

**RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTÈRE D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

*Université Abderrahmane Mira-BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés*

MÉMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de
Master

**En : Génie des Procédés
Option : Génie des Polymères**

Thème

**Amélioration des propriétés ignifugeantes d'un
mélange Polypropylène/Ethylène Acétate de
Vinyle recyclé.**

Présenté par :

AMRIOU Lahna

Encadré par :

Dr. Nacera CHIBANI
Dr. Hassiba HAMADACHE

Devant le jury composé de :

Mr. Hocine DJIDJELLI

Professeur

Président

Mme. Chadia IHAMOUCHE

MCB

Examinatrice

Mr. Madani MAMMAS

Ingénieur

Invité

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciements

Après avoir rendu grâce à Dieu le tout puissant et le miséricordieux de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour accomplir ce modeste travail, je tiens à remercier profondément mon encadreur M^{me} N. CHIBANI pour le suivi de ce travail au fur et à mesure de son avancement.

Par la même occasion, je présente mes remerciements à M^{me} HAMMADACHE pour son orientation, sa disponibilité, sa rigueur et son sens de l'écoute et de l'échange.

Je tiens aussi à remercier Nassima, doctorante à l'université de Sétif pour son aide.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à tous mes enseignants.

Pour finir, un grand merci à toute la promotion Génie des Polymères 2019.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A ma famille, qui m'a dotée d'une éducation digne, son amour a fait de moi celle que je suis
aujourd'hui.

A ceux que tous les sentiments de gratitude, de respect et de reconnaissance ne suffisent pas
pour récompenser leurs sacrifices.

A ceux qui n'ont jamais cessé de formuler des prières à mon égard et de me soutenir pour que
je puisse atteindre mes objectifs.

A vous mes chers parents, si vous saviez combien je vous aime.

A mes chers frères et sœurs : Amel, Salima, Amar, Sonia et Zahir pour leur soutien moral et
leurs conseils précieux tout au long de mes études.

A mes chers neveux et nièces : Ines, Aris, Stéphane, Lydia et Samy qui font ma joie de vivre.

A toute la famille AMRIOU ainsi qu'à ma grand-mère Taous.

A la mémoire de mes grands-parents, que Dieu les garde dans son vaste paradis.

A mes ami (e) (s), et en particulier Salim, Kahina et Ghani.

A tous mes enseignants.

A tout ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

Liste des figures

- Figure 1** : Principaux types de morphologie des mélanges de polymères.
- Figure 2** : Evolution de la production de la matière plastique de 1950 à 2017.
- Figure 3** : L'évolution de la production de la matière plastique en Algérie de 2007 à 2015.
- Figure 4** : Demande des plasturgistes par secteur d'application en 2013.
- Figure 5** : Les différentes voies de valorisation des matières plastiques.
- Figure 6** : Les réactions après traitement thermique du polypropylène.
- Figure 7** : Le triangle du feu.
- Figure 8** : Schématisation de l'évolution de la température lors d'un incendie.
- Figure 9** : Effets des retardateurs de flamme sur un matériau polymère.
- Figure 10** : Schématisation des couches d'une MMT.
- Figure 11** : Structure multi-échelle de la montmorillonite.
- Figure 12** : Formule chimique du polypropylène.
- Figure 13** : Formule chimique de l'EVA.
- Figure 14** : Structure chimique du polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA).
- Figure 15** : Structure de la Cloisite 30B.
- Figure 16** : La structure du phosphore rouge.
- Figure 17** : Echantillon de phosphore rouge.
- Figure 18** : Principe de mesure de la thermogravimétrie.
- Figure 19** : Eprouvettes pour le test de traction.
- Figure 20** : Spectre infra-rouge du PP et des mélanges PP/EVAr, PP/EVAr/PP-g-MA.
- Figure 21** : Thermogrammes ATG du PP, PP/EVAr et PP/EVAr/PP-g-MA.
- Figure 22** : Thermogrammes DTG du PP, PP/EVAr et PP/EVAr/PP-g-MA.
- Figure 23** : Evolution de l'allongement à la rupture du PP et des mélanges PP/EVAr, PP/EVAr/PPGMA.
- Figure 24** : Evolution du module de Young pour le PP et les mélanges PP/EVAr, PP/EVAr/PPGMA.
- Figure 25** : Evolution de la contrainte à la rupture pour le PP et les mélanges PP/EVAr, PP/EVAr/PPGMA.
- Figure 26** : Spectre infra-rouge du PP et des mélanges PP/EVAr/PP-g-MA, PP/EVAr/PP-g-MA/C30B, PP/EVAr/PP-g-MA/Phr.

Figure 27 : Thermogrammes ATG des mélanges PP/EVA_r/PP-g-MA, PP/EVA_r/PP-g-MA/C30B et PP/EVA_r/PP-g-MA/Phr à 10°C/min.

Figure 28 : Thermogrammes DTG des mélanges PP/EVA_r/PP-g-MA, PP/EVA_r/PP-g-MA/C30B et PP/EVA_r/PP-g-MA/Phr à 10°C/min.

Figure 29 : Evolution de l'allongement à la rupture pour le PP et les mélanges PP/EVA_r, PP/EVA_r/PP-g-MA, PP/EVA_r/PP-g-MA/C30B, PP/EVA_r/PP-g-MA/Phr.

Figure 30 : Evolution du module de Young pour le PP et les mélanges PP/EVA_r, PP/EVA_r/PP-g-MA, PP/EVA_r/PP-g-MA/C30B, PP/EVA_r/PP-g-MA/Phr.

Figure 31 : Evolution de la contrainte à la rupture pour le PP et les mélanges PP/EVA_r, PP/EVA_r/PP-g-MA, PP/EVA_r/PP-g-MA/C30B, PP/EVA_r/PP-g-MA/Phr.

Liste des tableaux

Tableau III.1 : Propriétés physico-mécaniques et thermiques du PP500P.

Tableau III.2 : Caractéristiques de l'EVA.

Tableau III.3 : Les caractéristique de la Cloisite 30B.

Tableau III.4 : Composition des formulations des différents mélanges.

Tableau IV.1 : Bandes caractéristiques infra-rouge des fonctions chimiques du PP.

Tableau IV.2: Bandes caractéristiques infra-rouge des fonctions chimiques de l'EVA.

Tableau IV.3 : Bandes caractéristiques infra-rouge des fonctions chimiques du PP-g-MA.

Tableau IV.4 : Résultats des propriétés thermiques déterminées par ATG et DTG.

Tableau IV.5 : Résultats des propriétés thermiques déterminées par ATG et DTG pour le mélange PP/EVAr/PP-g-MA en ajoutant les ignifugeants à 10°C/min.

Tableau IV.6 : Températures caractéristiques des mélanges PP/EVAr/PP-g-MA, PP/EVAr/PP-g-MA/C30B, PP/EVAr/PP-g-MA/Phr.

Liste des abréviations

EVA : Polyacétate de vinyl.

PP : Polypropylène.

PP-g-MA: Polypropylène greffés Anhydride Maléique.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

DTG : Dérivée de la variation de la masse.

PLA : Acide polylactique.

PVA : polyvinyle acétate.

VA : vinylacetate.

SEM : Microscopie électronique à balayage.

PET-r : Polyéthylène téréphtalate recyclé.

DSC : Analyse calorimétrique différentielle à balayage

PE : Polyéthylène.

MFI : Indice de fluidité.

WP : Farine de bois.

DMA : Analyse mécanique dynamique.

RF : Retardateurs de flammes.

Tc : Température de combustion.

Td : Température de dégradation.

T_{1/2}: Température de demi-vie.

ATH : Trihydroxyde d'aluminium.

MDH : Dihydroxyde de magnésium.

IOL : Indice limite d'oxygène.

PVC : Polychlorure de vinyl.

APP : Polyphosphates d'ammonium.

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle.

I: Iode.

Br : Brome

Cl : Chlore.

F : Fluor.

MMT: Montmorillonite.

PA: Polyamide.

HNT: Nanotube d'halloysite.

C30B : Cloisite 30B.

EVA_r : Polyacétate de vinyl recyclé.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Phr : Phosphore rouge.

Table des matières

| | |
|---|----|
| Introduction générale..... | 2 |
| Références bibliographiques | 5 |
| Chapitre I : Mélange et recyclage | |
| <u>I. Les mélanges de polymères</u> | 7 |
| <u>I.1. Généralités</u> | 7 |
| <u>I.2. Définition</u> | 7 |
| <u>I.3. Types des mélanges de polymères</u> | 7 |
| <u>I.3.1. Mélange miscible</u> | 7 |
| <u>I.3.2. Mélange non miscible</u> | 7 |
| <u>I.3.3. Mélange compatible</u> | 7 |
| <u>I.4. Méthode de mélangeage</u> | 7 |
| <u>I.5. Importance des mélanges de polymères</u> | 8 |
| <u>I.6. Etapes de conception d'un mélange de polymères</u> | 8 |
| <u>I.7. Stratégie d'élaboration des mélanges polymériques</u> | 9 |
| <u>I.8. Utilisation de mélanges dans l'industrie</u> | 9 |
| <u>I.9. Compatibilité et miscibilité des mélanges</u> | 9 |
| <u>I.9.1. Compatibilisation</u> | 9 |
| <u>I.9.2. Méthode de compatibilisation</u> | 10 |
| <u>I.9.3. Morphologie des mélanges de polymères</u> | 10 |
| <u>I.10. Miscibilité des mélanges de polymères</u> | 11 |
| <u>I.10.1. Notion de miscibilité thermodynamique</u> | 11 |
| <u>I.10.2. Critères de miscibilité</u> | 12 |
| <u>II. Recyclage des polymères</u> | 13 |
| <u>II.1. Introduction</u> | 13 |
| <u>II.2. Définition</u> | 13 |
| <u>II.3. Production mondiale de la matière plastique</u> | 13 |
| <u>II.4. Recyclage de la matière plastique</u> | 15 |
| <u>II.5. Sources des déchets plastiques</u> | 15 |
| <u>II.6. Différentes méthodes de recyclage</u> | 16 |
| <u>II.6.1. Recyclage mécanique</u> :..... | 16 |
| <u>II.6.2. Recyclage chimique</u> | 17 |

| | |
|---|----|
| <u>II.6.3. Recyclage énergétique</u> | 17 |
| <u>II.7. Les avantages du recyclage</u> | 17 |
| Etat d'art..... | 18 |
| Références bibliographiques..... | 22 |
| Chapitre II : Retardateurs de flammes | |
| <u>I. Introduction</u> | 25 |
| <u>II. Dégradation des polymères</u> | 25 |
| <u>II.1 Dégradation thermique</u> | 26 |
| <u>II.2. Dégradation thermique du polypropylène</u> | 26 |
| <u>III. Combustion</u> | 27 |
| <u>III.1. Généralités</u> | 27 |
| <u>III.2. Le principe de l'ignifugation</u> | 28 |
| <u>IV. Pourquoi utiliser les retardateurs de flammes</u> | 29 |
| <u>IV.1. Définition</u> | 29 |
| <u>IV.2. Modes d'action des RF</u> | 29 |
| <u>IV.3. Différents types de retardateurs de flammes</u> | 31 |
| <u>IV.4. Test de caractérisation du comportement au feu des polymères</u> | 37 |
| <u>IV.5. Critères de sélection des retardateurs de flammes</u> | 38 |
| Références bibliographiques..... | 39 |
| Chapitre III : Matériaux et méthodes | |
| <u>I. Matériaux</u> | 42 |
| <u>I.1. Polypropylène (PP)</u> | 42 |
| <u>I.2. Ethylene Vinyle Acetate (EVA)</u> | 43 |
| <u>I.3. Polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA)</u> | 43 |
| <u>I.4. Cloisite 30B</u> | 44 |
| <u>I.5. Phosphore rouge</u> | 45 |
| <u>I.6. Préparation des mélanges</u> | 45 |
| <u>I.6.1. Dispositifs d'élaboration</u> | 46 |
| <u>II. Techniques de caractérisation</u> | 47 |
| <u>II.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)</u> | 47 |
| <u>II.2. Essais de traction</u> | 48 |
| <u>II.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</u> | 48 |

| | |
|---|----|
| Références bibliographiques..... | 49 |
| Chapitre IV : Résultats et discussion | |
| <u>Partie I : Effet du PP-g-MA sur les propriétés des mélanges à base de PP/EVAr.....</u> | 51 |
| <u>I. Analyse de la structure chimique des mélanges par spectroscopie IRTF pour le PP et les mélanges PP/EVAr, PP/EVAr/PP-g-MA.....</u> | 51 |
| <u>II. Etude de la stabilité thermique par ATG/DTG.....</u> | 53 |
| <u>III. Etude des propriétés mécaniques avec le test de traction.....</u> | 56 |
| <u>III.1. Allongement à la rupture.....</u> | 56 |
| <u>III.2. Module de Young.....</u> | 57 |
| <u>III.3. Contrainte à la rupture.....</u> | 58 |
| <u>IV. Conclusion.....</u> | 59 |
| <u>Partie II : L'effet des ignifugeants sur le mélange PP/EVAr/PP-g-MA.....</u> | 60 |
| <u>V. Analyse de la structure chimique des mélanges par spectroscopie IRTF des mélanges PP/EVAr/PP-g-MA, PP/EVAr/PP-g-MA/C30B, PP/EVAr/PP-g-MA/Phr.....</u> | 60 |
| <u>VI. Etude de la stabilité thermique par ATG/DTG.....</u> | 61 |
| <u>VII. Etude des propriétés mécaniques des mélanges contenant les ignifugeants.....</u> | 64 |
| <u>VII.1. Allongement à la rupture.....</u> | 64 |
| <u>VII.2. Module de Young.....</u> | 65 |
| <u>VII.3. Contrainte à la rupture.....</u> | 66 |
| <u>VIII. Conclusion.....</u> | 67 |
| Références bibliographiques..... | 68 |
| Conclusion générale..... | 71 |

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Aujourd'hui, les matières plastiques sont présentes dans presque tous les secteurs de l'activité humaine. Ces dernières années, elles sont devenues indispensables dans de nombreux domaines de haute technologie.

Les nombreuses techniques de transformation des matières plastiques brutes permettent d'obtenir toute une gamme de produits finis adaptés à l'usage. Ces matières sont appréciées par leur maniabilité, leur esthétique, leur façonnage aisé pour le design, leurs qualités, qui en font souvent des concurrents des matériaux traditionnels notamment l'acier et les autres métaux, grâce à leur légèreté, à l'absence de corrosion et à la tenue dans le temps. Les polymères conventionnels ne suffisent souvent pas à répondre aux exigences des utilisateurs. Afin de répondre à ces dernières, les chercheurs ont développé toute une gamme de mélanges de polymères [1,2].

Ces mélanges de polymères sont réalisés dans le but de modifier ou d'améliorer les propriétés du matériau qui sont inaccessibles par la synthèse directe d'un homopolymère ou d'un copolymère. Depuis le début des années 1980, la commercialisation des mélanges de polymères ne cesse d'augmenter et au même temps très peu de nouveaux polymères de base sont apparus. Cette augmentation repose essentiellement sur des raisons économiques, dans son principe même, la mise au point de mélanges permet souvent d'approcher le rapport performances/coût nécessaire aux applications [3].

