groupement OH qui traduit à notre avis des traces d'humidité.

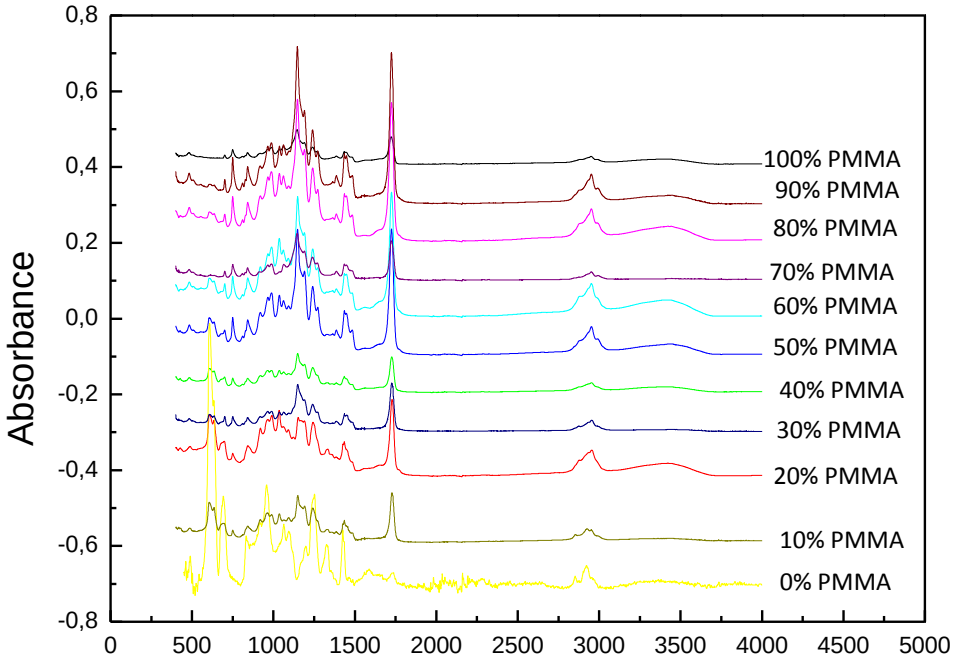


Figure III.13 Spectres d'absorption dans le domaine Infra Rouge.

Ces spectres font apparaître clairement, un déplacement, du pic apparaissant à 1724 cm $^{-1}$, relatif à la liaison C = O du groupement carbonyle ester du PMMA. Dans le but d'expliquer ce déplacement, nous avons isolé ce pic ; les spectres qui lui sont relatifs sont enregistrés dans le domaine 1660 cm^{-1}à 1790 cm^{-1} et sont représentés sur la figure III.14.

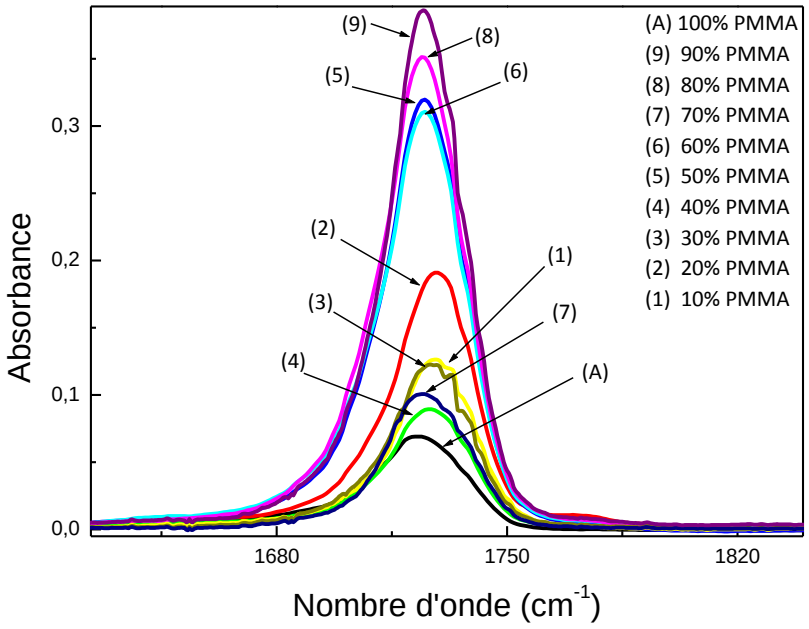


Figure III. 14. Spectres d'absorption FTIR-ATR dans le domaine (1660-1790) cm^{-1}

Il ressort de la figure III.14, un déplacement, de 1 à 4 cm^{-1}, des positions des sommets des bandes d'absorption relatifs aux mélanges ayant des teneurs en PMMA comprises entre 10% et 60% (voir figure III.15).

Ce déplacement témoigne de l'existence d'une interaction, entre le PVC et le PMMA, essentiellement due à la présence d'une liaison hydrogène comme cela a été mis en évidence dans la littérature par plusieurs auteurs [AOU06, AOU11, BED92, BEL93].

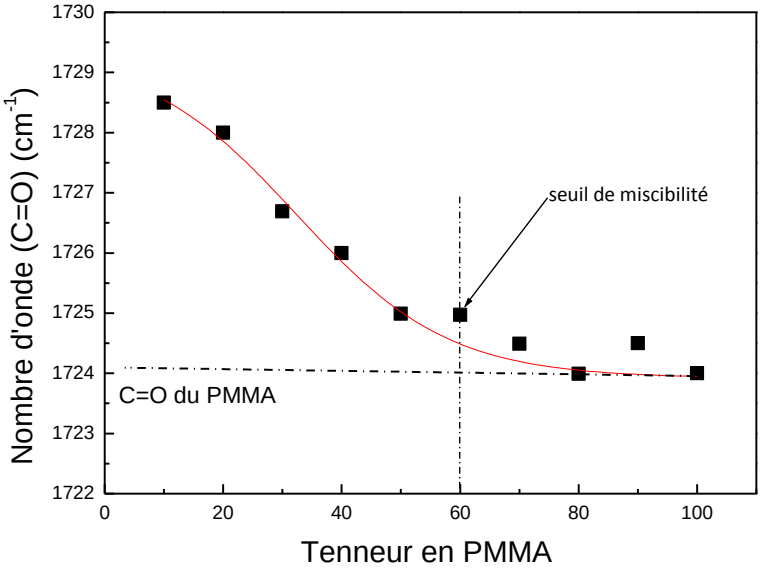


Figure III.15. Evolution de la longueur d'onde caractéristique du pic relatif à la liaison C= O du groupement ester du PMMA.

Cette interaction est classée comme une interaction de type de Lewis acide- base (rappelée en annexe 2), considérant le carbonyle du groupe de PMMA comme donneur d'électrons (accepteur typique de protons) et l'hydrogène du groupe (CHCl) du PVC comme un accepteur d'électrons.

Une modélisation de cette interaction peut être faite comme suit (voir figure III.16) :

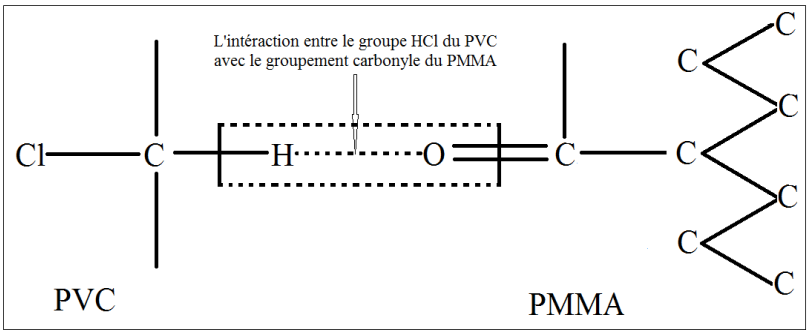


Figure III.16. Schéma montrant l'interaction entre le PMMA et le PVC

Le déplacement de la fréquence caractéristique du groupe C=O, est donc le résultat de la formation de la liaison hydrogène ; ce résultat vient s'ajouter à ceux donnés dans la littérature. [AOU06, AOU11]. et confirme bien la miscibilité des mélanges PMMA/PVC pour des teneurs en PMMA inférieures à 60%.

2.2.3. Caractérisation calorimétrique par Analyse Enthalpique Différentielle (AED)

Afin de caractériser thermiquement nos mélanges par AED, la masse de l'échantillon a été choisie de sorte à avoir la meilleure résolution possible du thermogramme dont l'enregistrement a nécessité le même protocole expérimental utilisé dans la partie 1 :

La figure III.17. illustre les thermogrammes enregistrés lors du 3ème scan dans le domaine de température compris 30°C et 130°C.