Les mélanges de polymères sont très intéressants car leurs propriétés dépendent des polymères de base, propriétés que l'on peut donc faire varier avec la composition du mélange. Il faut toutefois préciser que la réalisation des mélanges peut s'avérer complexe car peu de polymères sont totalement miscibles. Aujourd'hui on sait que des polymères partiellement miscibles peuvent fournir d'excellentes propriétés de mélange, dues à une synergie particulière entre ces derniers.

Dans le cas des mélanges incompatibles, les interfaces des phases constituent un facteur important des propriétés du matériau. L'amélioration des propriétés du matériau fait appel à un troisième constituant appelé compatibilisant qui a pour rôle :

- Une réduction de la tension interfaciale (assure le lien entre A et B) ;
- Une meilleure dispersion durant le mélange ;
- Une stabilité de la morphologie ;

- Une amélioration de l'adhésion interfaciale.

Bien que la matière plastique ait des avantages, mais elle possède aussi des inconvénients, l'inconvénient majeur est sa résistance à la biodégradation, ce qui est une source de plusieurs tonnes de déchets. Afin de les diminuer ou les éliminer, l'une des solutions possibles est le recyclage, qui peut être mécanique ou chimique. L'autre inconvénient de ces matières plastiques est leur faible résistance au feu, ce défaut a limité leur développement dans l'industrie du bâtiment, de l'électronique et de l'ameublement car les polymères - comme tous les produits organiques - sont inflammables lorsque les quantités relatives de chaleur et d'oxygène sont favorables à la combustion. Les dangers d'incendie retiennent de plus en plus l'attention des pouvoirs publics, de ce fait l'ignifugation des matériaux macromoléculaires naturels et synthétiques est devenue une nécessité pressante. Cependant les vitesses de combustion et de propagation de la flamme peuvent être réduites par l'ajout des retardateurs de flammes [4].

Dans la présente étude intitulée « Comment améliorer les propriétés ignifugeantes d'un mélange PP/EVA recyclé », le but est de mettre en évidence un mélange polymérique composé d'un polymère pur et d'un autre recyclé qui pourrait être utilisé dans la câblerie.

Le PP présente de bonnes propriétés (légèreté, transparence, haute résistance mécanique, isolant électrique, inertie à l'agression chimique et utilisation à des températures élevées) [5] ainsi que la facilité de mise en œuvre, les copolymères éthylène acétate de vinyle sont structurés de façon aléatoire des polymères qui offrent une excellente résistance à l'ozone, la résistance aux intempéries et d'excellentes propriétés mécaniques, ce matériau est largement utilisé pour isoler le câble [6].

Le PP et l'EVA ont des structures chimiques différentes, ce qui rend le mélange immiscible. Le moyen le plus utilisé pour combler en partie ce déficit de performance est la compatibilisation qui consiste à créer des affinités chimiques entre les constituants pour améliorer l'adhésion interfaciale. Il a été rapporté que l'utilisation de PP-g-MA dans les mélanges PP/EVA peut améliorer la dispersion et l'adhérence entre les deux composants [7].

L'intérêt de ce mélange est d'améliorer les propriétés du matériau, réduire la quantité de déchet en utilisant de EVA recyclé, et aussi réduire le prix de revient.

Ce travail comporte principalement quatre chapitres :

- Le premier est consacré aux mélanges polymériques (leur stratégie d'élaboration, leur utilisation dans l'industrie, leur compatibilité) et au recyclage des polymères (données statistiques, présentation des différentes voies de valorisation, et son intérêt).

- Le deuxième chapitre comporte les types de retardateurs de flammes qui existent et l'intérêt de les ajouter à un mélange polymérique ainsi que les principaux travaux de recherche réalisés.
- Le troisième chapitre décrit la méthodologie expérimentale ainsi que les techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail. Les propriétés des différents polymères utilisés seront détaillées. Puis, les différents procédés de mélange et de mise en forme des polymères à l'état fondu employés lors de cette étude seront décrits.
- Le quatrième chapitre développe tous les résultats de la caractérisation des mélanges ainsi que leur discussion.

Enfin, une conclusion générale qui permet de résumer les résultats trouvés.

Références bibliographiques

- [1] **D.R. Paul and S. Newman**, Polymer Blends, Academic Press, New York, (1978).
- [2] **M.M. Coleman, J.F. Graf and P.C. Painter**. Macromolecules, 24, (1991), p. 5630-5638.
- [3] **Ajji et Utraki**, « Introduction to polymèrblend, chapitre 2 », polymerblendshandbook. Vol. 1, (2002), p. 12.
- [4] **P. Chaudron**, « Synthèse de monomères méthacryliques phosphores application à l'ignifugation », université de Metz, (1999).
- [5] **M. Kaci, A. Hamma, I. Pillin, Y. Grohens**, « Effect of Reprocessing Cycles on the Morphology and Properties of Poly(propylene)/Wood Flour Composites Compatibilized with EBAGMA Terpolymer », Macromolecular Materials and Engineering, 294 (2009), p. 532–540.
- [6] **F. Zouaoui**, « Etude du mélange polyacide lactique/ éthylène vinyle acétate PLA/EVA », Université de Sétif, (2015).
- [7] **A. Maciel, V. Salas, O. Manero**, « PP/EVA Blends: Mechanical properties and morphology. Effect of Compatibilizers on the Impact Behavior », Mexico, (2004).

CHAPITRE I
MELANGE ET RECYCLAGE

I. Les mélanges de polymères

I.1. Généralités

Le mélange de polymères s'est révélé être une méthode importante dans le but de développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés améliorées. L'optimisation des propriétés difficiles à obtenir avec un homopolymère ou un copolymère peut être obtenue grâce aux mélanges de polymères créant une synergie des propriétés des différents polymères mélangés.

I.2. Définition

Un mélange de polymères est constitué de l'assemblage d'au moins deux polymères ou copolymères. Ces derniers peuvent être miscibles ou immiscibles [1], [2] et ils sont de natures chimiques différentes, leur structure dépend de la composition et des conditions de transformation. Ils peuvent être classifiés suivant leur miscibilité et la méthode de préparation.

I.3. Types des mélanges de polymères

I.3.1. Mélange miscible

C'est un mélange de polymères qui se comporte comme un système monophasé à l'échelle moléculaire. La miscibilité dépend de la nature des chaînes, de leur longueur, de leur concentration ainsi que de la température de fusion de chacune.

I.3.2. Mélange non miscible

Un mélange non miscible est un mélange en phases séparées. Ces matériaux (polymères) ne sont pas réellement des mélanges, ils ne peuvent pas l'être s'ils ne sont pas miscibles. Les propriétés de ce mélange dépendent de la technique et des paramètres de transformation.

I.3.3. Mélange compatible

Il s'agit d'un groupe de mélanges de polymères mutuellement non miscibles mais compatibles, de telle sorte qu'un malaxage convenable permette de former des structures dont la taille des domaines de phases miscibles est inférieure aux domaines de phases des polymères incompatibles. Le terme compatible est essentiellement utilitaire pour qualifier les mélanges homogènes à œil nu, avec modification des propriétés interfaciales ou/et de la morphologie.

I.4. Méthode de mélangeage

La préparation des mélanges polymériques peut se faire de différentes manières telles que :

- Mélange mécanique ;

- Mélange de poudres fines ;
- Utilisation de monomère(s) comme solvant de l'autre composant du mélange puis polymérisation de tous les monomères.

I.5. Importance des mélanges de polymères

Ces derniers donnent des matériaux exhibant de bonnes propriétés (mécaniques, électriques et thermiques). En modifiant la composition des polymères combinés, les mélanges offrent l'opportunité d'obtenir une large gamme de caractéristiques et de propriétés, soit pour améliorer leur processabilité ou leur résistance au choc. Economiquement parlant, les buts des mélanges de polymères sont :

- Elargir les performances d'un polymère technique en le mélangeant avec un autre polymère moins cher ;
- Développer un nouveau matériau qui répond à des exigences précises ;
- Améliorer une propriété spécifique ;
- Ajuster la composition du mélange selon les spécifications de clients ;
- Recycler les rebuts industriels.

I.6. Etapes de conception d'un mélange de polymères

- ✓ Définir les propriétés physiques et chimiques qu'un mélange idéal doit avoir ;
- ✓ Sélectionner les polymères qui peuvent présenter ces propriétés ;
- ✓ Citer les avantages et les inconvénients des polymères sélectionnés ;
- ✓ Sélectionner les polymères qui assurent le plus la complémentarité des propriétés ;
- ✓ Déterminer la miscibilité des polymères sélectionnés et/ou les rendre compatibles ;
- ✓ Examiner l'aspect économique, si le coût est élevé, il est nécessaire de revenir à l'étape 4 et sélectionner d'autres polymères ;
- ✓ Définir la morphologie idéale qui assure la performance optimale du produit fini ;
- ✓ Sélectionner les propriétés rhéologiques des composants du mélange, leur concentration et la quantité du comptabilisant

- ✓ Déterminer la méthode de stabilisation de la morphologie ;
- ✓ Sélectionner la méthode optimale de fabrication qui assure la morphologie finale. Si cette dernière ne s'accorde pas avec l'optimum, revenir à l'étape 8[3].

I.7. Stratégie d'élaboration des mélanges polymériques

La préparation des mélanges peut se faire généralement par deux voies :

Mélange en solution : consiste en l'exploitation de la capacité des différents polymères à être solubles dans un solvant commun. La récupération de mélange se fait par évaporation du solvant, ou par précipitation dans un autre solvant.

Mélange à l'état fondu : dans ce type de mélange, la température doit être supérieure à la température de transition vitreuse et/ou à la température de fusion si l'un des constituants est cristallin.

I.8. Utilisation de mélanges dans l'industrie

A l'origine, l'objectif des mélanges était d'améliorer une propriété donnée de la matrice, le plus souvent sa résistance aux chocs. Actuellement, de nouveaux enjeux se développent, tels que la réduction des coûts, la réponse à un cahier des charges donné avec le meilleur rapport propriétés/coût, la diminution du nombre de grades à produire et des stocks ou encore l'amélioration d'une propriété (processabilité, tenue thermique, résistance mécanique ou chimique). Les mélanges de polymères peuvent également constituer une voie intéressante pour le recyclage des polymères [4].

I.9. Compatibilité et miscibilité des mélanges

I.9.1. Compatibilisation

C'est un procédé physique ou chimique, modifiant les propriétés interfaciales des mélanges polymériques non miscibles dans le but de :

- Stabiliser la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci lors de la transformation et la mise en œuvre ;
- Diminuer la tension interfaciale pour faciliter la dispersion ;
- Augmenter l'adhésion interfaciale entre phases et donc améliorer les propriétés mécaniques du mélange[5].

I.9.2. Méthode de compatibilisation

Afin d'avoir une bonne compatibilité, il faudrait être en mesure d'améliorer l'adhésion entre les phases ainsi que diminuer la taille des nodules, pour cela les stratégies de compatibilisation des mélanges de polymères sont différentes et leur choix est intimement lié à la structure des matériaux mélangés et à l'existence de l'équipement adéquat pour la réalisation du mélange désiré.

De façon générale, la compatibilisation d'un système de polymères peut se faire par deux voies essentielles :

- L'ajout d'un copolymère préformé, de nature et de structure adaptées, susceptible d'interagir avec chaque phase.
- La formation in-situ d'un copolymère par réaction chimique à l'interface entre les phases au cours de la préparation du mélange.

I.9.3. Morphologie des mélanges de polymères

La morphologie des mélanges de polymères dépend de la répartition des phases, de leurs tailles, ou encore de leurs aspects. Il faut noter que cette dernière évolue continûment en fonction des proportions du mélange [6].

Après la mise en œuvre des mélanges immiscibles à l'état fondu, trois types de morphologies peuvent être distingués :

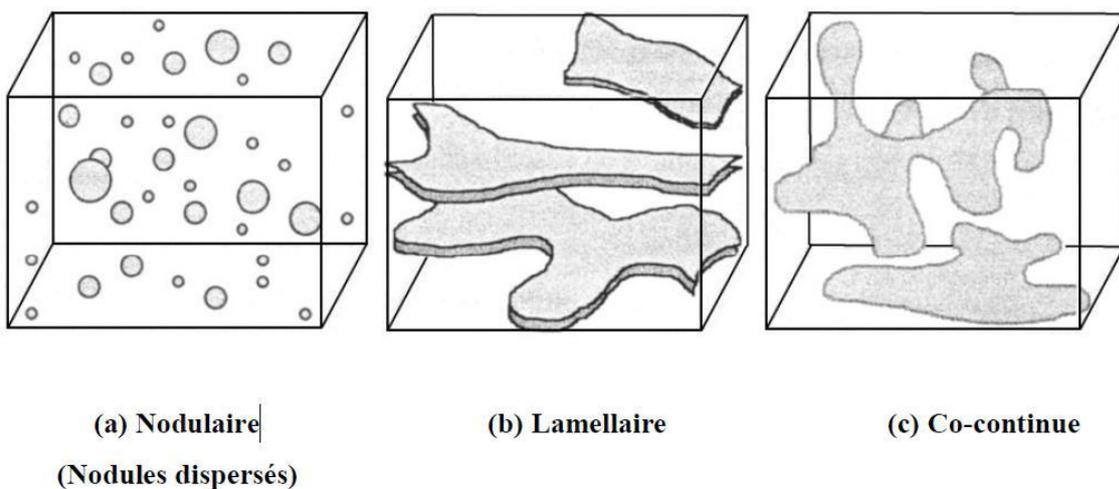


Figure 1 : Principaux types de morphologie des mélanges de polymères [6].

1. Morphologie à phases dispersées (distribution des domaines de matériaux de manière quelconque et sous formes diverses).
2. Morphologie à phases stratifiées lamellaires (les matériaux sont organisés de manière continue).
3. Morphologie à phases co-continues (les domaines de matériaux sont distribués de manière continue et s'interpénètrent).

La morphologie des systèmes non miscibles dépend de :

- ✓ Paramètres d'interaction entre le polymère A et le polymère B ;
- ✓ La technique de mélange ;
- ✓ La température de mélange ;
- ✓ Le rapport de la viscosité des phases à mélanger η_A/η_B ;
- ✓ La présence éventuelle d'agents compatibilisants.

La principale difficulté rencontrée dans la préparation des mélanges de polymères aux propriétés intéressantes, est la non-miscibilité quasi-générale des polymères de structure chimique différente. Il est donc essentiel de cerner le phénomène de démixtion.

I.10. Miscibilité des mélanges de polymères

I.10.1. Notion de miscibilité thermodynamique

Pour étudier la miscibilité, nous faisons appel généralement à la thermodynamique des mélanges qui permet de prévoir :

- ✓ Si un mélange de composition fixée peut être miscible à une température donnée selon la température et la composition des mélanges.
- ✓ Les propriétés interfaciales (adhésion) : la tension interfaciale entre les différents constituants des mélanges jouera un rôle sur la dispersion moléculaire, les morphologies des mélanges et l'adhésion entre les phases [7].

La miscibilité de deux composants est une notion thermodynamique. L'énergie libre de mélange s'écrit :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \text{ (Eq 1)}$$

Où :

ΔG_m : Energie libre de mélange.

ΔH_m : Enthalpie de mélange.

ΔS_m : Entropie de mélange

T : Température absolue.