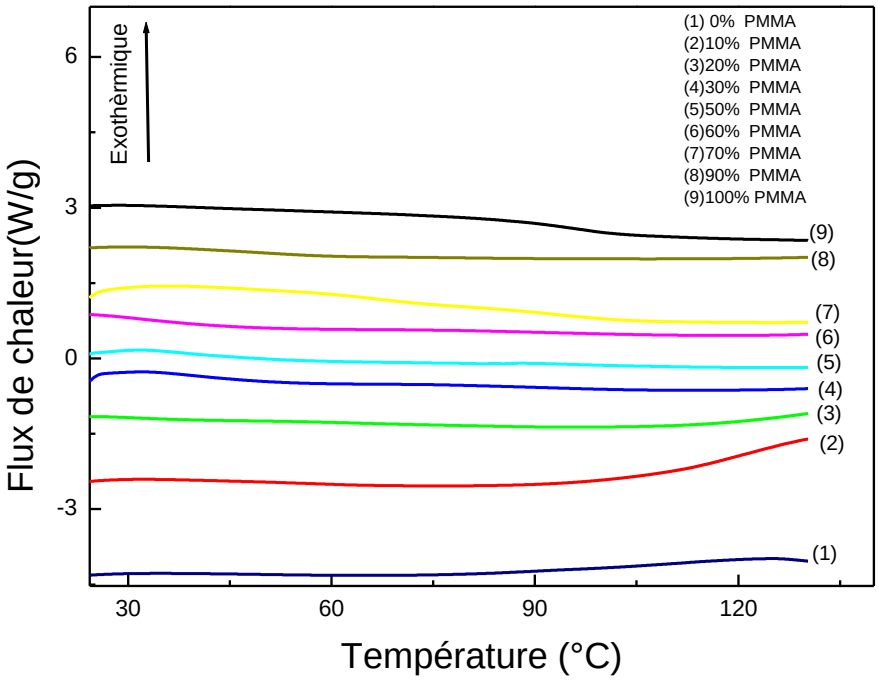


Figure III.17. Thermogrammes d'AED relatifs aux mélanges PMMA/PVC

Nous remarquons sur ces thermogrammes, que les sauts endothermiques de la chaleur spécifique ne sont pas très visibles sur la figure III. 17. Ceci est du à la dispersion des valeurs du saut enthalpique. Nous avons alors jugé utile de représenter le thermogrmme individuel de chaque mélange (voir annexe II), tel qu'il a été donné par le logiciel de l'appareil, sur lequel les valeurs de la température de transition vitreuse et les sauts de la capacité calorifique à T_g apparaissent clairement.

Sachant que sur un themogramme d'AED, le saut endothermique de la capacité calorifique lors de la transition vitreuse est généralement de forme sigmoidale, la température de cette transition que l'on notera T_g est souvent définie comme le point d'inflexion de la sigmoïde. Sa valeur peut être estimée directement sur le thermogramme par le logiciel de l'appareil(capacité calorifique en fonction de la température). La valeur trouvée est généralement égale à la température à laquelle la dérivée seconde du flux de chaleur s'annule avec un changement de signe.

Les valeurs de T_g trouvées et confinées dans le tableau III.8, confirment la miscibilité partielle des mélanges PMMA /PVC. En effet, l'unicité de T_g pour les mélanges dont la teneur est inférieure à 60% confirme donc leur miscibilité et la présence de deux T_g pour les autres mélanges vérifie la non miscibilité.

Tableau III.7.Caractéristiques thermiques de nos mélanges

Teneur en PMMA(%)	**T_g expérimentale (°C)**		**T_g théorique (°C)**	**ΔC_p(J/g. K)**
0	51.28		--	0.00067
10	61.1		55.58	0.00217
20	64.15		60	0.00204
30	91.73		64.5	0.00202
40	--		69.21	--
60	90.31		78.94	0.002
70	68.16	50.48	--	--
90	93.18	77.53	--	--
100	100.16		--	0.00361

Les valeurs de T_g calculées par la loi empirique (I.1) dans le cas des mélanges miscibles sont en assez bon accord avec les valeurs expérimentales. Cet accord apparait bien sur le graphe de la figure III.18. qui montre l'évolution de T_g en fonction de la teneur en PMMA. Néanmoins, il faut noter la singularité observée au point relatif à la teneur en PMMA de 30%. A notre avis, cette singularité pourrait être due à une mauvaise manipulation et non pas à un phénomène physique.

Par ailleurs, nous avons aussi estimé la capacité calorifique à T_g ; les valeurs trouvées sont regroupées dans le tableau. III,7 et leur évolution en fonction de la teneur en PMMA est illustrée sur le graphe de figure III.19.

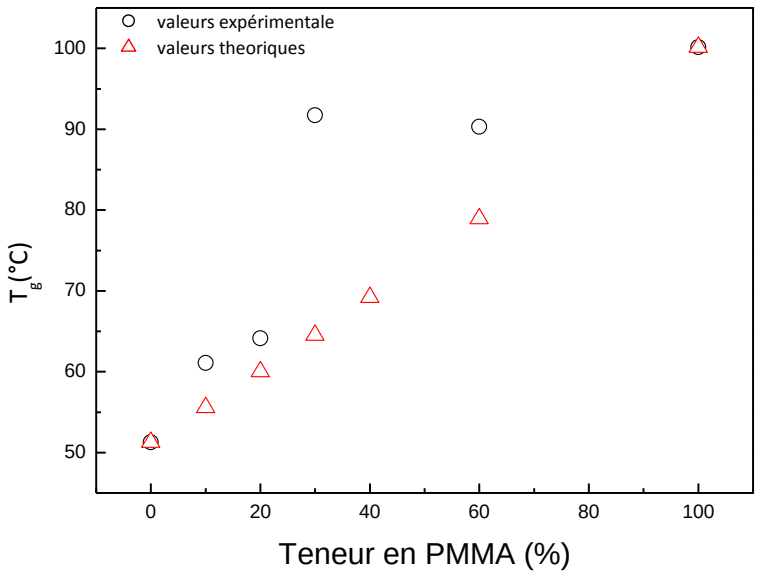


Figure III.18. Evolution de T_g avec la teneur en PMMA

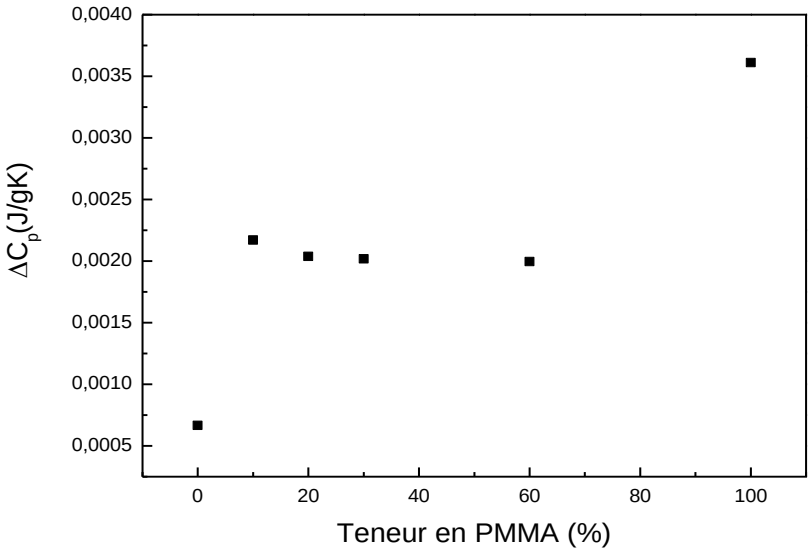


Figure III.19. Evolution de ΔC_p avec la teneur en PMMA

Ce qui est à noter, c'est que les valeurs de la capicité calorifique pour les mélanges reste pratiquement constante et évolue très peu avec la teneur en PMMA. Aussi, ces valeurs restent intermédiaires entre celles de leurs constitants de base qui sont le PVC et le PMMA. Sachant que la capacité calorifique à T_g est proportionnelle à la phase amorphe mobile d'un polymère [DOU10], on peut concluer à partir de ceci, que la phase amorphe mobile des mélanges PMMA/PVC est pratiquement constante et elle est intermédiare entre celles du PVC et du PMMA.

2.2.4. Caractérisation optique par la Spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-visible enregistrés sur les mélanges PMMA/PVC, dans la gamme des longueurs d'onde [200nm, 1000nm], nous ont permis de calculer le coefficient d'absorption α par le biais de la relation III.1. Le tracé de l'évolution de ce dernier en fonction de la longueur d'onde est illustré sur la figure III.20. Dans le domaine des longueurs d'onde comprises entre 200nm et 1000nm. Les résultats obtenus montrent une forte absorption dans le domaine [200nm, 380nm] correspondant à l-UV-, pour tous les échantillons.

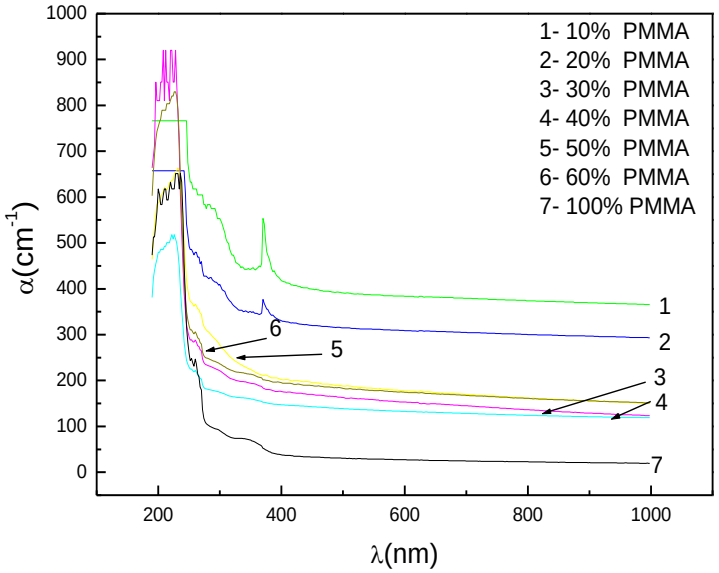


Figure III.20. Evolution du coefficient d'absorption α en fonction de la longueur d'onde.

Les évolutions du coefficient d'absorptionα dans le visible, pour les trois longueurs 400nm, 600nm et 800nm, en fonction de la teneur en PMMA est illustré par le graphe de la figure III.21.

Il ressort de la figure III.21, que pour les mélanges dont la teneur se situe entre 30% et 60% en PMMA, α n'évolue pas beaucoup dans pratiquement tout le domaine du visible. Par contre pour les teneurs en PMMA inférieures à 30%, l'absorption des mélanges est importante et diminue au fur et à mesure que le taux de PMMA augmente.