La condition nécessaire mais non suffisante pour que les composants du mélange soient miscibles est : $\Delta G_m < 0$

L'entropie de mélange ΔS_m , est liée au nombre d'arrangements possibles des différents constituants. Celui-ci est d'autant plus faible que les composants du mélange sont de masses molaires élevées.

L'enthalpie de mélange ΔH_m , est représentative de la nature exo ou endothermique du processus de mélange.

Si les interactions entre composants du mélange sont répulsives, il faut fournir de l'énergie pour mélanger les polymères et donc, elle est positive. Par contre, elle peut être négative, si des interactions favorables entre les molécules mélangées existent.

Dans le cas des macromolécules, ΔS_m est positif, mais proche de zéro. Pour que le mélange soit miscible, il faut donc que ΔH_m soit négatif ou proche de 0.

I.10.2. Critères de miscibilité

Toute étude de la miscibilité d'un mélange de polymères va finalement permettre de classer le système considéré dans l'une des trois catégories suivantes :

- Les polymères sont non miscibles quelles que soient leurs proportions relatives et la température considérée ;
- Les polymères sont miscibles en toutes proportions sur tout le domaine de température où ils sont stables ;
- Les polymères sont partiellement miscibles, si le mélange est miscible pour certaines proportions et non miscible pour d'autres [8].

A l'heure actuelle, nous vivons dans un environnement de matière plastique puisque nous les utilisons dans tous les domaines de la vie quotidienne. Ces applications nécessitent quelques fois de faire des mélanges polymériques pour avoir des matériaux hybrides à propriétés modifiées, voir même améliorées.

Malheureusement ces matières, en général, possèdent un inconvénient majeur qui est leur résistance à la biodégradation. Pour cela, des millions de tonnes de déchets sont produits annuellement dans le monde. Afin de résoudre ce problème, le recyclage est l'une des solutions la mieux adaptée pour les diminuer ou les éliminer.

Vu que la demande d'utiliser de la matière plastique ne cesse d'augmenter et vu que les procédés de récupération répondent aux mesures prescrites pour promouvoir la réduction des déchets à la source, la tendance est d'utiliser les matériaux recyclés ou bien les incorporer dans la chaîne de fabrication de produits.

II. Recyclage des polymères

II.1. Introduction

Les matières plastiques ont un effet sur l'environnement durant leur cycle de vie comme (matière première, produit manufacturé, produit recyclé ou remanufacturé, ou déchet) [9]. Des mesures réglementaires ont été prises afin d'encourager ou d'imposer le recyclage en vue de conserver les ressources naturelles.

II.2. Définition

Le recyclage est le fait de réintroduire un déchet dans un circuit de production d'énergie, d'une nouvelle matière, d'un nouvel objet, mais également, de toute opération visant la réutilisation d'un produit fini considéré comme un déchet, dans une application pouvant être différente de celle d'origine [10].

II.3. Production mondiale de la matière plastique

La production mondiale de la matière plastique augmente chaque année avec une croissance annuelle moyenne de plus de 8.5 millions de tonnes pour d'atteindre près de 348 millions de tonnes en 2017 et cela depuis 1950. Voir la figure 2 [11] :

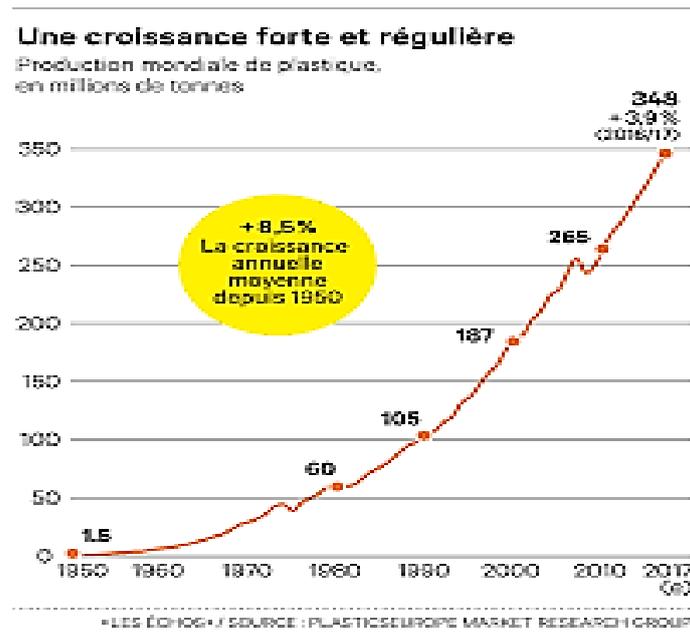


Figure 2 : Evolution de la production de la matière plastique de 1950 à 2017.

Depuis 2007, la production de la matière plastique en Algérie est en augmentation jusqu'à atteindre 817 kilotonnes en 2015, voir la figure 3 [12] :

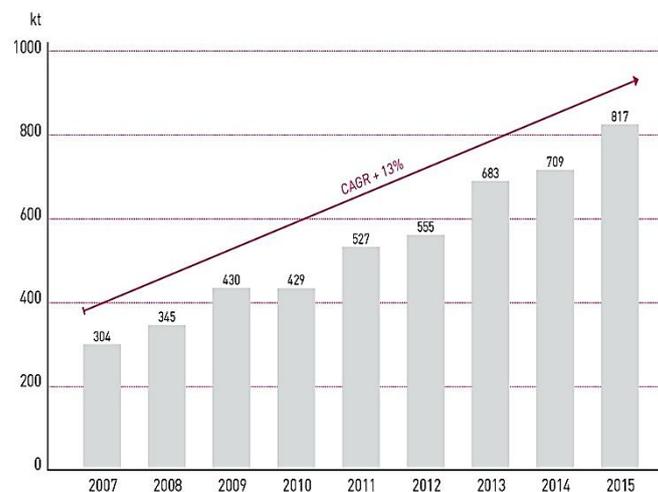


Figure 3 : L'évolution de la production de la matière plastique en Algérie de 2007 à 2015.

La demande des plasturgistes a augmenté pour atteindre 46.3 millions en 2013. La part relative des divers secteurs utilisateurs est restée plutôt stable par rapport aux années précédentes, l'emballage reste en tête avec 39.6 % de la demande totale, suivi du bâtiment (20.3%),

l'automobile (8.5%), les équipements électriques et électroniques (5.6%) et l'agriculture (4.3%).

Les autres secteurs sont notamment : sports et loisirs, santé, sécurité, la construction mécanique, les appareils ménagers et l'ameublement. Voir la figure 4 [11] :

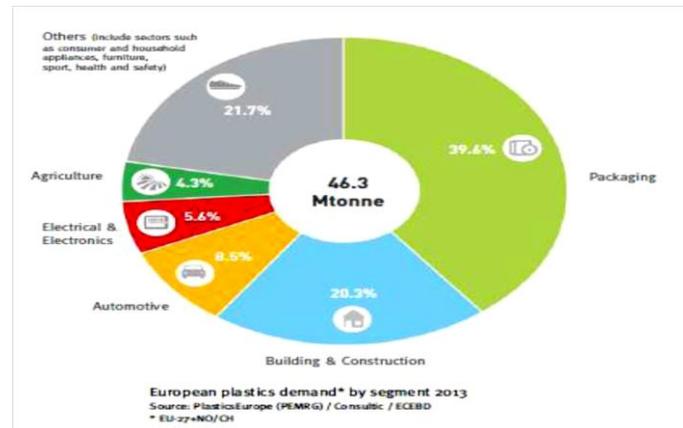


Figure 4 : Demande des plasturgistes par secteur d'application en 2013.

II.4. Recyclage de la matière plastique

Bien que certains matériaux que nous utilisons depuis de longues années soient recyclés, les matières plastiques n'ont été commercialisées en grandes quantités que depuis la deuxième guerre mondiale.

L'intérêt porté au recyclage des matières plastiques est lié à :

- La diminution des ressources mondiales en matières premières ;
- L'augmentation de leur prix lié à la flambée des prix du pétrole d'une part et à la législation concernant la protection de l'environnement d'autre part.

II.5. Sources des déchets plastiques

Il existe deux principales sources de déchets plastiques :

- Déchets de fabrication : c'est-à-dire de matière qui n'a pas été utilisée lors de la transformation ou qui est récupérée immédiatement après la mise en œuvre, ce sont des purges d'extrudeuses ou de presses d'injection, des objets impropres à leur usage à cause de défauts ;

- Déchets de post consommation : principalement collectés dans les ordures ménagères et industrielles non plasturgistes. Ces matériaux sont généralement pollués, mélangés et incompatibles entre eux. Ce qui rend difficile leur simple mélange ou compactage pour en faire de nouveaux produits.

II.6. Différentes méthodes de recyclage

Les méthodes de recyclage ou de valorisation des déchets plastiques sont :

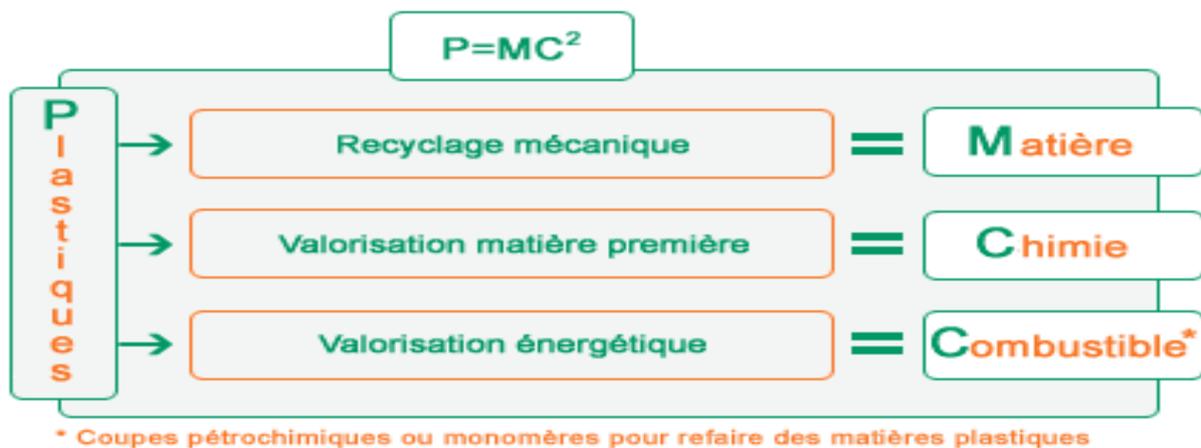


Figure 5 : Les différentes voies de valorisation des matières plastiques [13].

II.6.1. Recyclage mécanique :

Le recyclage mécanique a pour but d'utiliser les matières plastiques usagées dans la production d'un nouvel objet.

Le processus consiste à identifier les différentes sources de déchets du plastique à recycler, à les collecter, les trier, les broyer puis à les régénérer. La séparation est nécessaire à l'obtention de lots de matière purifiés. Le plastique peut être ensuite transformé en produits finis [14].

Dans ce mode de valorisation, il n'y a pas de destruction majeure de la structure chimique du polymère, tout au plus quelques modifications de ses propriétés physiques. L'inconvénient majeur du recyclage mécanique est la présence d'eau et de contaminants dans le matériau pendant la mise en œuvre, qui engendrent ou catalysent les réactions de dégradation responsable de la diminution de masse molaire de la résine recyclée.

II.6.2. Recyclage chimique

Consiste en la décomposition chimique vers les éléments basiques tels que : monomère, oligomère, ou combustible qui seront réutilisables dans les raffineries, la pétrochimie et la chimie.

Nous distinguons quatre méthodes [15] :

- La pyrolyse : la décomposition des molécules par chauffage sous vide ;
- L'hydrogénation : traitement des molécules par hydrogène et de la chaleur ;
- La gazéification : les plastiques sont chauffés en présence d'air ou d'oxygène.

II.6.3. Recyclage énergétique

Consiste à utiliser les matières plastiques comme combustibles et à récupérer ainsi l'énergie dégagée. L'opération se déroule dans une unité d'incinération de déchets de matières plastiques.

II.7. Les avantages du recyclage

Deux avantages majeurs ont été attribués au recyclage [16] :

- La réduction de l'espace de décharge.
- Diminution des émissions des gaz des décharges et des incinérateurs.

Etat d'art

P. Ma et col [17] dans leur travail ont essayé de mélanger le PLA avec l'EVA. Ils ont choisi le pourcentage PLA/EVA (80/20) avec des teneurs différentes en vinyle acétate, puis ils ont fixé le grade EVA50 avec des différents pourcentages du PLA et EVA. La compatibilité du PLA/EVA est contrôlée avec le taux du vinyle acétate (VA) et l'éthylène dans le copolymère. Les résultats montrent que la compatibilité est améliorée avec l'augmentation de la teneur en VA. Le PLA est miscible avec le polyvinyle acétate (PVA) mais non miscible avec le PE (les segments de VA dans l'EVA ont une bonne affinité avec la matrice PLA). La résistance au choc du PLA/EVA (80/20) a augmenté quand la teneur en VA supérieure à 50% puis elle diminue. La résistance au choc augmente proportionnellement avec des taux de l'EVA supérieurs à 30%, cette résistance atteint un maximum à une teneur en VA proche de 50%. Les propriétés mécaniques du PLA/EVA (80/20) sont affectées par la teneur en VA et elle influe sur la morphologie et l'adhésion interfaciale (les propriétés interfaciales sont améliorées en augmentant la teneur en VA).

A. J. Zattera et col [18] ont fait des études sur les résidus des chaussures, et que la majorité de ces résidus se composent de l'EVA qui a un large domaine d'application spécialement dans la production des semelles. L'objectif de leur travail est de caractériser ces résidus et l'analyse du cout de production pour rendre le recyclage possible. Selon les analyses SEM, les résidus de l'EVA présentent une structure microcellulaire qui va se détruire après le broyage, la poudre EVA se compose de deux phases : une phase greffée (75%) et l'autre soluble (25%). L'ATG montre que la teneur en VA dans les résidus est de 20% et il est admis que l'EVA contient 25% de VA avant le greffage. D'après les tests mécaniques, ils ont trouvé que la structure greffée des résidus est plus rigide que celle de l'EVA vierge.

S. N. Abdulmanan et col [19] ont essayé d'améliorer les propriétés mécaniques des mélanges PLA-EVA (avec 18% en VA), ils ont montré que les propriétés mécaniques du PLA présentent une amélioration par rapport à celles du PLA pure avec l'incorporation de l'EVA, et que le module de flexion augmente avec l'augmentation du taux de l'EVA au moment où les contraintes en traction et flexion augmentent aussi avec l'augmentation de l'EVA et sa valeur optimale à 90PLA/EVA10.

Palova et al [20] ont constaté que la présence de fibres de poly (éthylène téréphtalate) recyclé (PET-r) dans la matrice de polypropylène (PP) peut être un moyen efficace pour recycler le PET, ce qui augmente de manière significative les propriétés d'impact du PP. Malgré la faible quantité de fibres de PET-r (7%) incorporée dans la matrice PP, les résultats sont intéressants, même compte tenu du manque d'affinité de PP (forces de dispersion de London) avec les fibres de PET-r (interactions dipôle-dipôle). Visant à améliorer l'affinité matrice-renforcement et augmenter la teneur en fibres PET-r dans le composite, il est proposé l'addition des compatibilisants, comme l'anhydride maléique, et l'utilisation d'une extrudeuse à double vis pour obtenir une meilleure homogénéisation de la répartition des fibres de PET-r dans la matrice.