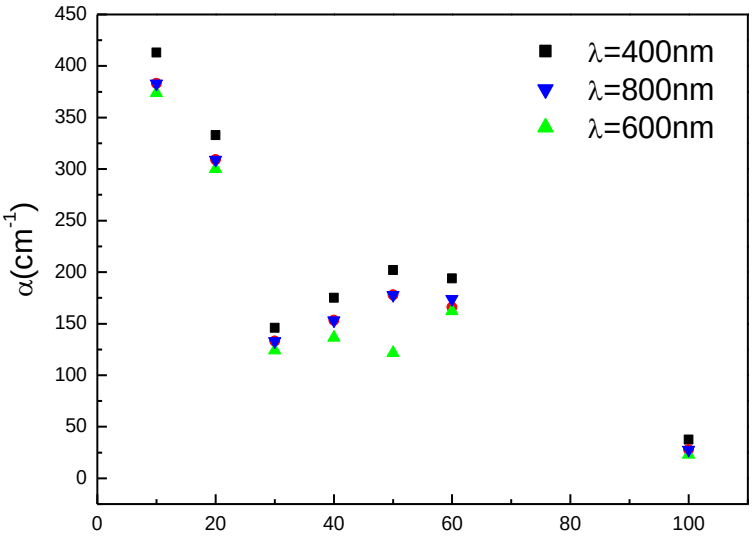


Figure III.21. Evolution du coefficient d'absorption α, dans le domaine du visible en fonction de la teneur en PMMA.

Nous avons, par la suite, procédé au calcul des gaps optiques. Pour cela, les évolutions de $(\alpha h\nu)^2$ sont tracées en fonction de hν et elles sont données sur la figure III.22.

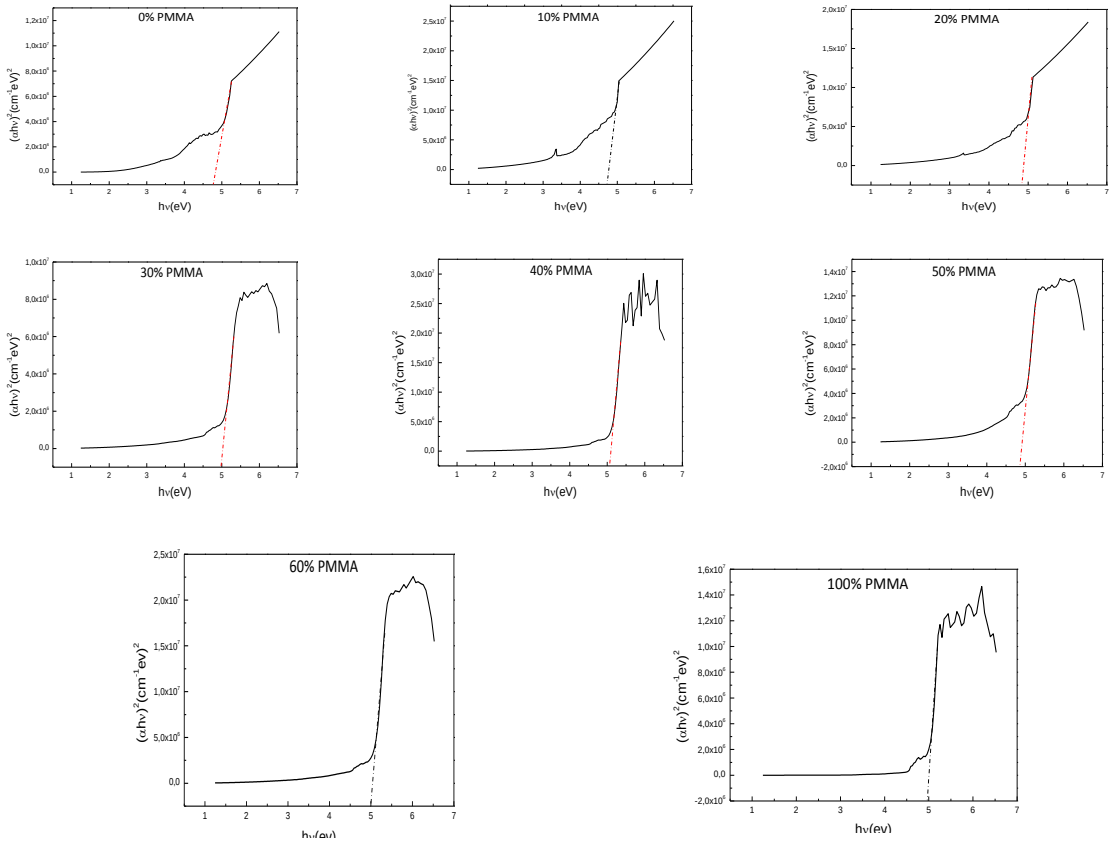


Figure III.22. Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de hν

Les valeurs des gaps trouvés et confinées dans le tableau III.8, sont de l'ordre de quelques eV ; cet ordre de grandeur est bien caractéristique des matériaux isolants. Bien que E_g ne varie pas beaucoup (domaine de variations est de 0.2eV environ), son évolution en fonction de la teneur en PMMA dans les mélanges est illustrée sur le graphe de la figure III.23.

Tableau III.8. Gaps optiques des mélanges

Teneur en PMMA(%)	E_g (eV) PMMA/PVC
0	4.85
10	4.85
20	4.91
30	5.05
40	5.11
50	5.07
60	5.1
100	5.08

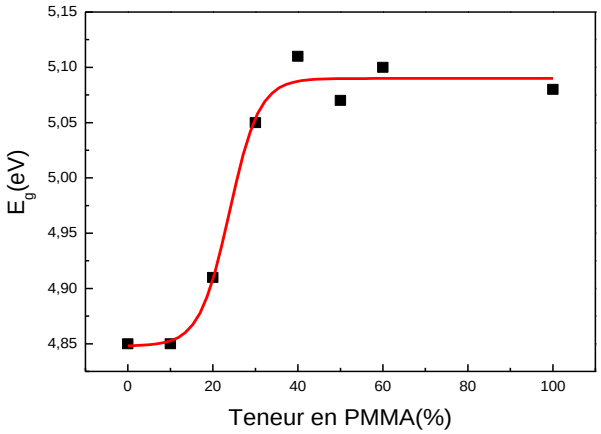


Figure III.23. Evolution du gap optique E_g en fonction de la teneur en PMMA

Nous remarquons sur la figure III.23 que l'évolution du gap optique est sigmoïdale. Pour les teneurs en PMMA inférieures à 10%, les gaps des mélanges sont égaux à celui du PVC. En revanche, pour les teneurs supérieures ou égales à 40%, le gap des mélanges est égal à celui du PMMA. Enfin, pour les teneurs restantes, c'est-à-dire, comprises entre 10 et 40%, le gap du mélange est intermédiaire entre celui du PMMA et du PVC.

Le tracé semi-logarithmique de α en fonction de hν dans l'intervalle [4.68eV, 4.78eV] permet de calculer l'énergie du désordre ΔE. Les tracés obtenus dans le cas de quelques mélanges, sont illustrés par les graphes de la figure III.24, et les valeurs de ΔE sont déduites à partir du calcul de la pente de la droite obtenue dans chaque cas. Les valeurs trouvées sont

confinées dans le tableau III.9. Quant à l'évolution de ΔE avec la teneur en PMMA, elle est illustrée sur la figure III.24.

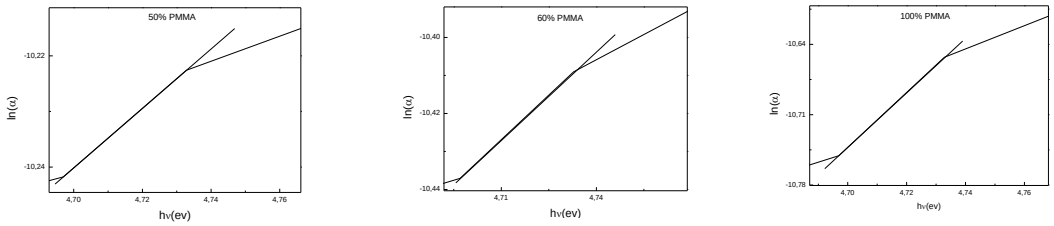


Figure III.24. Evolution de ln(α) en fonction de hν

Tableau III.9. Energie de désordre dans les mélanges PMMA/PVC

Teneur en PMMA (%)	Energie de désordre ΔE (eV)
10	1.81
20	1.52
30	1.25
40	1.66
50	1.37
60	1.30
100	0.65

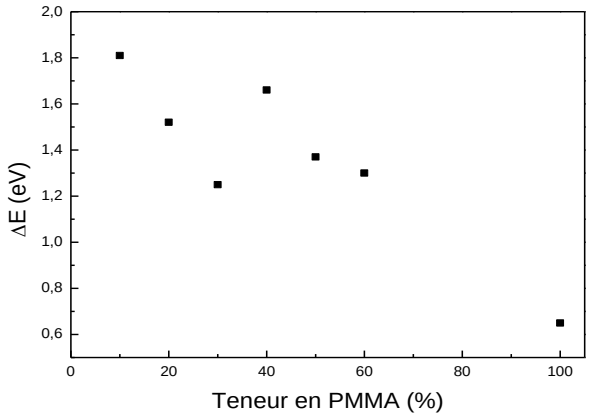


Figure III.25. Variations de ΔE en fonction de la teneur en PMMA

La figure III.25 montre que pour les teneurs en PMMA inférieures à 30% ΔE diminue. Pour les teneurs supérieures à 30% , l'énergie du désordre varie faiblement est a une valeur intermédiaire entre celle du PVC et du PMMA (la singularité du point à 40% est probablement d'ordre technique).