Oyman et Tinçer [21] ont étudié les mélanges PET/PP à l'état fondu en présence de silane dans une extrudeuse monovis. Afin d'améliorer l'homogénéité des mélanges, une seconde et une troisième extrusion ont été opérées sur les mélanges. Les résultats ont montré que les silanes améliorent les propriétés mécaniques des mélanges PET/PP. Les mélanges à base de 50% de PET, traités par le ACS (agent de couplage à base de silane) à 60°C, montrent une amélioration substantielle de la résistance à la traction et du pourcentage d'allongement à la rupture en comparaison avec ceux des mélanges non traités. Ceci indique une forte interaction entre le PET et le PP en présence de silanes. L'analyse de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB) révèle un système caractérisé par des extensions fibrillaires de type tubulaire, sans aucun vide dans les mélanges traités par les silanes.

R. Tlili et al [22], ont étudié les propriétés thermophysiques de composite EVA/ fibres de wollastonites argentées. L'emploi de ce type de fibres permet d'obtenir des composites à propriétés thermophysiques améliorées tout en minimisant la quantité de métal dans le composite. Les échantillons composites ont été préparés par malaxage de granulés d'EVA contenant 18% en masse d'acétate de vinyle, avec les fibres de wollastonite argentées. Le mélange a été réalisé dans un malaxeur à 150°C pendant 10 min avec une vitesse de rotation de 35 tours/min. Les mélanges obtenus sont ensuite mis en forme par pressage à 150°C pendant 3 minutes pour obtenir des plaques de dimensions 45mm x 45mm x 4mm. Différents mélanges ont été réalisés pour des concentrations massiques en charges variant de 0 à 80%. Une étude par MEB a permis de vérifier la bonne dispersion des fibres dans la matrice polymère, quelques agglomérats sont néanmoins présents, mais en faible quantité.

Une étude par DSC a permis de vérifier que la présence des fibres ne modifiait pas la température de fusion, la température de cristallisation, ni le taux de cristallinité de la matrice. Dans les résultats ils montrent qu'il est possible d'accroître significativement les propriétés thermophysiques d'un polymère en utilisant des charges isolantes métallisées.

E. Ramirez-Vargas et al [23], ont étudié l'effet de la dégradation sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des mélanges multi-extrudés de produits à impact modifié PP/EVA. Des mélanges PP-EP / EVA ont été préparés à des concentrations de 80/20, 60/40 et 40/60% en poids. Les matériaux ont été mélangés à la main puis dans une extrudeuse à double vis à des températures allant de 180 à 220 ° C. Ils ont observé qu'à des taux de cisaillement faibles, la viscosité du PP-EP est supérieure à la viscosité du Copolymère d'EVA. Ainsi que la masse moléculaire change en fonction du nombre de cycle. Ils ont aussi constaté que l'augmentation du nombre de cycle, provoque une augmentation de l'MFI, et que lorsque la concentration en EVA augmente, le poids moléculaire diminue. En fin les mélanges EVA à haute teneur en EVA (40 et 60% en poids) ont montré une augmentation remarquable de l'allongement.

A. K. Gupta et al [24], ont étudié le durcissement au choc du polypropylène par le copolymère éthylène vinyle acétate. Le mélange binaire de PP / EVA dans la composition est de 0 à 40% en poids d'EVA ont été préparés par mélange à l'état fondu dans une extrudeuse avec une vitesse de 30 tr / min et une température tenue entre 200 et 210°C. Dans les résultats ils ont trouvé que la résistance aux chocs du mélange PP/EVA varie en fonction du taux de mélange, à mesure que la teneur en EVA du mélange augmente de 0 à 40%, ce qui implique que l'EVA produit une meilleure résistance aux chocs et en conclusion ils ont dit que l'EVA est un bon modificateur d'impact pour le PP.

D. G. Dikobe, A. S. Luyt [25], ont étudié la morphologie et les propriétés du mélange PP/EVA/ poudre de bois. Les mélanges et les composites ont été pesés selon les ratios requis (100/0/0, 0/100/0, 50/50/0, 45/45/10, 40/40/20 et 35/35/30 w PP / EVA / WP) pour un total de 38 g. Le mélange des échantillons a été effectué à une température de 180 ° C et une vitesse de mélange de 30 tours par minute pour 15 minutes. Les échantillons ont ensuite été pressés à l'état fondu 190 ° C et 100 bars pendant 3 minutes. Le mélange montre une immiscibilité due à un manque d'interaction entre PP et EVA. La microscopie SEM et FTIR montre un manque

d'homogénéité, comme l'indique la formation d'îlots dans le composite de mélange. Dans les mélanges composites, le WP a une plus grande affinité pour EVA que pour PP. Ceci influence de manière significative sur le comportement de cristallisation de l'EVA, qui a été clairement observé à la fois par les résultats de la DSC et la DMA. La présence de WP dans le mélange PP / EVA a provoqué une diminution de la température de dégradation de la première étape de dégradation, qui est une combinaison de dégradation de WP et de désacétylation EVA. Dans le même temps, la température de dégradation de la deuxième étape a augmenté, probablement en raison de la forte interaction entre WP et EVA combinés avec retard dans l'évolution des substances volatiles produits de dégradation. Le stress et la tension à rupture des composites composés a diminué avec une augmentation du contenu WP, tandis que le module augmenté.

Références bibliographiques

- [1] **M. M. Coleman, J. F. Graf, P. Painter**, « Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends ». Paris : Technomic, (1991), p. 20-46.
- [2] **S. Datta and D. J. Lohse**, « polymeric compatibilizers ». Uses and Benefits in polymer blends. New York, (1996).
- [3] **T. K. Kallel**, « étude de mélange PE/PS contribution au recyclage ». Thèse INSA de Lyon, (2003), p.14-28.
- [4] **K. Bedjaoui**, « Préparation et caractérisation du mélange PC/SAN, effet du compatibilisant sur ses propriétés », Université FERHAT ABBAS SETIF-1, (2015).
- [5] **M. Xanthos, S. Dagli**, Polymer engineering and science, 80, (2001), p. 790-797.
- [6] **M. Fontanille, Y. Gnanou**, « structure moléculaire et morphologie des polymères ». Technique de l'ingénieur, traité plastiques et composites. A3 042, (1994), p. 1-27.
- [7] **K. Boumerdassi, A. Serier, L. Timhadjelt**, Journal of nanostructured polymers and nanocomposites, 5, (2009), p. 25-29.
- [8] **J. L. Hallary, L. Monnerie**, « Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires mélange de polymères », Eds GFP, Strasbourg (France), (1986).
- [9] **M. B. Shriver, K. Beiter and K. Ishii**, « caractérisation of recycled injection molded plastic for material life. Cycle analysis », SPE ANTEC Proceeding, May, (1994).
- [10] **H. Zhang, Z. G. Wena**, « The consumption and recycling collection system of PET bottles: A case study of Beijing », China, Waste Management, (2013), p. 1–12.
- [11] Plastiqueurope MARKET RESEARCH GROUP.
- [12] EUROMAP.
- [13] **B. Swoboda**, « Amélioration du comportement au feu du polyéthylène téréphtalate et d'alliage polyéthylène téréphtalate/ polycarbonate recyclé, Université de Montpellier II- Sciences et Techniques du Languedoc, (2007).
- [14] **C. Duval**, « Matières plastiques et environnement : Recyclage, valorisation, biodégradation, écoconception », Paris : Dunod, (2004), pagination multiple.
- [15] **T. K. Kallel**, « Etude de mélange PE/ PS contribution au recyclage ». Thèse d'état de l'institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003), p.8.
- [16] U.S. Environmental protection agency, « Handbook: recycling and reuse of material found in superfund sites ». Office of research and development, Washington, (1994).
- [17] **P. Ma, D. G Hristova, J. G. P. Gossens et A.B. Spoelstra**, « Toughening of poly (lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents» European Polymer Journal, Vol 48, (2012), p.146–154.
- [18] **A. J. Zattera, O. Bianchi, M. Zeni et C. A Ferreira**, « Characterization of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) residues» Polymer Science And Technology, Vol 15, N° 1, (2005), p. 73-78.
- [19] **S. N. Abdul Manan et Z. Mohamad**, « The effect of blending ratio on mechanical properties of polylactic acid (PLA) / ethylene vinyl acetate (EVA) » Applied Mechanics And Materials, Vol 554, (2014), p. 194–198.

- [20] **P. Santos, S. Henrique Pezzin**, « Mechanical properties of polypropylene reinforced with recycled-pet fibres », *Journal of Materials Processing Technology*, 143–144 (2003), p. 517–520.
- [21] **Z.O. Oyman, T. Tinçer**, « Melt blending of poly (ethylene terephthalate) with polypropylene in the presence of silane coupling agent », *Journal of Applied Polymer Science*, 89 (2003), p. 1039-1048.
- [22] **R. Tlili, A. Boudenne, L. Ibos, V. Cecen, I. Krupa**. « Propriétés thermophysiques de composites EVA / fibres de wollastonite argentées », *European Polymer Journal*, 44 (2008), p. 3817-3826.
- [23] **E. Ramirez-Vargas, D. Navarro-Rodriguez, A.I. Blanqueto-Menchaca, B.M. Huerta-Martinez, M. Palacios-Mezta**, « Degradation effects on the rheological and mechanical properties of multi-extruded blends of impact-modified polypropylene and poly (ethylene-co-vinyl acetate), *Polymer Degradation and Stability* 86 (2004), p. 301-307.
- [24] **A. K. Gupta, B. K. Ratnam, K. R. Srinivasan**, « Impact Toughening of Polypropylene by Ethylene Vinyl Acetate Copolymer », *Centre for Materials Science and Technology, Indian Institute of Technology, New Delhi-110 016, India*.
- [25] **D. G. Dikobe, A. S. Luyt**, « Morphology and properties of polypropylene/ethylene vinyl acetate copolymer/wood powder blend composites, *EXPRESS Polymer Letters* Vol 3, N°3, (2009), p. 190–199.

CHAPITRE II

LES RETARDATEURS DE FLAMMES

I. Introduction

Depuis 1970, les matériaux traditionnellement employés (bois, métaux) sont progressivement remplacés par des matériaux polymères (plastiques). La configuration actuelle des habitations et des moyens de transport (équipements électriques et électroniques en plastique, fibres synthétiques dans les canapés et les rideaux...) est donc propice à un départ de feu facilité et à un développement rapide et violent des incendies (600°C atteints en 3 minutes). En effet, les plastiques sont plus facilement inflammables que les matériaux qu'ils remplacent, ce qui implique qu'une fois allumés, la combustion est plus rapide, donnant aux personnes moins de temps pour se mettre à l'abri [1]. La combustion de ces matériaux entraîne des décès ou des blessures graves dus aux incendies, ainsi que des dommages économiques. Cependant, malgré l'utilisation croissante des polymères, le nombre de décès liés à ces incendies diminue grâce à l'utilisation de retardateurs de flammes (RF). Les RF sont en effet en mesure de contribuer, d'une manière notable, à la réduction des risques de départ de feu et à l'amélioration de la sécurité dans les habitations et les lieux publics.

II. Dégradation des polymères

La dégradation est indissociable à la préparation, la transformation et à l'utilisation des polymères. Celle-ci intervient particulièrement au niveau de l'altération des propriétés des matériaux par modification de leur structure et la possibilité de migration de molécules de petite taille hors du polymère.

La durabilité de ces matériaux dépend de leur structure chimique et de leur application spécifique. Cela implique que le domaine d'existence durable de chaque polymère doit être défini. Un domaine où la température, les contraintes mécaniques et les agents physicochimiques comme l'oxygène et radiations jouent un rôle central et très complexe.

La dégradation d'un polymère commence toujours par une rupture de liaison quel que soit le facteur de dégradation. Pour cette rupture l'énergie nécessaire peut être d'origine thermique, lumineuse, mécanique, chimique, etc...

II.1 Dégradation thermique

La dégradation thermique a lieu quand le polymère est exposé à de hautes températures. Le taux de dégradation dépend de la stabilité thermique du polymère.

En général, une dégradation purement thermique est rare, la plus fréquente est la dégradation thermochimique.

Trois températures caractérisent la dégradation thermique :

- 1) La température plafond T_c : correspond à l'équilibre polymérisation- dépolymérisation pour les chaînes porteuses d'au moins une extrémité active.
- 2) La température de décomposition T_d : température à laquelle la vitesse de décomposition du polymère dans le vide est de $1\% \cdot \text{min}^{-1}$. A cette température, il y a formation d'extrémités actives radicalaires par scission de chaînes.
- 3) La température de demi-vie $T_{1/2}$: température à laquelle un échantillon doit être chauffé pour que la moitié en soit décomposée après 30 minutes de chauffage. Elle est donnée par la relation empirique suivante : $T_{1/2} = 1.6 E + 140$

Où E est la valeur de l'énergie de rupture (en $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) pour la scission primaire.

Le polypropylène est généralement manufacturé à l'état fondu, à une température au-dessus de sa température de fusion mais bien sûr au-dessous de la température de décomposition (380 °C) [2]. Cela n'empêche pas que quelques dégradations peuvent s'opérer via la formation de radicaux libres initiateurs de réactions en chaîne.

II.2. Dégradation thermique du polypropylène

Le polypropylène isotactique subit d'une façon prédominante une dégradation par rupture de chaîne. Cette dégradation est due à un carbone tertiaire très réactif [3,4] comme le montre la figure 3, ainsi que d'autres réactions, comme la formation de liaisons double, que le polymère peut subir [5,6].

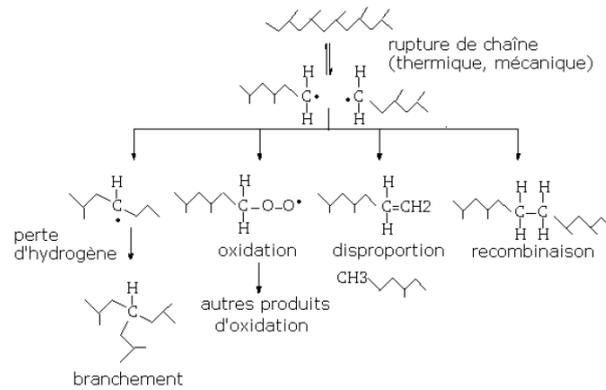


Figure 6 : Les réactions après traitement thermique du polypropylène [4].

III. Combustion

III.1. Généralités

L'apparition et la propagation d'un incendie sont conditionnées par la présence simultanée d'une source de chaleur, d'un comburant et d'un combustible schématisés par le triangle du feu (figure 7).

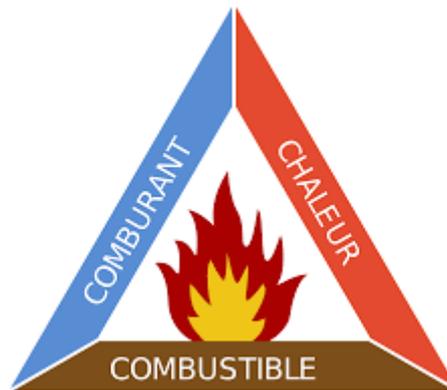


Figure 7 : Le triangle du feu [7].

Comme toutes les matières organiques, les polymères peuvent aisément servir de comburant alors que le combustible est l'oxygène de l'air.

L'initiation et l'entretien du feu ainsi obtenu nécessitent une interaction entre ces éléments (transferts de chaleur et contact entre combustible et comburant). De manière plus précise, l'initiation d'un feu passe tout d'abord par l'échauffement du matériau par une source de chaleur. Au-delà d'une température critique, les liaisons les plus faibles du polymère se brisent

et donnent lieu à des radicaux qui réagissent pour former des molécules inflammables. L'inflammation a ensuite lieu si la vitesse de libération des produits volatils atteint une valeur suffisamment élevée pour que le mélange produits gazeux-air soit inflammable. Cette étape dépend de divers paramètres tels que la concentration en oxygène, la température et la nature du polymère.

III.2. Le principe de l'ignifugation

Le déroulement d'un incendie comporte plusieurs étapes, ces dernières sont représentées dans la figure 8 :

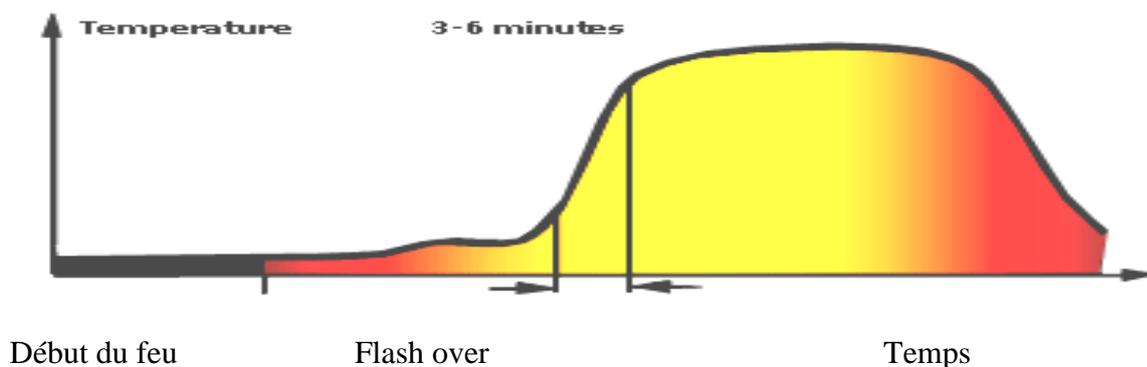


Figure 8 : Schématisation de l'évolution de la température lors d'un incendie [1].

- 1- Début d'incendie : les flammes seront localisées et la température reste relativement basse.
- 2- Embrasement généralisé (flash over) : dû à l'emballement des réactions de combustion et à la propagation du feu. Le flash over est généralement atteint pour des temps très courts (moins de 10 minutes) et engendre des températures supérieures à 1000°C, cette étape est critique car les victimes ne peuvent être sauvées.
- 3- Combustion des objets inflammables.
- 4- L'arrêt de l'incendie par manque de comburant [1].

Le principe de l'ignifugation des matières plastiques est de limiter au maximum la propagation d'un feu.

Le comportement au feu d'un polymère est caractérisé par différentes propriétés, les plus essentielles sont :

- La fusibilité : capacité du polymère à goutter lors de son inflammation ;
- L'auto extingüibilité : capacité à s'éteindre après une inflammation ;
- L'inflammabilité : temps mis par le polymère pour s'enflammer ;
- La capacité de propagation ;
- Le débit calorifique dégagé lors de la combustion.

Afin de limiter au maximum la propagation d'un incendie il faut que la fusibilité soit plus faible, l'auto extingüibilité soit la plus forte possible, l'inflammabilité soit maximale et le débit dégagé lors de la combustion soit minimal et homogène.

A ces différents critères viennent s'ajouter l'opacité et la toxicité des fumées qui peuvent jouer un rôle prépondérant dans la survie des victimes.

Afin d'améliorer les propriétés au feu des plastiques, l'ajout d'un système retardateur de flamme dans la matrice polymère est recommandé.

IV. Pourquoi utiliser les retardateurs de flammes

Les retardateurs de flammes sont utilisés afin de :

- Diminuer de manière notable les quantités de fumées et de gaz toxiques libérés lors de la combustion ;
- Eviter le départ de feu et sa propagation si l'incendie a tout de même pu prendre ;
- Rendre un matériau conforme aux réglementations.

IV.1. Définition

Les retardateurs de flamme ont le rôle d'inhiber ou de supprimer le processus de combustion soit par une action chimique, soit par une action physique ou les deux à la fois. Ils interfèrent avec la combustion, à l'une des quatre étapes de ce processus, c'est-à-dire durant l'échauffement, la décomposition, l'inflammation ou la propagation des flammes. C'est pour cela qu'il existe plusieurs familles de retardateurs de flammes [8].

IV.2. Modes d'action des RF

Un retardateur de flamme intervient soit par voie physique, soit par voie chimique dans au moins une des phases où se déroule la combustion [9], un résumé des effets des retardateurs de flammes sur un matériau polymère est présenté dans la figure 9.

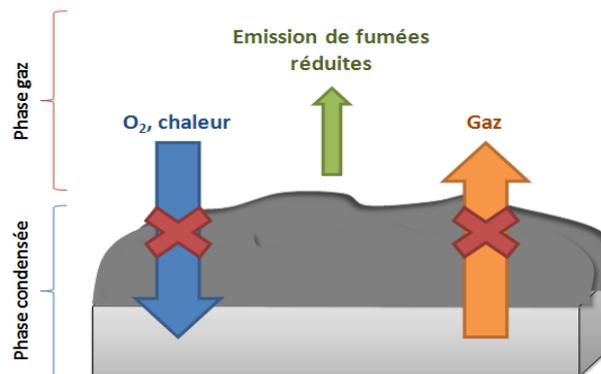


Figure 9 : Effets des retardateurs de flammes sur un matériau polymère [10].

Action physique

Il y a de nombreux moyens par lesquels un processus de combustion peut être retardé par une action physique :

- Refroidissement : des processus endothermiques se déclenchent grâce aux additifs incorporés dans le polymère et permettent de refroidir l'objet en feu à une température inférieure à celle entretenant le processus de combustion.
- Dilution : certains RF libèrent des gaz inertes qui diminuent la concentration en combustible dans la zone de flamme. La température de la flamme est diminuée plus rapidement que la chaleur n'est engendrée, ce qui provoque un refroidissement puis une extinction de la flamme.
- Formation d'une couche protectrice : le matériau est protégé de la chaleur et des flammes par une couche isolante qui empêche l'accès de l'oxygène nécessaire au processus de combustion vers l'échantillon.

Action chimique

Elle peut avoir lieu en phase gazeuse ou condensée :

- En phase gazeuse : dans cette phase les réactions radicalaires de propagation de la flamme sont inhibées par les ignifugeants. Le processus exothermique est ainsi arrêté, le système se refroidit et le supplément de gaz inflammable est réduit, voir même totalement supprimé.
- En phase condensée : un RF peut également favoriser la formation d'une couche carbonnée (appelée char), qui isole le matériau des flammes et de l'oxygène et freine l'émission des gaz de dégradation du polymère vers l'extérieur.

IV.3. Différents types de retardateurs de flammes

Il existe plusieurs familles, parmi lesquelles :

1. Retardateurs de flammes inorganiques

Dans cette famille de retardateurs, il y a le trihydroxyde d'aluminium (ATH, $\text{Al}(\text{OH})_3$) et le dihydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou MDH). Ils sont utilisés en grande quantité (souvent $> 60\%$ en masse) et ils ont un rôle de dilution des polymères combustibles. Le mécanisme repose sur la libération d'eau qui refroidit le système et dilue le gaz dans la zone des flammes. Ces derniers sont onéreux et faciles à incorporer dans les plastiques [8].

A titre d'exemple, l'incorporation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ à 60% en masse dans un copolymère éthylèneacétate de vinyle (EVA) conduit à une augmentation de la valeur de l'indice limite d'oxygène (IOL) de 18% à 42,5% [11].

2. Retardateurs de flammes à base de phosphore

Couvre une large gamme de composants organiques et inorganiques. Elle comprend des composés réactifs (qui se greffent au polymère par réaction chimique) et des additifs (intégrés dans le matériau par mélange physique).

Les retardateurs de flammes à base de phosphore les plus importants sont :

- Les phosphates organiques ;
- Les phosphonates ;
- Les phosphinates ;
- Le phosphore rouge ;
- Les polyphosphates d'ammonium.

- **Les phosphates organiques** : ont un effet double, retardateurs de flammes et plastifiants. Ils sont principalement utilisés dans les chlorures de polyvinyles (PVC), et les plastiques techniques particulièrement dans les polyéthers phénèlynes / polystyrènes choc.
- **Les phosphonates, et les phosphinates** : sont utilisés comme retardateurs de flammes réactifs pour les mousses de polyuréthane souples pour les véhicules automobiles et la construction.
- **Les polyphosphates d'ammonium (APP)** : sont utilisés en première lieu dans la formulation de peinture intumescent, ils trouvent également des débouchés grandissants dans les mousses de polyuréthanes (souples et rigides) et dans les polyoléfines et autres.
- **Le phosphore rouge** : Il existe différentes formes allotropiques du phosphore [12] : blanc, rouge, pyromorphique, violet, noir... Le phosphore blanc s'oxyde spontanément à l'air, il s'échauffe et s'enflamme à 50°C. Sous l'action de la chaleur (270°C), il se transforme en phosphore rouge.

Le phosphore rouge est très efficace dans certains polymères tels que les polyesters, et les polyamides où la performance V-0 en UL-94 est atteinte avec moins de 10% de charges. Son mécanisme n'est cependant actuellement pas complètement compris. Il se transforme, sous l'action de l'oxygène et de la chaleur, en acide phosphorique ou en anhydride phosphorique qui donnent, par chauffage, de l'acide polyphosphorique. Ce dernier catalyse les réactions de déshydratation, qui entraînent la formation de matières organiques polyaromatiques. Certains chercheurs proposent ainsi qu'au cours de la combustion, le phosphore rouge réagit avec le polymère et induit la formation d'un char.

Bien qu'il soit connu que le phosphore rouge est oxydé et hydrolysé par l'eau avant de réagir avec le polymère, ce composé peut aussi réagir avec les polyesters ou les polyamides sous atmosphère inerte et en absence d'humidité.

Le phosphore comporte plusieurs variétés allotropiques selon la température et la pression du milieu. Entre 400°C et 450°C, le phosphore rouge devient le phosphore pyromorphique

(rouge clair) dont la densité vaut 2,37. A 450°C, le phosphore pyromorphique se transforme de manière réversible en phosphore violet moins dense ($d = 2,18$) [10].

Price et Coll [13] ont réalisé des travaux portant sur les effets des RF phosphorés sur le comportement au feu du PMMA. Ainsi, l'incorporation de 3,5% en masse de composé phosphoré selon une approche additive et réactive dans du PMMA augmente la valeur de l'IOL en le faisant passer de 17,8 à 21. Cependant, des mesures au cône calorimètre montrent que le copolymère à base de phosphore est intrinsèquement plus efficace que le PMMA vierge et le composite obtenu de manière additive.

3. Retardateurs de flamme à base d'azote

Les retardateurs de flamme azotés sont des substances organiques principalement employées dans les polycondensats et moins dans les polymères vinyliques. Leurs performances seraient dues, entre autres, à une dilution des gaz combustibles. Parmi les retardateurs de flamme azotés les plus courants, la mélamine [14].

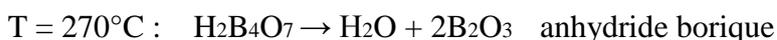
4. Retardateurs de flammes halogénées

Les halogènes sont très efficaces dans le piégeage des espèces radicalaires formées lors du processus de combustion des matériaux et présentes au sein des flammes, permettant ainsi le ralentissement ou l'arrêt de la prise de feu. Les quatre halogènes sont efficaces dans la capture des radicaux libres, et cette efficacité de piégeage augmente avec la taille de l'halogène ($I > Br > Cl > F$). Cependant, tous les halogènes ne peuvent pas être utilisés comme retardateurs de flammes. En effet, les composés fluorés sont très stables et ne se décomposent qu'à de très hautes températures ($> T_{\text{combustion}}$ de la plupart des matériaux), délivrant les halogènes trop tard pour être efficaces en tant que retardateurs de flammes. Inversement, les composés iodés sont peu stables et se décomposent à des températures peu élevées. Par conséquent, seuls les composés organochlorés et organobromés sont utilisés comme retardateurs de flammes, mais avec un piégeage plus efficace et une température de décomposition plus basse, les composés organobromés sont beaucoup plus utilisés que leurs homologues chlorés [8].

5. Retardateurs de flammes borés

Les retardateurs de flammes à base de bore peuvent avoir une action en phase condensée et par voie physique. Il s'agit en général de mélanges de borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et d'acide orthoborique H_3BO_3 .

Sous l'action de la chaleur, les composés borés libèrent de l'eau selon des réactions endothermiques suivantes : [15]



Où T correspond à la température de libération de l'eau.

6. Les nanocharges

L'utilisation de nanocharges comme constituants de systèmes retardateurs de flammes est de plus en plus étudiée. Les charges nanométriques possèdent l'avantage de conférer une efficacité importante à des taux de charge très faibles et permet également une amélioration des propriétés mécaniques.

Les Montmorillonites (MMT)

Récemment, de très nombreuses études ont été menées sur l'utilisation de MMT organomodifiées comme constituants de systèmes retardateurs de flammes.

La MMT est un phyllosilicate qui fait partie de la famille des smectites. Les feuillets de la MMT sont constitués d'atomes qui forment des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T) suivant l'empilement T:O : T, comme présenté sur la figure suivante :

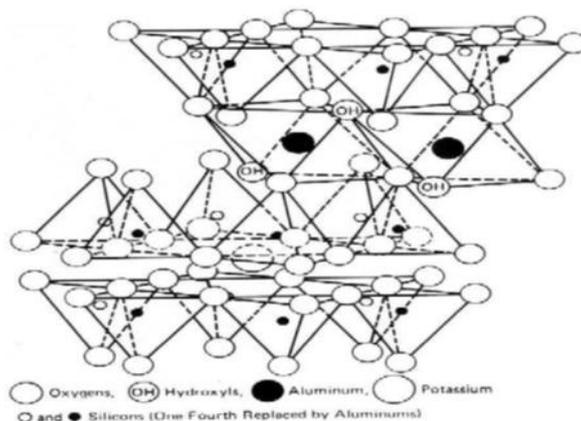


Figure 10 : Schématisation des couches d'une MMT [16].

La formule générale d'une demi-maille d'une montmorillonite est $[Al_{1,67}Mg_{0,33}(Na_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2]$. Les montmorillonites présentent différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation : le feuillet, la particule primaire et l'agrégat qui sont présentés dans la figure 10.