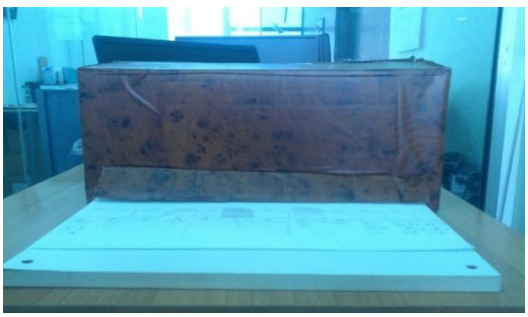
3. ETUDE DU VIEILLESSEMENT PAR UV-C

3. 1. Mode de vieillissement

Les matériaux polymères, purs ou mélanges, possèdent souvent une résistance limitée au vieillissement qu'il convient de bien identifier si l'on veut garantir leurs propriétés d'usage sur le long terme.

Cette dernière partie du chapitre résultats a pour objectif de décrire le comportement de nos échantillons sous irradiation UV-C. Une étude comparative entre les échantillons irradiés et non-irradiés a été réalisée. Pour mettre en évidence une technique de vieillissement, nous avons procédé à une méthode simple de photo vieillissement accéléré représentative de la réalité du terrain, où nos échantillons en PVC et PMMA purs, ainsi que nos mélanges ont été directement déposés et exposés à un rayonnement ultraviolet très dense, sous une lampe UV-C (λ=253 nm) fixée dans le toit d'un box de (L=25 cm, l= 15cm, h=20 cm) à une distance de 11cm des échantillons, pendant une durée de 24 h (voir figure III.26). Le débit moyen des radiations est estimé à 100mW/cm$^{2.}$

Un échantillon de 1cm^{2}est prélevé chaque 2h ou 4h, afin d'évaluer l'impact de cette exposition aux UV. Les techniques d'analyses de caractérisation et de microscopie ont été utilisées ; elles nous permettront de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.



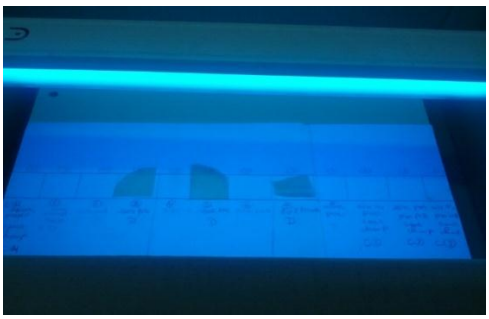
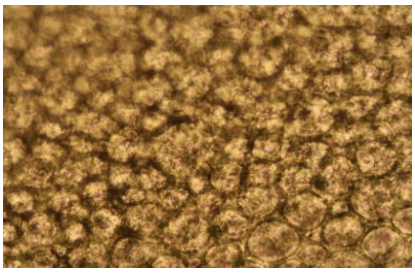


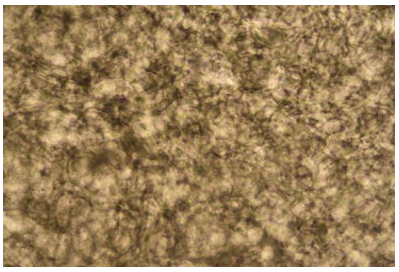
Figure III.26. Chambre de vieillissement à l'aide d'une lampe UV-C

3. 2. Caractérisation des films par le MOP

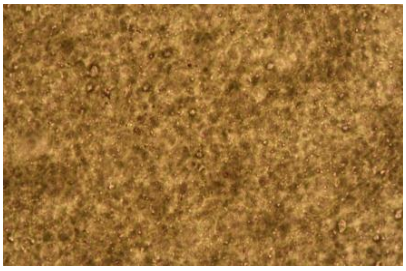
La figure III.27 donnée ci-dessous montre à titre d'exemple, les micrographies prises par le MOP sur des échantillons de 50% de teneur en PMMA, exposés pendant différentes durées de vieillissement.



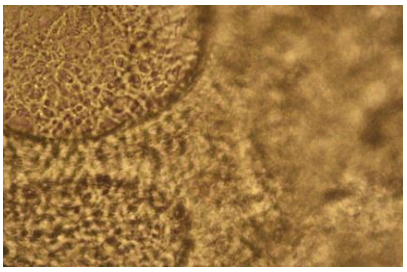
Δt_V= 6h



Δt_V= 8h

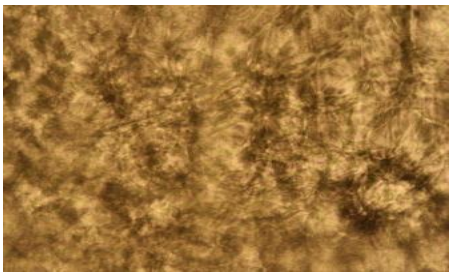


Δt_V =2Oh

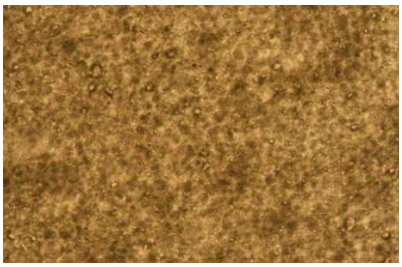


Δt_V =24h

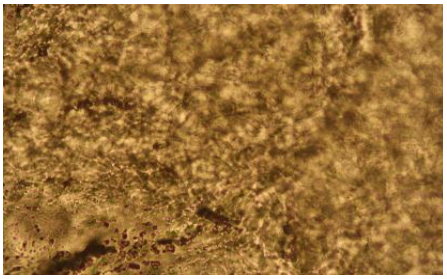
Figure III.27. Les micrographies du mélange 50% de teneur en PMMA vieilli pendant différentes durées.



40% PMMA



50% PMMA



60% PMMA

Figure III.28. Micrographies des mélanges de teneurs en PMMA de 40%, 50% et 60% vieillis pendant une durée de 20 heures.

A partir des micrographies des figures III.27 et III.28, des mélanges vieillis, nous avons constaté que sur les échantillons exposés aux UV, une surface très escarpée a été obtenue. La morphologie des différents mélanges, après irradiation aux UV, montre des défauts et des irrégularités de surface ce qui met en évidence une forte rugosité comme conséquence de l'exposition aux UV. Ce vieillissement, qui est un phénomène auto-accéléré, va provoquer des détériorations significatives des propriétés d'usage du polymère (décolorations, jaunissements, fissurations, fragilisations vis-à-vis de toute sollicitation mécanique) qui seront plus ou moins acceptables selon les applications [WHG 71].

On admet généralement que les endommagements de morphologie du PMMA et du PVC induits par la photo-oxydation sont directement liés aux réactions de scission de chaines pour le PVC et la combinaison de scission de chaines et des réticulations pour le PMMA. Par ailleurs, nous avons constaté que les endommagements sont de plus en plus sévères quand le taux du PVC dans les mélanges augmente. Cela peut être attribué à la déshydrochloration (élimination de HCl) rapide du PVC lorsqu'il est soumis aux radiations UV. Ce vieillissement est irréversible et est lié à des changements structuraux: coupure de chaîne [CLA 78].

3. 3. Caractérisation des mélanges vieillis par ATR

L'approche physico-chimique de la dégradation des polymères est basée sur l'analyse des polymères à l'état solide sous la forme de films par spectroscopie infrarouge en mode ATR qui est la plus adaptée.

La figure III.29 illustre les spectres IR, de trois échantillons vieillis enregistrés en mode ATR.

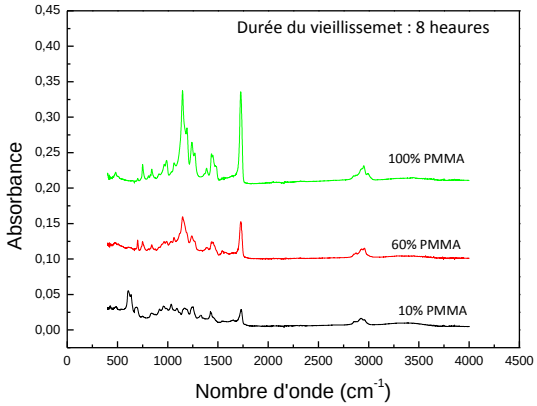


Figure III.29. Spectres ATR de mélanges vieillis pendant une durée de Δt_v=8h.

Nous représentons à titre d'exemple, sur la figure III.30, les spectres ATR du mélange avec 10% en teneur de PMMA vieilli pendant une durée de Δt_v=8h.

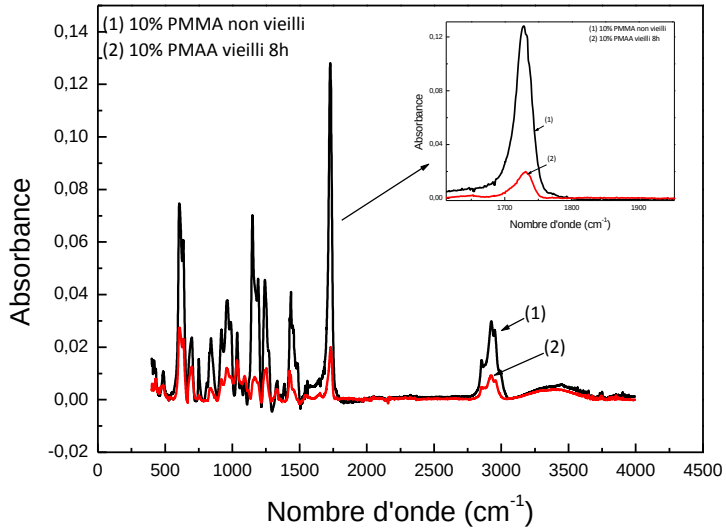


Figure III.30. Spectres ATR du mélange avec 10% en teneur de PMMA vieilli pendant une durée de Δt_v=8h.