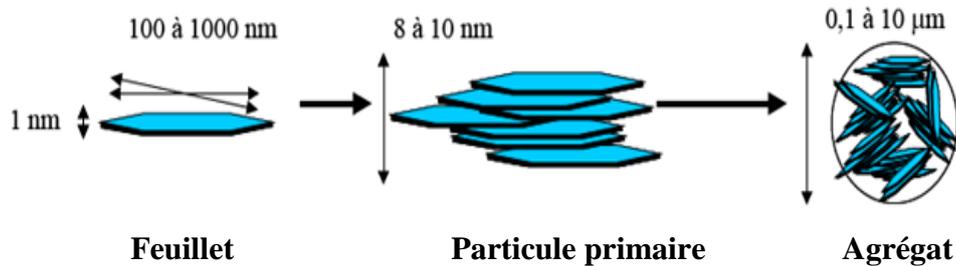


Figure 11 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [17].

- Le feuillet est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y . Il est assimilable à un disque ou à une plaquette possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron et faisant environ 1 nm d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables.
- La particule primaire est constituée de 5 à 10 feuillets empilés et maintenus par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait 8 à 19 nm d'épaisseur. L'arrangement global des feuillets au sein d'une particule primaire est turbo statique, car ils présentent un désordre dans le plan (x, y) tout en restant perpendiculaires à la direction z .
- L'agrégat est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Il a une taille qui varie de 0,1 à 1 µm.

Toutes les recherches ont montré une efficacité réelle de ce type de charge grâce à la formation d'une couche carbonnée très stable.

Y. Tang et al [18] ont étudié les propriétés au feu de mélanges de polymères chargés. Ils ont montré que la présence d'un système retardateur de flammes et de PA dans une matrice PP permet d'améliorer significativement la résistance au feu. Cette forte amélioration étant due à un effet de synergie entre le PA et le système retardateur. De plus la présence de MMT

modifiée dans le PA permet une amélioration encore plus importante du comportement au feu de la résine. Cette amélioration étant moins bonne lorsque la MMT n'est pas introduite préférentiellement dans le PA.

P. Sahoo et R. Samal [19] suggèrent, d'après des mesures réalisées à l'aide d'un cône calorimètre, que le char formé durant la combustion empêche l'oxydation complète des produits de dégradation, n'entraînant la libération de résidus carbonés que partiellement oxydés. Ils ont également mis en évidence que l'ajout de montmorillonites, et ce même à faibles pourcentages, entraîne l'obtention d'une vitesse de perte de masse de la matrice et d'une vitesse de libération de la chaleur plus faibles. L'augmentation de la chaleur de combustion, en plus de celle de CO, CO₂ et de fumée, confirme la formation d'un char à la surface de l'échantillon. La formation de fumée est d'autant plus importante que le taux de montmorillonite ajouté au PMMA est important. Des analyses thermogravimétriques ont montré, par rapport au PMMA, que le début de la décomposition du nanocomposite PMMA/MMT est d'autant plus décalé vers de plus hautes températures que le taux de montmorillonites croît.

Revue bibliographique

L'équipe de Marney [20] a synthétisé des nanocomposites polyamide-6 (PA-6) /HNT par extrusion et a montré que les HNT ont une influence sur les performances de résistance au feu, en développant une barrière thermiquement isolante à la surface du composite au cours de la combustion. Cette barrière retarde la propagation au feu en plus de doubler le temps total de combustion.

De manière générale, le mécanisme d'inhibition aux flammes des nanotubes d'argile est similaire à celui des composites contenant des nanoclays, mais davantage de HNT sont nécessaires pour atteindre des performances similaires ($\geq 15\%$). Ainsi, un taux de 15% en masse de HNT permet d'atteindre des résultats satisfaisants en réduisant de 50% le pHRR, en atteignant le niveau V-2 en UL-94 et un IOL de 23%.

Renaut et al [21] et **Almeras et al [22]** ont étudié respectivement les propriétés au feu de mélanges PP/PC et PP/PA. Dans les deux cas, ils ont montré que l'introduction d'un agent compatibilisant, comme des copolymères Polypropylène greffés Anhydride Maléique (PP-g-MA), permettait d'améliorer significativement le comportement au feu des résines.

Pour eux, la compatibilisation des mélanges est gage d'une amélioration globale du comportement au feu.

Lizymol et Thomas [23] ont étudié et comparé le comportement au feu de différents mélanges à base de PVC et d'EVA. Intrinsèquement, ces deux polymères ont un comportement au feu très différent puisque l'EVA a une faible résistance au feu avec un LOI de 17 % alors que le PVC a une très bonne résistance au feu, grâce à la présence de chlore, avec un LOI de 38 %. Le PVC et l'EVA sont partiellement miscibles, en effet, un mélange de PVC/EVA équimassique (50/50) est immiscible alors qu'un mélange PVC/EVA dans les proportions 70/30 % wt est miscible. Lizymol et Thomas ont trouvé que la valeur du LOI ainsi que d'autres propriétés au feu, comme la densité de fumée ou la stabilité thermique, dépendaient uniquement de la composition et non de la miscibilité. Ils concluent alors que la miscibilité n'a pas d'influence sur le comportement au feu de ces mélanges.

IV.4. Test de caractérisation du comportement au feu des polymères

Afin d'évaluer les propriétés ignifuges des matériaux, plusieurs tests peuvent être utilisés, tels que :

- La mesure de l'indice limite d'oxygène (LOI) est un test simple et répandu. Sa valeur représente la concentration minimale d'oxygène d'un mélange azote/oxygène qui permet d'entretenir la combustion du matériau. Plus l'indice de LOI est grand plus le comportement au feu du polymère est intéressant.
- Le test au cône calorimètre permet de déterminer la vitesse de libération de chaleur (HRR) par unité de surface au cours de la combustion du matériau. Le pic maximum du HRR est considéré comme un paramètre représentatif de l'intensité maximale d'un incendie causé par le matériau étudié.
- Le test UL94 permet de classer les matériaux selon leur auto-extinguibilité et leur fusibilité. Ainsi un classement V-2 représente un matériau auto-extinguible mais qui est fusible, le classement V-1 représente un matériau auto-extinguible non fusible, et le classement V-0 représente un matériau auto-extinguible plus marqué et non fusible [24].

IV.5. Critères de sélection des retardateurs de flammes

La sélection des retardateurs de flammes est basée sur [25] :

- L'efficacité d'un type particulier de retardateurs de flammes sur un système polymère bien précis ;
- Les conditions de mise en œuvre du polymère (facilité et stabilité) ;
- La compatibilité et la capacité à préserver les propriétés physiques du polymère ;
- La production de fumée et de produits de combustion ;
- Le vieillissement ;
- Le compromis entre coût et performance ;
- L'impact environnemental lors de la combustion ou du recyclage du plastique.

Il est important de noter qu'un RF efficace pour un polymère, ne l'est pas nécessairement pour les autres, car les mécanismes mis en jeu sont différents.

Références bibliographiques

- [1] <http://www.cefic-efra.com>
- [2] **R.K. Sinnott, Coulson And Richardson's**, « Chimical Engineering », Butter worth-Heineman, Oxford, Vol.6, (2000), p.301.
- [3] **T. Hatanaka, M. Toreno**, « Thermo-oxydative degradation of molten state polypropylene with a variety of tacticity », *Materials life*, Vol.9, (1997), p.180.
- [4] **S. Moss, H. Zweifel**, « *Polymer Degradation and Stability* », 25 (1989), p.217.
- [5] **W. W. Wright**, *Macromolecular chemistry*, 2 (1982), p.305.
- [6] **A. Peterlin**, *J. Polym. Sci. C 32*, 297, (1971) in (28).
- [7] blog.extincteur.net
- [8] **M. Benaoumer**, « Comportement spectroscopique et thermique de retardateurs de flamme bromés et d'un thermoplastique sous irradiation UVA », Université 'Dr. Moulay Tahar' de Saida, (2015).
- [9] **S. Bourbigot, R. Delobel et S. Duquesne**, Comportement au feu des composites. *Techniques de l'ingénieur. AM5*, p. 330-1-10.
- [10] **B. Friederich**, « Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement », Université Paul Verlaine de Metz, (2011).
- [11] **R.N. Rathon et P.R. Hornsby**, Flame retardant effects of magnesium hydroxide. *Polymer Degradation and Stability*, 54(2-3), (1996), p.383-385.
- [12] **G. Monaco, S. Falconi, W.A. Crichton et M. Mezouar**, Nature of the first order phase transition in fluid phosphorus at high temperature and pressure, *Physical Review Letters*, 90 (25) (2003).
- [13] **D. Price, K. Pyrah, T.R. Hull, G.J. Milnes, J.R. Ebdon, B.J. Hunt et P. Joseph**, Flame retardance of poly(methyl methacrylate) modified with phosphorus-containing compounds. *Polymer Degradation and Stability*, 77(2), (2002), p. 227-233.
- [14] **R. Herbiet**, paper 10: New metal hydroxides with improved performance for flame retardancy in plastics. The 6th International Plastics Additives and Modifiers Conference, Addcon World 2000. 25-26 octobre (2000). Suisse, ConferenceProceedings
- [15] **I. de Aguirre et M.A. Van de Wiel**, Introduction à la chimie générale, Tome 2 : chimie minérale, De Boeck, (1995), p. 232-235.
- [16] **S. Ray et M. Okamoto**, *Progress in polymer Science*, Vol 28, N°11, (2003), p. 1539-1641.

- [17] **K. Chrissafis et D. Bikiaris**, Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers, *thermochimica Acta*, 523, (2011), p. 1-14.
- [18] **Y. Tang et al**, *Polymer Degradation and Stability*, Vol 91, (2006), p. 234-241.
- [19] **P. Sahoo et R. Samal**, Fire retardancy and biodegradation of poly (methyl methacrylate) / montmorillonite nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, 92(9), (2007), p.1700-1707.
- [20] **D. Marney, L. Russell, D. Wu, T. Nguyen, D. Cramm, N. Rigopoulos, N. Wright et M. Greaves**, The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6. *Polymer Degradation and Stability*, 93 (10), (2008), p. 1971-1978.
- [21] **Renaut N. et al.**, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, Vol 42, (2005), p. 977-991.
- [22] **X. Almeras et al.**, *Polymer Degradation and Stability*, Vol 77, N° 2, (2002), p. 305-313.
- [23] **P. Lizymol et S. Thomas**, *Polymer Degradation and Stability*, Vol 57, N° 2, (1997), p. 187-189.
- [24] **B. Swoboda**, « Amélioration du comportement au feu de polyéthylène téréphtalate et d'alliages polyéthylène téréphtalate/ polycarbonate recyclés », Université Montpellier II, Science et Technique de Languedoc, (2007).
- [25] **D. Price, G. Anthony et P. Carty**, *Fire retardant materials*, A. R. Horrocks et D. Price-Editeurs, Woodhead Publishing Limited. (2007), p. 25.

CHAPITRE III
MATERIAUX ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

Le chapitre « Matériaux et techniques expérimentales » a pour objectif de présenter une description générale des matériaux utilisés, les différents protocoles expérimentaux ainsi que les techniques de caractérisation. En premier lieu on présente les différents produits utilisés dans notre mélange et aussi les divers ignifugeants ajoutés au mélange afin d'améliorer son comportement au feu. En outre, on expose les méthodes de mise en œuvre pour réaliser des formulations des mélanges et au final on décrit les techniques de caractérisation appliquées pour analyser ces formulations.

I. Matériaux

I.1. Polypropylène (PP)

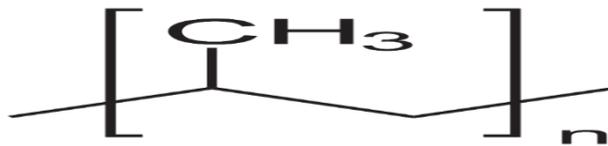


Figure 12 : Formule chimique du polypropylène.

Le polypropylène isotactique utilisé est un homopolymère produit par *SABIC* en Arabie Saoudite de référence commerciale « PP500P ». Les caractéristiques techniques de ce matériau sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.1 : Propriétés physico-mécaniques et thermiques du PP500P.

| Propriétés typiques | Valeur | Unité | Norme |
|--|--------|----------|-------------|
| Propriétés physiques | | | |
| MFI (230°C ; 2,16 Kg) | 3 | g/10 min | ASTMD-1238 |
| Propriétés mécaniques | | | |
| Module de flexion | 1480 | MPa | ASTMD-790A |
| Contrainte au seuil d'écoulement | 35 | MPa | ASTMD-638 |
| Allongement au seuil d'écoulement | 11,5 | % | ASTMD-638 |
| Résistance au choc Izod (Notched) à 23°C | 35 | J/m | ASTMD-256 |
| Dureté shore D | 102 | Points | ASTMD-785 |
| Propriétés thermiques | | | |
| Point de fusion | 175 | °C | ASTMD-648 |
| Point de ramollissement Vicat | 155 | °C | ASTMA-1525B |

I.2. Ethylene Vinyl Acetate (EVA)

L'éthylène vinyle acétate utilisé est un EVA recyclé produit par la société d'Applications d'Elastomères SAEL en Algérie de référence commerciale «EVA18mm». Les caractéristiques techniques de ce matériau sont récapitulées dans le tableau III.2.

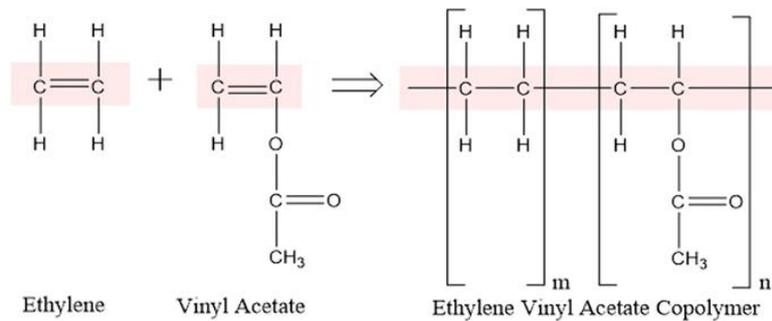


Figure 13 : Formule chimique de l'EVA.

Tableau III.2 : Caractéristiques de l'EVA.

| Caractéristiques | Valeur | Unité | Norme |
|--------------------------|----------------|-------------------|----------|
| Densité | 0.1(+ou-)0.01 | g/cm ³ | ISO 1133 |
| Résistance à la rupture | 0.08(+ou-)0.01 | MPa | ISO37-II |
| Allongement à la rupture | 330(+ou-)30 | % | ISO37-II |

I.3. Polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA)

Le PP-g-MA (1% en poids de fonction anhydride maléique) a été utilisé comme agent compatibilisant dans les mélanges afin d'améliorer leur miscibilité. Sa structure chimique est donnée dans la figure suivante.

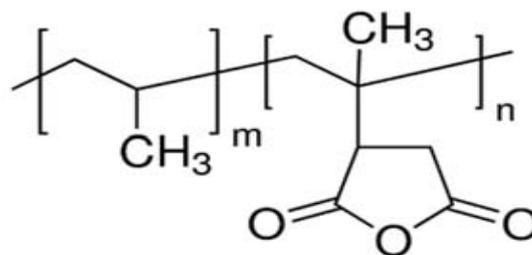


Figure 14 : Structure chimique du polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA).

I.4. Cloisite 30B

La cloisite 30B est une argile organophile commercialisée par la société Southern Clay Product (USA). Dans cette étude elle est utilisée pour améliorer le comportement au feu de notre mélange. C'est une nanocharge connue sous le nom de Cloisite 30B notée (C30B). Selon le fabricant, le traitement de surface effectué pour cette argile est le plus adapté aux polymères ayant un caractère hydrophile.

La cloisite est une montmorillonite modifiée dont la structure est schématisée par la figure ci-dessous.

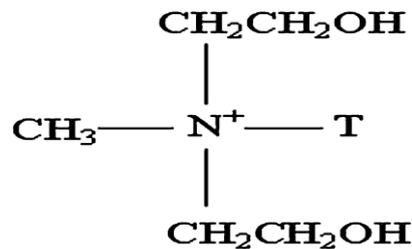


Figure 15 : Structure de la Cloisite 30B.

T : Représente une chaîne hydrocarbonée. Sa composition en pourcentage en masse des chaînes hydrocarbonées (Tallow) est de : 65% C18, 30% C16 et 5% C14.

Les caractéristiques de cette argile sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.3 : Les caractéristiques de la Cloisite 30B.

| Type | Cloisite 30B |
|--|--|
| Fournisseur | Southern Clay Product |
| Echange cationique | Ammonium quaternaire, methyl tallow bis-2-hydroxyethyl |
| C.E.C (mEc/100g) | 90 |
| Distance interfoliaire (Å) | 18 |
| Granulométrie Um pour 50% de volume) | 6 |
| Facteur de forme | 600-1000 |
| Densité de poudre (g/cm ³) | 1.66-1.98 |
| Taux d'humidité (% en poids) | <2% |
| Surface spécifique (m ² /g) | 750 |

I.5. Phosphore rouge

Le phosphore rouge peut être créé en chauffant du phosphore blanc à 250 °C ou en l'exposant à la lumière du Soleil. Le phosphore rouge existe sous la forme d'un réseau amorphe. Si chauffé davantage, le phosphore rouge amorphe cristallise. Il ne s'allume pas spontanément dans l'air aux températures inférieures à 240 °C.

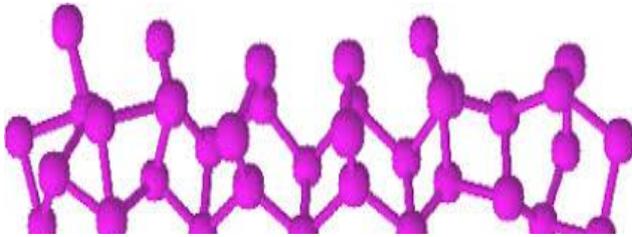


Figure 16 : La structure du phosphore rouge.



Figure 17 : Echantillon de phosphore rouge.

Le phosphore rouge qu'on a utilisé, dont la masse molaire est égale à 30.97g/mol, est produit par la société SIGMA-ALDRICH en Allemagne.

I.6. Préparation des mélanges

Plusieurs formulations à base de mélange PP/EVA_r ont été préparées, en présence et en absence de l'agent compatibilisant PP-g-MA suivant les compositions citées dans le tableau III.4.

Les produits ont été étuvés pendant 2h à 60°C afin d'éliminer toute trace d'eau qui peut provoquer la dégradation hydrolytique du matériau au cours de sa mise en œuvre.

Les mélanges ont été préparés dans une Micro-extrudeuse à double vis co-rotative de type Micro-compounder, DSM Xplore à une température de 225 °C et une vitesse de rotation des vis de 50 tr/min pendant 10 minutes.

Tableau III.4 : Composition des formulations des différents mélanges.

| Formulations | PP(g) | EVA _r (g) | PP-g-MA(g) | C30B(g) | Phosphore rouge (g) |
|---|-------|----------------------|------------|---------|---------------------|
| PP | 12 | / | / | / | / |
| PP/EVA _{r20%} | 8 | 2 | / | / | / |
| PP/EVA _{r20%} /C30B _{5%} | 8 | 2 | / | 0.5 | / |
| PP/EVA _{r20%} /Phosphore rouge _{7%} | 8 | 2 | / | / | 0.7 |
| PP/EVA _{r20%} /PP-g-MA _{10%} | 8 | 2 | 1 | / | / |
| PP/EVA _{r20%} /PP-g-MA _{10%} /C30B _{5%} | 8 | 2 | 1 | 0.5 | / |
| PP/EVA _{r20%} /PP-g-MA _{10%} /Phosphore rouge _{7%} | 8 | 2 | 1 | / | 0.7 |

1.6.1. Dispositifs d'élaboration

✚ Micro-compounder (extrudeuse double vis)

La plastification ainsi que la préparation des mélanges de PP/EVA_r sont réalisées dans un micro-compounder (DSM Xplore). Il est constitué d'une chambre au sein de laquelle se trouvent deux vis coniques corotatives. L'introduction des produits précédemment décrits se fait à l'aide d'un piston manuel. Un canal de recirculation, placé en sortie de profil, permet de ramener continuellement le mélange en tête des vis. La vidange du contenu de la chambre de mélange se fait en actionnant une vanne qui empêche l'accès au canal de recirculation et oriente le flux vers un canal de sortie. La préparation des mélanges a été faite au niveau du laboratoire de recherche à l'université Abd Rahmane Mira-Bejaïa.

✚ Presse

La presse utilisée est de type CARVER :

- Le temps de préchauffage : 15 minutes.
- Dégazage automatique.
- Le temps de compression : 10 minutes.
- Température des plateaux : 210 °C.
- Compression : 10bars

Le moule utilisé est formé de deux plaques carrées de dimension $18 \times 18 \text{ cm}^2$ et un cadre carré dont les dimensions sont $150 \times 150 \times 1 \text{ mm}^3$. Par conséquent, les plaques obtenues vont avoir les mêmes dimensions que le cadre. Les grains sont mis au centre de la plaque inférieure qui ensuite est couverte avec une autre plaque. Après la fermeture de la presse et un préchauffage de 15 minutes, le dégazage se fait automatiquement (3 fois) ensuite la compression est maintenue durant 10 minutes à 10 bars. A leur sortie de la presse, les échantillons sont refroidis à l'air libre puis extraits délicatement du moule. La réalisation des plaques ainsi que les éprouvettes destinées au test de traction ont été effectuées au sein du laboratoire Génie des Polymères à l'université de Ferhat Abbas-Sétif 1.

II. Techniques de caractérisation

II.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est une technique d'analyse thermique qui permet d'évaluer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps selon un programme de température et une atmosphère contrôlée. C'est aussi une technique qui caractérise la décomposition et la stabilité thermique et peut aussi déterminer la cinétique du processus physico-chimique de l'échantillon.

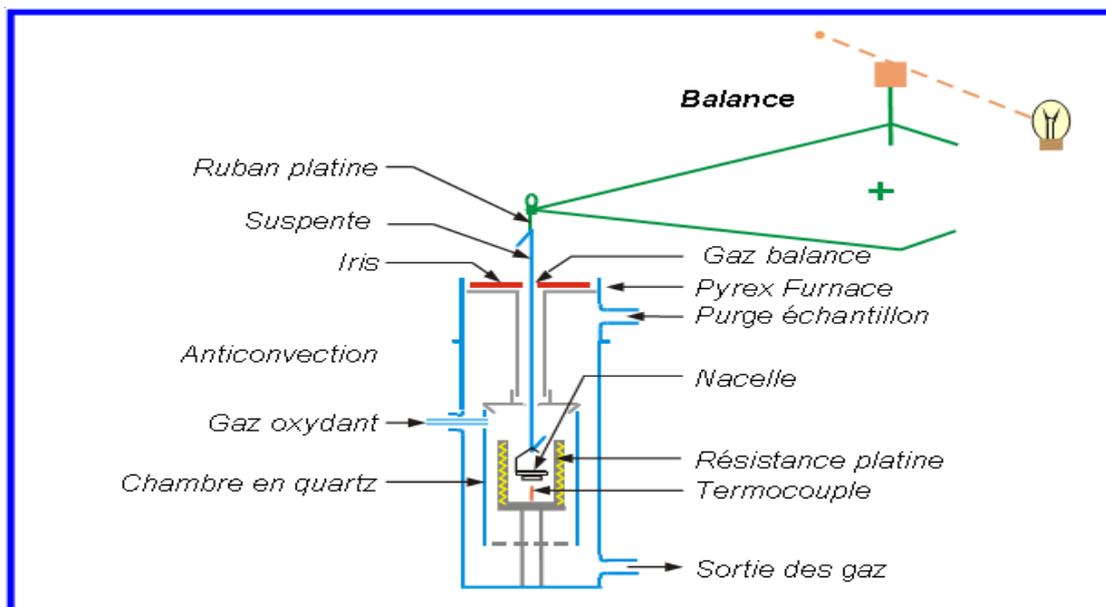


Figure 18 : Principe de mesure de la thermogravimétrie [1].

L'appareil que nous avons utilisé pour l'étude de la stabilité thermique ainsi que la vitesse de dégradation des formulations est de marque TA instruments Q 500. La perte de masse est mesurée sous un flux d'azote dans un intervalle de température allant de 0 à 700 °C pour différentes vitesses de chauffe 10°C/min, 15°C/min et 20°C/min. L'analyse thermogravimétrique ATG/DTG a été réalisée au laboratoire Génie des Procédés à l'université de Bejaïa.

II.2. Essais de traction

Les essais de traction permettent de déterminer qualitativement si un matériau est fragile ou ductile, rigide ou souple, ils permettent aussi de quantifier des propriétés mécaniques telles que le module d'élasticité, la résistance maximale ou la contrainte et l'allongement à la rupture en traction.

Le test de traction a été effectué sur une machine de marque Zwick, à température ambiante sur des éprouvettes de norme ASTM D 412 Type C avec les dimensions (115x25x1) mm (figure 19). La vitesse de déformation a été fixée à 5mm/min. Ce test a été fait à l'université M'hamed Bougera-Boumerdes

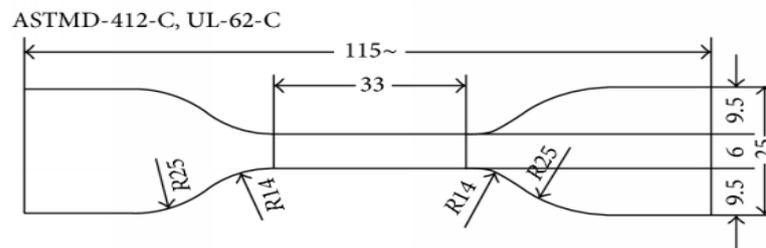


Figure 19 : Epreuves pour le test de traction de norme ASTMD-412, type C.

II.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres obtenus par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) par mode ATR nous renseignent sur la nature des fonctions chimiques présentes dans un matériau. En effet, chaque pic du spectre correspond à un groupement fonctionnel.

Des analyses spectrales en infrarouge ont été réalisées sur les échantillons. L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier de marque Spectrum TwoPerkinElmer entre 4000 et 400 cm^{-1} . Le test a été réalisé au sein du laboratoire sciences exactes (chimie) à l'université de Bejaïa.

Références bibliographiques

[1] **B. Wunderlich**, Springer Berlin Heidelberg, (2005), 23, 629.

CHAPITRE IV
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats des différentes techniques de caractérisation utilisées dans la présente étude : l'effet des ignifugeants sur les propriétés thermiques d'un mélange PP/EVAr. Nous commençons d'abord par l'étude des propriétés spectroscopiques, thermiques ainsi que mécaniques. Ensuite, nous allons présenter les résultats de l'estimation cinétique en utilisant deux modèles.

Partie I : Effet du PP-g-MA sur les propriétés des mélanges à base de PP/EVAr

I. Analyse de la structure chimique des mélanges par spectroscopie IRTF pour le PP et les mélanges PP/EVAr, PP/EVAr/PP-g-MA

L'analyse des spectres infra-rouge des mélanges et du polypropylène (figure 20) permettra de faire le lien entre interface et réaction de compatibilisation. Les bandes caractéristiques en infra-rouge du PP, de l'EVA et du PP-g-MA sont représentées dans les tableaux IV.1, IV.2, IV.3.

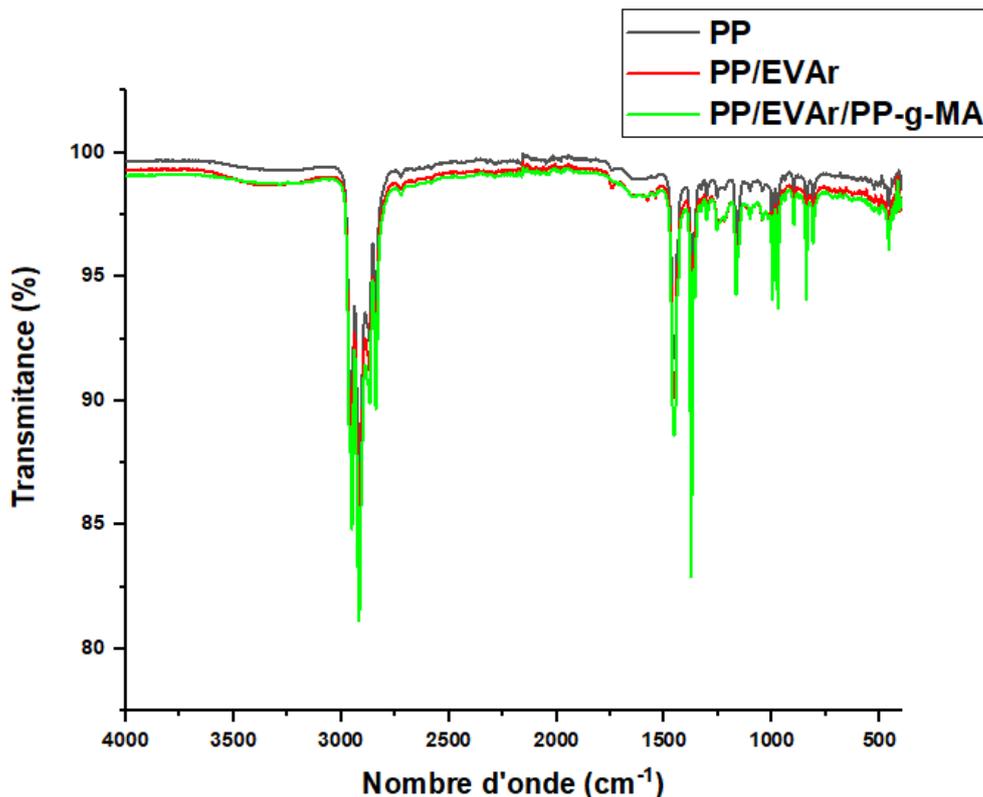


Figure 20 : Spectre infra-rouge du PP et des mélanges PP/EVAr, PP/EVAr/PP-g-MA.