Le suivi de la dégradation des polymères consiste généralement en l'étude des produits de dégradation et des modifications dans la structure chimique du polymère résultant du photo vieillissement ; celui-ci est facilement réalisable par la spectroscopie infrarouge. En effet, durant la photo-dégradation de nos mélanges, des modifications au niveau de l'absorption infrarouge sont observées ; ces modifications apparaissent dans :

- Un déplacement presque régulier du pic relatif au carbonyle qui confirme la présence de nouvelles interactions intermoléculaires de faibles énergies. Il représente un bon indicateur de l'avancement du photo-vieillissement. Ce déplacement est bien illustré sur la figure III.31.

- Une diminution des intensités des pics qui traduit à notre à la desydrochloration du PVC qui subit les mêmes réactions de dégradation à l'état pur.

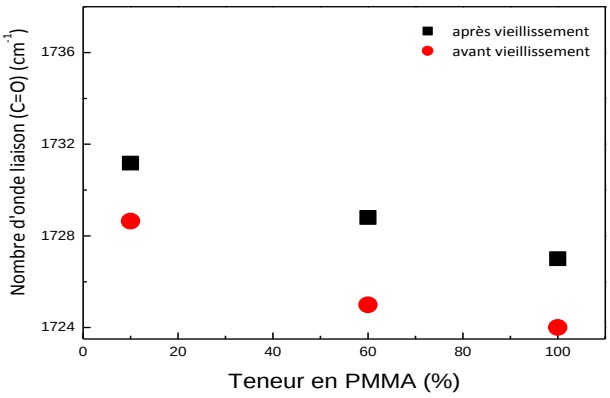


Figure III.31. Evolutions de la longueur d'onde caractéristique du pic relatif à la liaison C=0 du groupement carbonyle des mélanges vieillis pendant 8heures.

3. 3. Caractérisation des mélanges par AED

La Figure III.32 représente l'évolution de T_g, déduite à partir des thermogrammes donnés en annexe 2, en fonction de la teneur en PMMA. Comme dans la deuxième partie, afin d'éliminer l'effet de relaxation de contraintes présentes au premier passage, les valeurs de T_g représentées ici sont celles obtenues au troisième scan.

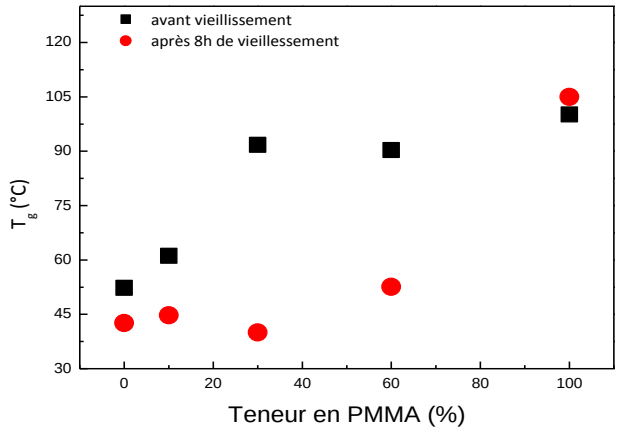


Figure III.32 Evolution de T_g en fonction de la teneur en PMMA après une durée de 8h de vieillissement.

Nous avons constaté une très nette diminution de la T_g de tous les mélanges irradiés comparativement aux températures T_g des matériaux mélanges non-irradiés. La diminution de la température de transition vitreuse est le résultat d'une augmentation de la mobilité moléculaire due à une meilleure flexibilité de la chaîne. Ceci peut s'expliquer à l'échelle

moléculaire par une scission dans les chaines latérales de nos échantillons qui est prédominante dans ce cas. Pour le PMMA, la valeur de la T_g mesurée a augmenté après le vieillissement. Cette évolution est probablement due à la réticulation des chaines [YUJ 06, SEJ 09].

3. 4. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible

La figure III.33 illustre l'évolution des coefficients d'absorption déduits à partir des enregistrements de spectres UV-visible après l'irradiation de deux échantillons contenant 50% et 60% de PMMA, pour plusieurs durées d'exposition des matériaux aux radiations UV (2Heures – 24 Heures).

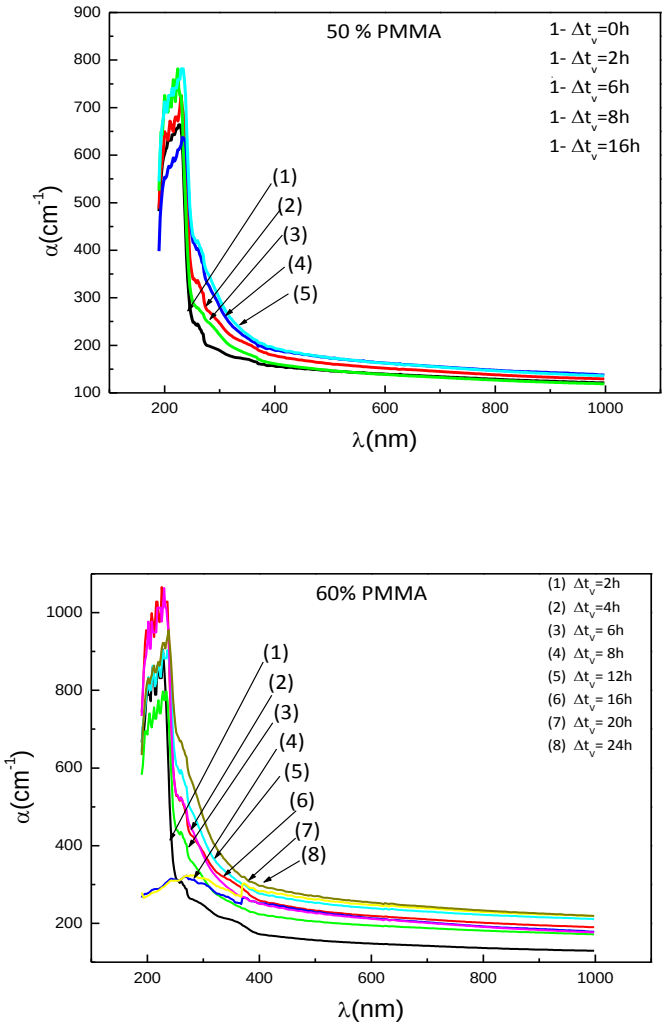


Figure III.33. Evolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde λ

Il ressort clairement de cette figure, pour les deux mélanges, une augmentation du coefficient d'absorption suivie d'un déplacement vers les grandes longueurs d'onde lorsque la durée du vieillissement augmente [WHJ 74].

Les gaps optiques ont alors été déduits et leurs évolutions sont illustrées sur la figure III.34, à partir de laquelle, on observe une diminution du gap optique avec la durée du vieillissement.

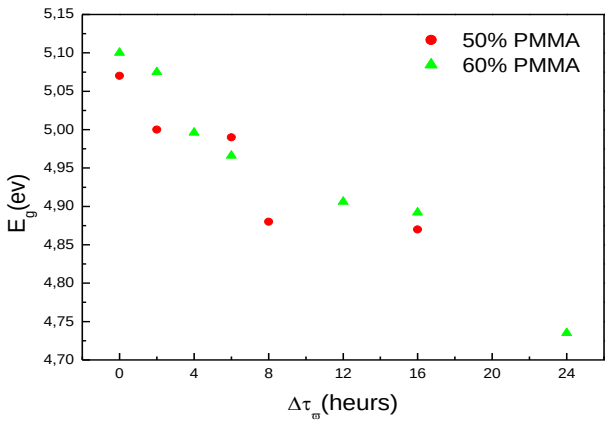


Figure III.34. Evolution du gap optique en fonction de la durée du vieillissement.

La figure III.35 montre l'évolution des coefficients d'absorption déduits à partir des enregistrements de spectres UV-visible après l'irradiation des mélanges avec différentes teneurs en PMMA pendant un durée de 16heures de vieillissement.

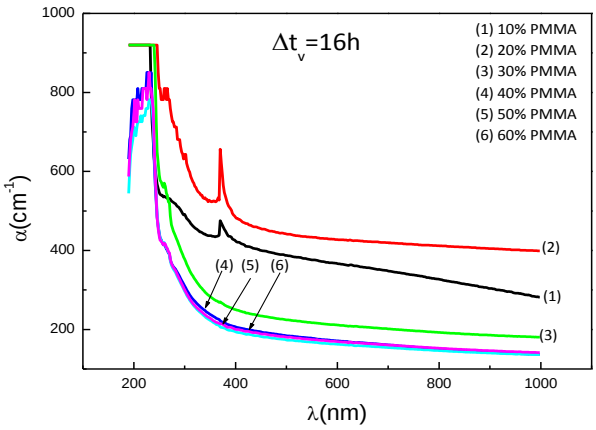


Figure III 35. . Evolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour les mélanges vieillis pendant une durée de 16h.

Pour mettre en évidence l'effet du vieillissement sur le pouvoir absorbant de nos mélanges, nous avons représenté sur la figure III.36, l'évolution de α en fonction de la teneur en PMMA pour une longueur d'onde (600nm) qui se trouve dans le domaine du visible.

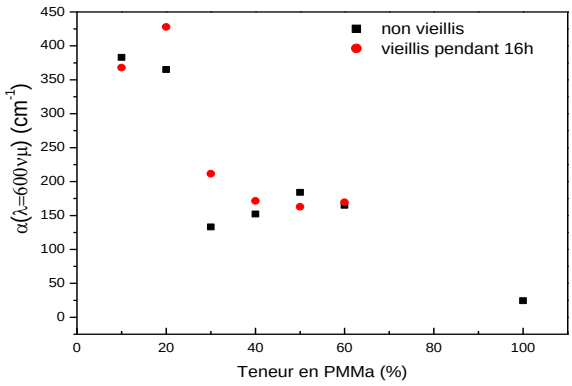


Figure III.36. Evolution de α , dans le domaine du visible en fonction de la teneur en PMMA (λ=600nm)

Il apparait clairement sur cette figure, que le pouvoir absorbant de nos mélanges dans le domaine du visible, n'est pas vraiment affecté par le vieillissement. Il faudra peut-être plus de temps d'exposition pour avoir un effet notable.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les objectifs fixés dans le cadre du présent travail se résument en trois points essentiels:

- Elaboration des mélanges à base de PVC et de PMMA à différents pourcentages (0 – 100%) de PMMA par un pas de 10%,
- Caractérisation des mélanges par différentes techniques expérimentales telles que la microscopie optique (MOP), la spectroscopie infrarouge en mode ATR, l'analyse enthalpique différentielle (AED) et la spectroscopie UV-Visible,
- Etudier quelques propriétés telles que les propriétés thermiques et optiques déterminées avant et après un vieillissement sous rayonnement UV-C pendant différentes durées d'exposition (2 à 24 heures).

L'étude de l'effet du solvant (THF) sur les produits polymériques à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de polychlorure de vinyle (PVC) nous a permis de conclure que :

- La constatation visuelle des films préparés à partir des mélanges de polymères après séchage (50°C pendant 5 heures) a montré une uniformité de surface de tous les films préparés avec une différence de transparence du PMMA jusqu'à la coloration blanc-opaque du PVC.

  - Les épaisseurs des échantillons ont augmenté, l'absorption a diminué dans les spectres ATR et a augmenté dans le cas des spectres UV-Visible à cause de l'effet du gonflement des polymères dans le solvant.

  - Une diminution dans les températures de transition vitreuse expliquée par l'effet de plastification qu'a un solvant sur un polymère.

La caractérisation des mélanges PMMA/PVC par différentes techniques expérimentales nous a permis de conclure que :

- Les mélanges binaires PMMAPVC sont miscibles pour des teneurs en PMMA inferieures ou égale à 60%. Cette miscibilité est confirmée par l'apparition d'une seule température de transition vitreuse dans les thermogrammes d'AED et par le décalage de la bande carbonyle du PMMA dans les spectres ATR.

-La miscibilité des mélanges ayant des teneurs en PMMA comprises entre 10% et 60% est due à la présence d'une liaison hydrogène entre le groupement carbonyle du PMMA et l'hydrogène du groupe (CHCl) du PVC.

L'étude spectroscopique et optique du vieillissement UV-C des produits purs et des mélanges miscibles fait l'objet de la dernière partie :

-En comparant les spectres ATR des échantillons irradiés et non-irradiés, nous avons constaté que les mêmes bandes d'absorptions apparaissent sur le spectre ATR dans les deux cas. Néanmoins, des différences quantitatives apparaissent au niveau de l'intensité des bandes d'absorption et de la position du pic relatif à la bande carbonyle du PMMA. . Notons que cette dégradation est fortement dépendante de la durée d'exposition.

- L'analyse par AED a permis de montrer une diminution des températures des transitions vitreuses après l'irradiation UV qui serait la conséquence des coupures de chaînes en accord avec un mécanisme de dégradation. Une augmentation de la T_g a été observée dans le cas du PMMA vieilli. Ainsi, ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'irradiation UV donne naissance à un phénomène de réticulation. Ces effets agissent sur les paramètres intervenant dans les propriétés physiques et optiques des mélanges.

-L'étude des propriétés optiques des mélanges après vieillissement UV par la spectroscopie UV-Visible montre une variation dans les paramètres optiques telle que le coefficient d'absorption, l'énergie du gap et l'énergie de désordre.

L'évolution de la photo-dégradation caractérisant un vieillissement photochimique prend en considération le facteur temps d'exposition. La courte durée de l'exposition de nos échantillons aux conditions artificiellement accélérés (20 heures) n'est pas très insuffisante pour évaluer le phénomène de vieillissement photochimique. Pour cela, comme perspective à ce travail, il serait intéressant d'augmenter les durée d'exposition afin d'arriver à plus de conclusions.

Comme perspectives d'avenir, il serait intéressant d'étendre l'étude de l'effet du vieillissement par UVC aux UVA et UVB et par la suite, investiguer son impact sur les propriétés mécaniques des mélanges étudiés. Les effets induits par des irradiations gamma, et à neutrons pourraient constituer une suite très intéressante à ce travail.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[ABD 12] C. Abdi, Mémoire de Magister, Contribution à l'étude des phénomènes de relaxation et de vieillissement dans les polymères, Université des Sciences et de la technologie Houari Boumediene, 2012.

[AHM 8] Z. Ahmed, N. A. Al-Awadi, Al-Sagheer, Polymer Degradation and stability,vol 10(93), 2, pp. 456, 2008.

[AHM 09] R. M. Ahmed, Hindawi, Publishing Corporation International Journal of PhotoenergyVol 1503, pp. 89, 2009.

[AOU 05] K. Aouachria , N Belhaneche-Bensamra, Polymer Degradation and stability, vol 91,pp. 504, 2006.

[AOU 11] K. Aouachria, Thèse de doctorat. Caractérisation des mélanges PVC/PMMA rigides et plastifiés et étude de leur dégradation thermique,.Université Farhat Abass, Setif, 2011.

[ASH 91] M.F.Ashby, D.R.H. Jones, « Matériaux 2-Microstructure et mise en œuvre », Dunod Paris, 1991.

[BEL93] A.Bellare, R. E.Cohen, A. S. Argon, Polym., vol. 34, pp.1393,1993.

[BOU 11] M. Bouterfa, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif, 2011.

[BOR 89] R. J. M .Borggreve, R.J. Gaymans . Polymer, vol 30 (1), pp.63, 1989.

[BRE 88] J. Brekner, H. A. Schneider, H. J. Cantav, polymer, vol 29, pp.78, 1988.

[CLA 78] Claire Bassez. Thèse doctorat, Etude de la dégradation du polychlorure de vinyle par spectroscopie Raman de résonance, Université des Science et Technologies de LILE. 1978

[COM 05] P. Combette, I. Ernoult. « Physique des polymères, tome1 : structure, fabrication, emploi », Hermann, 2000.

[CON 66] J. Connes, Journal of the Optical Society of America, 56, n° 7, pp.896, 1966.

[COU78] P.Couche, R , Karasz ,macromolécules, vol 11(1), pp.117,1978

[DER15]] A. Derri, Mémoire de Master, Contribution à l'étude des propriétés physico-thermiques des mélanges PVC/PMMA, Université des Sciences et de la technologie Houari Boumediene, 2015,

[DOU10] N.Doulache, M.W. Khemici, A. Gourari and M. Bendaoud, Inter. J. Polym. Anal. Chart., vol. 15, pp.7, 2010.
,

[DRE 07] Dreistadt, Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, 2007.

[GSE 88] C.G'Sell, Rev. Phys. App., vol.23, pp.1085, 1988

[HAB05] Y. Haba, M. Narkis, Polymer Advance Technology, vol 16, pp.495, 2005.

[HON 75] K. Honda, T. Ikawa, K. Abe, and E. Tsuchida, Journal of Polymer. Science.Polymer.Chemistry, vol 13, pp.1505, 1975.

[JIA 98] W. H. Jiang, S. J. Han, European Polyme Journal, vol 34 (11), pp.1579, 1998.

[KEN 98] B. Kent, J. Macromol , Sci-Chem., vol 134, pp 7, 1998.

[KHE10] M.W. Khemici, Thèse de Doctorat, Etude de l'influence de la cristallinité sur les propriétés physico thermiques des polymères, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Alger, 2010.

[LAU 09] L.M. Harwood, D. W Timothy. «Claridge spectroscopy Oxford Chemistry»Primers 43 Oxford Sciences Publication, 2009.

[LAU 15] Laurent Bergerot, Thèse doctorat. université de Grenoble. 2015

[MIH 14] N. Mihi, Mémoire de Master, Contribution à l'étude des mouvements moléculaires dans le mélange PMMA/ montmorillonite Université M'Hamed Bougurra (UMBB), Boumrdès, 2014.

[MIL 68] D.C.Miles, J.H Briston "Technologie des polymères" DUNOD, Paris, 1968.

[MIT62] Mitchell, S. Brian,"An introduction to materials engineering and science: for chemical andMaterials engineers", A JOHN WILEY & SONS, INC 1962.

[PEA 80] Pearce, E. M. Ting, E. P. and Kwei, T. K, Journal of Polymer Science. Polymer Letter Edition vol18, pp.201, 1980.

[PRU 88] R. P. Prud'homme, E. Lemieux, R. Forte, R. Jérome, P. Teyssé, Macromolécules, vol 21,pp.2148, 1988.

[RAH12] B. Rahmani, Mémoire de Magister, Etude des changements dans la morphologie cristalline du polyéthylène téréphtalate (PET) par différentes techniques expérimentales, Université des Sciences et de la technologie Houari Boumediene, 2012.

[ROU 12] S. Rouif, Techniques de l'ingénieur, am 3039, 2012.

[SEJ 09] Sophie Evea.and Juergen Mohrb . Study of the surface modification of the PMMA by UV-radiationProcedia Engineering 1 237–240. 2009.

[THO 13] S. Thomas, Y. Grohens,and P. Jyotishkumar , Characterization of Polymer Blends. Miscibility, Morphology and Interfaces, 2013.

[WHG 71] W.H.Gibb and J.R.Maccallum the photo degradation of poly (vinylechloride) films – IE. polymer journal .1231. 1235. 1971.

[WHG 74] W.H.Gibb and J.R.Maccallum. The effect of wavelength of irradiation on the Dehydrochorination reaction. E. polymer journal 529.532 1774.

[YUJ 06] Yuim.. Applied surface Science. 1283. 1292. 2006.

Annexes

Annexes

Annexe 1

Liaison chimique

En chimie, une liaison chimique est un phénomène physique qui lie les atomes entre eux en échangeant ou en partageant un ou plusieurs électrons. Les liaisons liant les atomes s'effectuent à partir des électrons de la dernière couche, ce sont les électrons de valence. L'abaissement de l'énergie d'un ensemble d'atomes dû à la liaison chimique est appelé **énergie de liaison**. Les principaux types de liaisons chimiques (classées par ordre d'énergie décroissant) sont:

- liaison ionique,
- liaison covalente,

Notons que La liaison covalente est à la base de la notion de polymère :

- c'est une liaison forte avec une énergie de liaison de 100 à 450kJ/mole (348kJ/mol pour la liaison C – C).

- c'est une liaison dirigée : outre une distance de liaison entre atomes liés, il existe un angle de liaison. Par exemple, pour une chaîne carbonée, nous avons une distance de liaison de 0.154nm et un angle de liaison de 109°28'. L'angle de liaison est fixé, mais sa possible rotation est à la base de la notion de conformation.

Interaction de Lewis

Dans le modèle de Lewis, la liaison entre deux atomes est décrite par la mise en commun d'un doublet d'électrons : on l'appelle doublet liant. Les paires d'électrons non employées pour décrire les liaisons constituent les doublets non liants.

Transition vitreuse

Changement d'état d'un polymère ou d'un matériau composite polymérisé, sous l'action de la température, et entraînant des variations importantes de ses propriétés mécaniques.

La transition vitreuse est un phénomène **endothermique** qui est caractérisée par une température de transition vitreuse (T_g "glass température"). : En dessous de cette température, le polymère est dit vitreux (état solide) et présente le comportement d'un corps solide élastique. Au-dessus de T_g, il présente un comportement de solide plastique (état viscoélastique), suite à l'affaiblissement des liaisons intermoléculaires (force de Van der Waals, ...).

La transition vitreuse est réversible et s'observe essentiellement dans les polymères thermoplastiques et ce d'autant plus qu'ils sont peu cristallisés et peu réticulés. Elle s'observe également dans certains polymères thermodurcissables (par exemple résines époxydes), dont la densité de réticulation n'est pas trop élevée.

Ce changement d'état s'accompagne toujours d'une variation importante des propriétés physiques notamment des propriétés mécaniques (chute du module d'élasticité par exemple).

Gap optique :

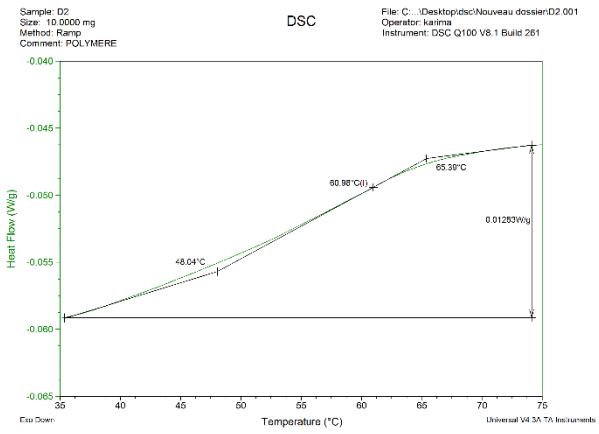
Le gap optique est l'énergie minimale pour la création des transitions inter bandes entre les états localisés (ou étendus) de la bande de valence et les états localisés (ou étendus) de la bande de conduction.

Energie de désordre ou d'Urbach :

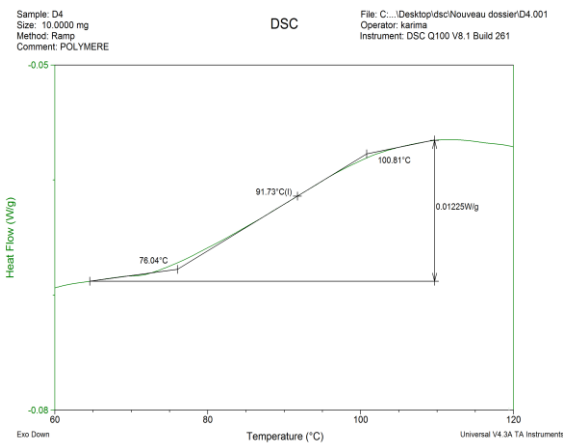
L'énergie d'Urbach (Eu) renseigne sur la densité des états d'énergie localisés dans la queue de la bande de valence et qui généralement, reflète un état de désordre du matériau.

Annexe 2

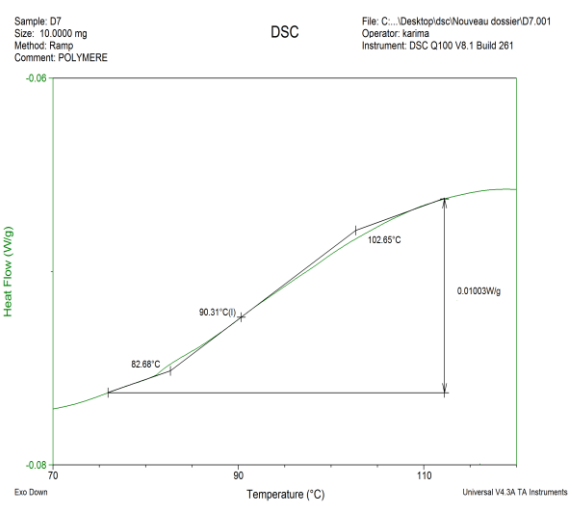
Thermogrammes d'AED tels que donnés par le logiciel de l'appareil et faisant apparaitre les T_g et ΔC_p



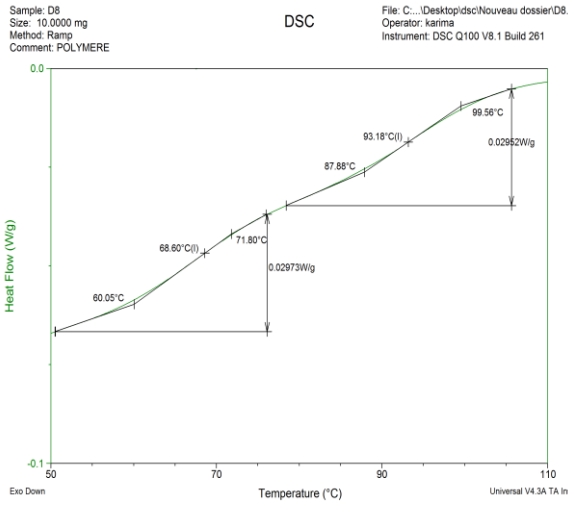
10% PMMA



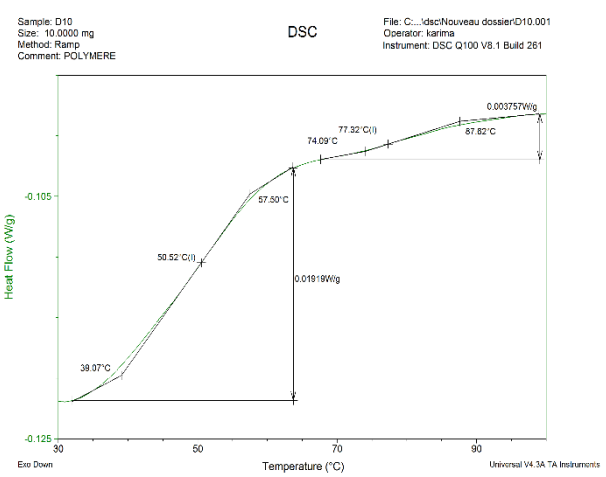
30% PMMA

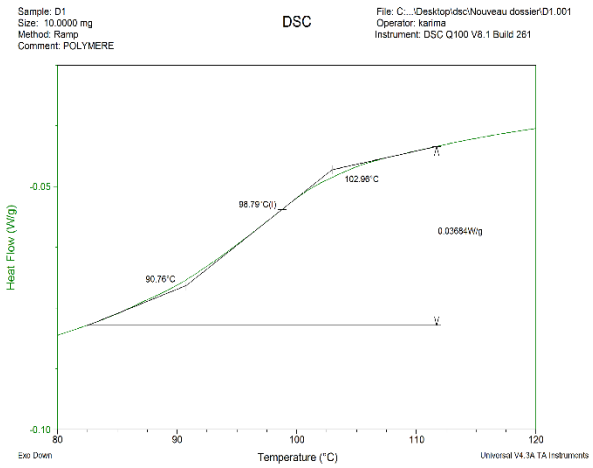


60% PMMA



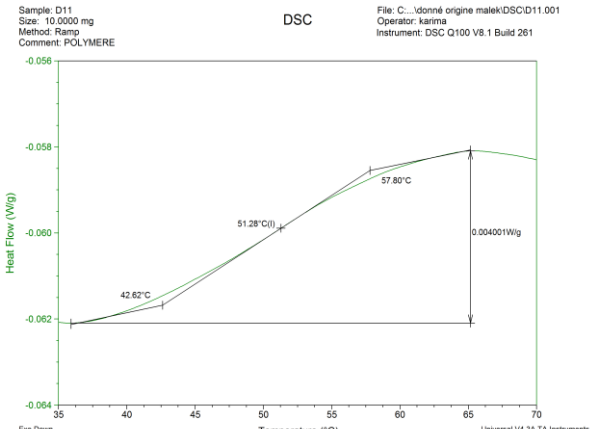
70% PMMA





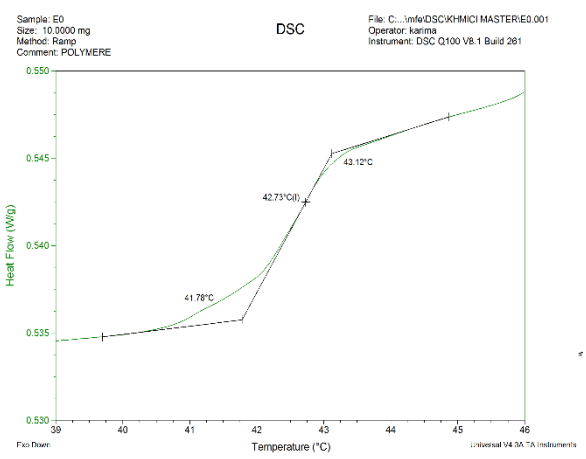
90% PMMA

100% PMMA

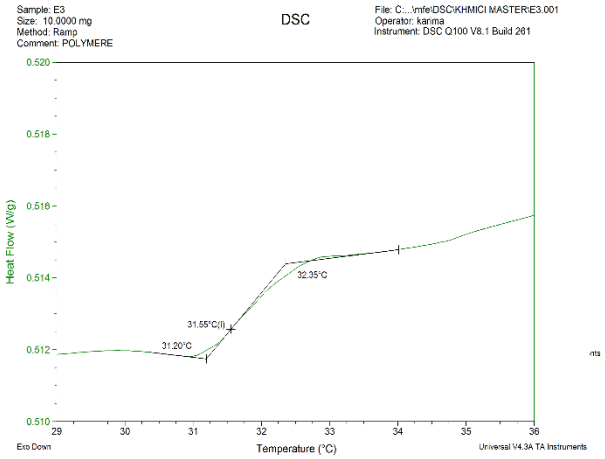


100% PVC

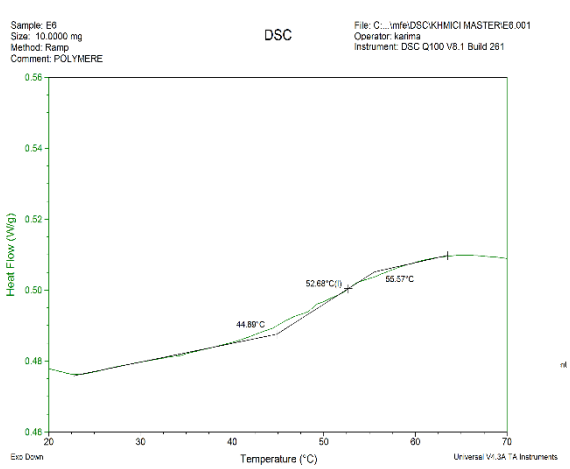
Thrmogrammes d'AED des mélanges vieillis



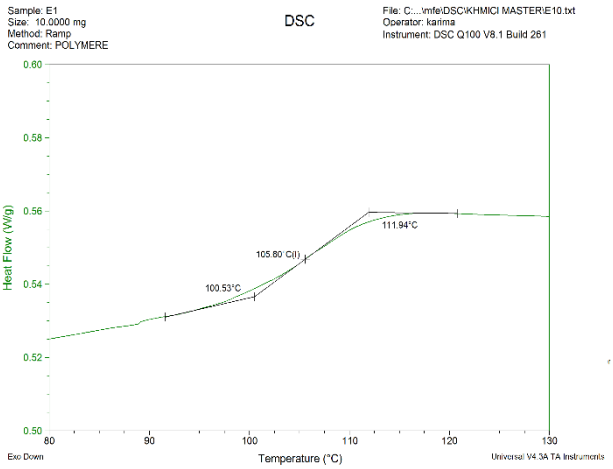
100% PVC



30% PMMA



60% PMMA



100% PMMA

Glossaire

Liste des abréviations et symboles

Abréviations

A : Absorbance

AED : Analyse Enthalpique Déférentielle

ATR : Réflexion totale atténuée

DSC : Differential Scanning Calorimetry

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MOP : Microscope Optique à Polarisation

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle

PVC : Polychlorure de vinyle

THF :Tétrahydrofuranne

UV :Ultraviolet

UV-C :Ultraviolet lointain

Endo :Endothermique

Exo :Exothermique

Symboles

h : Constante de Plank

k : Constante proportionnelle au rapport (T_{gi}/T_{gj})

K : Kelvin

T : Température

T_g : Température de transition vitreuse

W : Fraction massique des polymères

α : Coefficient d'absorption

ΔCp : Variation de la capacité calorifique

ΔE : Energie de désordre

ν : Fréquence

Listes des tableaux et des figures

Liste des figures et des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau I.1. Domaines des longueurs de L'UV-A, l'UV-B et l'UV-C.

Chapitre 1I

Tableau II.1. Quelques grandeurs caractéristiques du PVC

Tableau II.2. Caractéristiques du PVC de l'étude

Tableau II.3. Quelques grandeurs caractéristiques du PMMA

Chapitre 1II

Tableau III.1. Les masses volumiques du PMMA

Tableau III.2. Groupes caractéristiques du PMMA en infra rouge

Tableau III.3. Groupes caractéristiques du PVC en infra rouge

Tableau III.4. Valeurs des températures de transition vitreuse.

Tableau III.5. Valeurs des gaps optiques de PMMA avant et après la dissolution

Tableau III.6. Valeurs des énergies du désordre dans le PMMA

Tableau III.7. Caractéristiques thermiques de nos mélanges

Tableau III.8. Les gaps optiques des mélanges

Tableau III.9. Energie de désordre dans les mélanges PMMA/PVC

Liste des figures

Chapitre 1

Figure I.1. Différentes architectures des polymères

Figure I.2. Tacticité des polymères

Figure I.3. Polymère **a-** Thermoplastique;**b-**Thermodurcissable

Figure I.4. Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère

Figure I.5. Températures de transition vitreuse dans le cas des mélanges

Figure I.6. Spectre électromagnétique

Chapitre 1I

Figure.II.1. la formule chimique du polychlorure de vinyle (PVC)

Figure.II.2. la formule chimique du polychlorure de vinyle (PVC)

Figure II.3. Organigramme descriptif du protocole de travail

Figure II.4. Photo du Microscope optique à polarisation utilisé

Figure II.5. Principe de la réflexion multiple

Figure II.6. Dispositif de l'analyse enthalpique différentielle AED (Q100 de TA instruments**)**

Chapitre 1II

Figure III.1. Micrographies du PMMA à l'état d'origine et du film préparé
(a)- Film d'origine ; **(b)-** Film préparé

Figure III.2. Micrographies des différents films étudiés
a) Film de PMMA, à l'état d'origine
b) Film de PMMA+solvant
c) Film de PVC +solvant

Figure III.3. Spectres ATR du PMMA avant et après dissolution dans le THF

Figure III.4. Spectres ATR du PVC avant et après dissolution dans le THF

Figure III.5. Thermogramme d'AED du PMMA

Figure III.6. Thermogramme d'AED du PMMA dans le domaine de la transitionvitreuse

Figure III.7. Thermogramme d'AED du PVCdans le domaine de la transition vitreuse

Figure III.8. Evolution de l'Absorbance en fonction de la longueur d'onde

Figure III.9. Evolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde

Figure III. 10. Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de hν

Figure III 11. Variations de ln α en fonction de hν

Figure III. 12. Images prises par microscope optique à polarisation des mélanges

PMMA/PVC

Figure III.13. Spectres d'absorption dans le domaine Infra rouge.

Figure III. 14. Spectres d'absorption FTIR-ATR dans le domaine (1660-1790) cm^{-1}
Figure III.15. Evolution de la fréquence caractéristique du pic relatif à la liaison C=O du groupement ester du PMMA.

Figure III.16. Schéma montrant l'interaction entre le PMMA et le PVC

Figure III.17. Thermogrammes d'AED relatifs aux mélanges PMMA/PVC

Figure III.18. Evolution de T_g avec la teneur en PMMA

Figure III.19. Evolution de ΔC_p avec la teneur en PMMA

Figure III.20. Evolution du coefficient d'absorption α en fonction de la longueur d'onde.

Figure III. 21. Evolution du coefficient d'absorption α, dans le domaine du visible en fonction de la teneur en PMMA.

Figure III. 22. Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de hν

Figure III. 23. Evolution du gap optique Eg en fonction de la tenure en PMMA

Figure III. 24. variation de ln(α) en fonction de hν

Figure III. 25. variation de l'energie du désordre en fonction de la teneur en PMMA

Figure III. 26. Chambre de vieillissement à l'aide d'une lampe UV-C

Figure III. 27. Les micrographies du mélange 50% de teneur en PMMA vieilli pendant différentes durées.

Figure III. 28. Micrographies des mélanges de teneurs en PMMA de 40%, 50% et 60% vieillis pendant une durée de 20 heures.

Figure III. 29. Les spectres ATR pour les mélanges vieillis pendant 8 heures

Figure III. 30. Spectres ATR des mélanges à 10%PMMA (a) et 60%PMMA (b) vieillis et non vieillis.

Figure III. 31. Evolutions de la longueur d'onde en fonction des teneurs en PMMA vieillis 8heures

Figure III. 32. Evolution de T_g en fonction de la teneur en PMMA après une durée de 8h de vieillissement.

Figure III. 33. Evolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde λ

Figure III.34. Evolution du gap optique en fonction de la durée du vieillissement.

Figure III. 35. Evolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour les mélanges vieillis pendant une durée de 16h.

Figure III.36. Evolution de α, dans le domaine du visible en fonction de la teneur en PMMA (λ=600nm)