Tableau IV.1 : Bandes caractéristiques infra-rouge des fonctions chimiques du PP.

| PP | | |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|
| Bandes d'absorption (cm-1) | Attribution | Fonctions |
| 2926-2853 | ν CH | CH ₂ |
| 1465 | δ CH | |
| 2962-2872 | ν CH | CH ₃ |
| 1450+/-20 | asymétrique | C-CH ₃ |
| 1380-1370 | asymétrique | |

Tableau IV.2: Bandes caractéristiques infra-rouge des fonctions chimiques de l'EVA.

| EVA | |
|-----------------------------------|------------------------|
| Bandes d'absorption (cm-1) | Attribution |
| 1020 | C-O valance |
| 1238 | C-O valance |
| 1371 | C-H valance |
| 1467 | C-H valance |
| 1731 | C=O stretching |
| 2849 | C-H valance symétrique |

Tableau IV.3 : Bandes caractéristiques infra-rouge des fonctions chimiques du PP-g-MA.

| PP-g-MA | | |
|----------------------------|-------------|---------------------|
| Bandes d'absorption (cm-1) | Attribution | Fonctions |
| 2926-2853 | ν CH | CH ₂ |
| 1465 | δ CH | |
| 1870-1820 | ν C=O | Anhydride cycle à 4 |
| 1800-1750 | | |
| 1300-1200 | ν C-O | |
| 2962-2872 | ν CH | CH ₃ |
| 1450 +/-20 | asymétrique | C-CH ₃ |
| 1380-1370 | symétrique | |

Le spectre du mélange PP/EVAr représente tous les pics caractéristiques du PP pur et de l'EVA, les pics élevés autour de 2850 et 2920 cm⁻¹ sont associés à l'asymétrie C-H. Aucun nouveau sommet n'est observé, ce qui indique l'absence d'interaction entre le PP et l'EVA[1].

II. Etude de la stabilité thermique par ATG/DTG

L'ATG est la technique thermique la plus utilisée pour mesurer le changement de masse d'un matériau en fonction de la température ou du temps sous une atmosphère contrôlée [2]. L'analyse thermogravimétrique a été effectuée pour la matrice PP ainsi que le mélange PP/EVAr avec et sans compatibilisant (PP-g-MA).

Les résultats obtenus sont donnés en figures 21, 22 sous forme de thermogramme ATG qui exprime la variation de la perte de masse par rapport au temps en fonction de la température et de thermogramme DTG qui représente la vitesse de la perte de masse. Nous constatons que la dégradation se déroule en une seule étape et nous distinguons trois domaines de températures différents :

- 1) **Le 1^{er} domaine** de 25 °C à 400°C correspond à la zone de stabilité du polymère où la masse reste constante.
- 2) **Le 2^{ème} domaine** de 400°C à 490°C correspond à la chute brutale de la masse de l'échantillon.
- 3) **Le 3^{ème} domaine** de 490°C à 700°C correspond à la dégradation totale du polymère.

A partir des thermogrammes ATG/DTG, on peut extraire des informations intéressantes qui sont liées à la stabilité telles que : $T_{\text{dégradation 5\%}}$, $T_{\text{dégradation 10\%}}$, $T_{\text{dégradation 50\%}}$, ainsi que les $T_{V_{\text{max}}}$. Les températures caractéristiques les plus importantes des différents matériaux sont résumées dans le tableau IV.4.

D'après le tableau IV.4, les valeurs des températures maximales de dégradation, correspondant à l'optimum du pic de la vitesse de perte de masse sont 445,37°C, 453,88°C et 455,52°C pour le PP, PP/EVAr et PP/EVAr/PP-g-MA respectivement. Les résultats obtenus indiquent une meilleure stabilité thermique pour le mélange PP/EVAr/PP-g-MA en comparaison avec le PP vierge et le mélange PP/EVAr. L'introduction de l'EVA_r à 20% dans la matrice PP a permis d'améliorer la stabilité thermique de ce dernier, la température de dégradation maximale passe de 445,37°C à 453,88°C.

Dikobe et Luyt dans leur étude sur la morphologie et les propriétés du composite PP/EVA/Farine de bois [1] ont cité que l'EVA est thermiquement plus stable que le PP, cependant le mélange se dégrade plus lentement que le PP pur.

Ainsi l'ajout du PP-g-MA au mélange permet d'avantage d'améliorer sa stabilité thermique car on observe que la température maximale de dégradation s'élève à 455,52°C, ce qui implique une dégradation moins lente du mélange. Cela nous permet de conclure que la présence du PP-g-MA influence sur la stabilité thermique des mélanges.

B. Dairi [3] a constaté dans son étude sur la récupération des déchets de PET et leur utilisation dans les mélanges PP/PET et PP/PET/Farine de bois que les températures maximales de dégradation des mélanges en absence de PP-g-MA sont inférieures à celles correspondant au mélange contenant le PP-g-MA, ce qui indique une dégradation plus rapide pour les mélanges sans PP-g-MA.

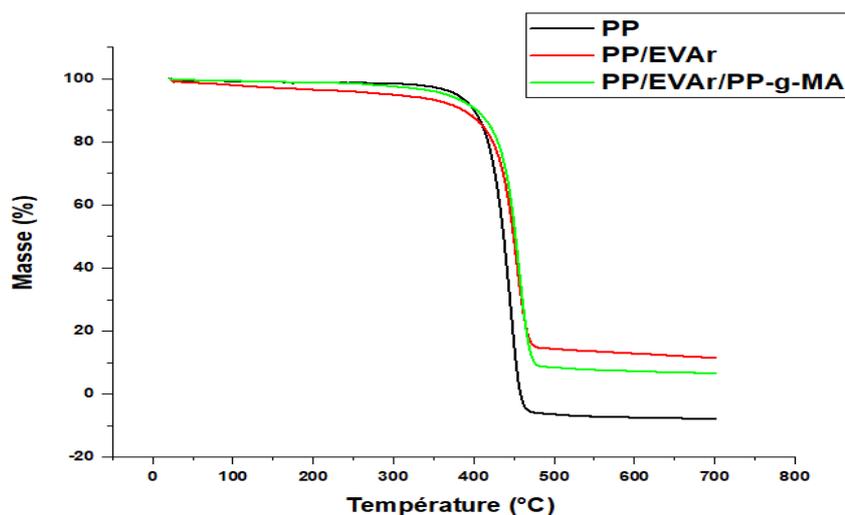


Figure 21 : Thermogrammes ATG du PP, PP/EVA_r et PP/EVA_r/PP-g-MA.

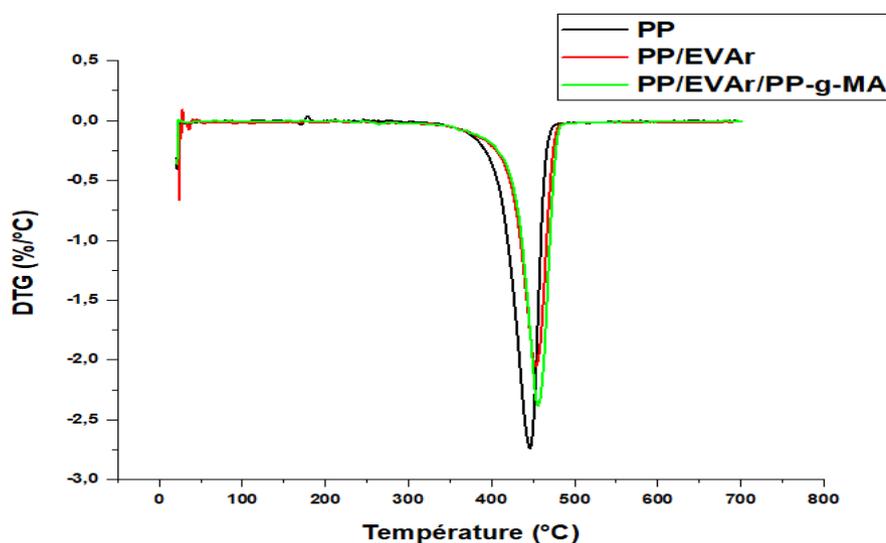


Figure 22 : Thermogrammes DTG du PP, PP/EVA_r et PP/EVA_r/PP-g-MA.

Tableau IV.4 : Résultats des propriétés thermiques déterminées par ATG et DTG.

| Formulations | T dégradation 5% (°C) | T dégradation 10% (°C) | T dégradation 50% (°C) | T à V _{max} (°C) | Résidu à 700°C (%) |
|-------------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------------|
| PP | 382,56 | 400,39 | 437,60 | 445,37 | 0 |
| PP/EVA _{r20%} | 308,14 | 387,40 | 449,03 | 453,88 | 11,48 |
| PP/EVA _{r20%} / PP-g-MA | 364,73 | 403,68 | 452,13 | 455,42 | 6,48 |

III. Etude des propriétés mécaniques avec le test de traction

Les propriétés mécaniques d'un matériau polymère sont déterminées par sa capacité de résistance à la déformation sous contrainte et celle-ci dépend de la mobilité moléculaire. Dans le cas des polymères multiphasiques, cette mobilité dépend des propriétés interfaciales parce qu'elle est discontinue à l'interface.

III.1. Allongement à la rupture

L'allongement à la rupture d'un matériau est directement lié à sa ductilité. Un matériau qui possède un allongement à la rupture important est dit ductile.

La variation de l'allongement à la rupture pour le PP vierge et les mélanges PP/EVAr, PP/EVAr/PP-g-MA est illustrée dans la figure 23.

Les échantillons de PP se caractérisent par un allongement à la rupture élevé de l'ordre de 3,85%, d'une contrainte à la rupture d'environ 26,62 MPa et un module de Young de 2,82 GPa.

L'ajout de l'EVA recyclé dans la matrice PP a provoqué une chute de l'allongement à la rupture par rapport au PP vierge. Cette chute est due à un état de fragilisation qui est causé par l'EVA. L'allongement à la rupture passe de 3,85% pour le polypropylène à 1,87 % pour le mélange PP/EVAr.

L'allongement à la rupture est en effet, très sensible à la force d'adhésion des composants d'un mélange. Il sert aussi à évaluer le degré de compatibilité dans les mélanges polymères [4].

En revanche, la présence de PP-g-MA dans le mélange PP/EVAr augmente l'allongement à la rupture en comparaison avec le mélange PP/EVAr en absence de PP-g-MA. Ceci indique une amélioration de l'adhésion interfaciale entre les deux composants. Pour cela, le mélange contenant le PP-g-MA peut supporter la déformation de traction à des allongements plus élevés [3].

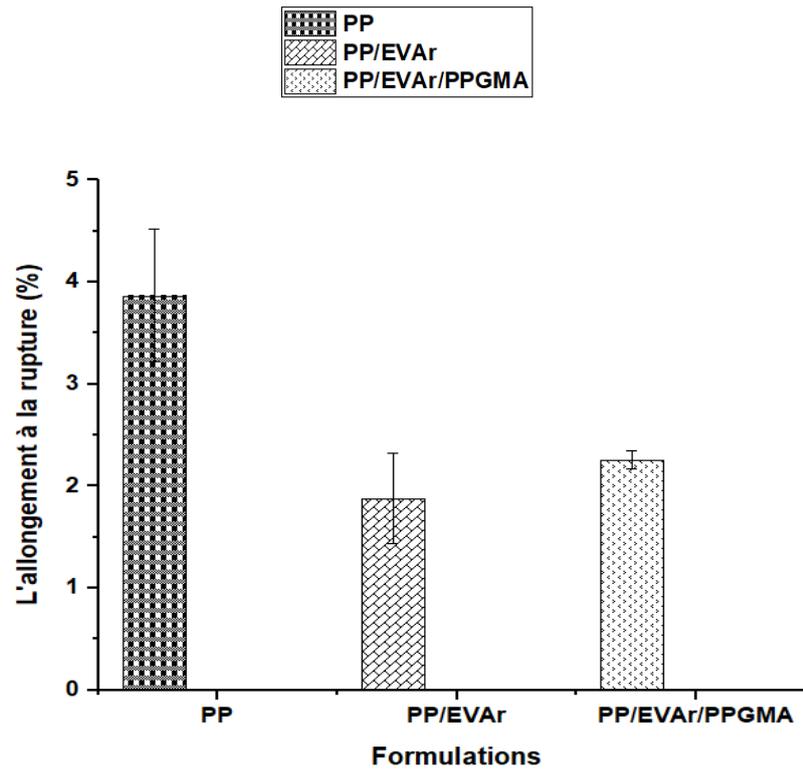


Figure 23 : Evolution de l'allongement à la rupture du PP et des mélanges PP/EVAr, PP/EVAr/PPGMA.

III.2. Module de Young

La figure 24 met en évidence l'évolution du module de Young pour le PP et les mélanges PP/EVAr, PP/EVAr/PP-g-MA.

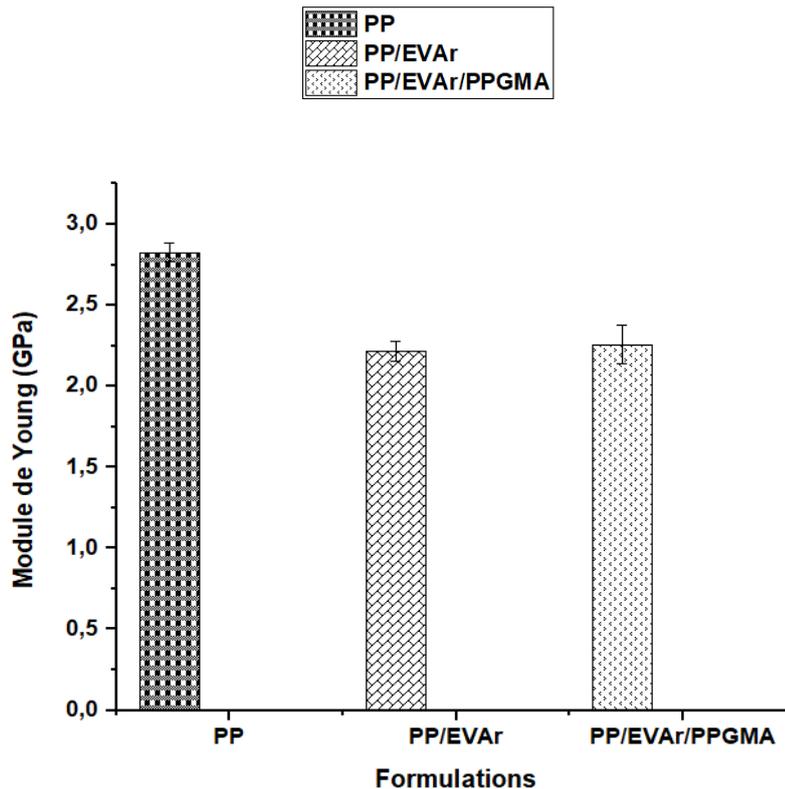


Figure 24 : Evolution du module de Young pour le PP et les mélanges PP/EVAr, PP/EVAr/PPGMA.

Les résultats obtenus montrent que l'incorporation de l'EVAr dans la matrice PP a fait diminuer le module de Young, on enregistre une diminution de 2,82 GPa pour le PP à 2,21 GPa pour le mélange PP/EVAr. Ce résultat se traduit par une faible résistance à la déformation qui est due à la souplesse de l'EVAr.

En présence du compatibilisant PP-g-MA, le module de Young augmente pour atteindre une valeur de 2,25 GPa. Cette augmentation peut être attribuée à une meilleure adhésion dans le mélange ternaire PP/EVAr/PP-g-MA en comparaison avec le mélange binaire PP/EVAr.

A. Maciel, V. Salas, O, Manero [5] dans « PP/EVA Blends: Mechanical properties and morphology. Effect of compatibilizers on the impact behavior » ont montré que l'effet de l'addition des composés greffés est d'améliorer l'adhésion interfaciale des particules.

III.3. Contrainte à la rupture

La figure 25 montre l'évolution de la contrainte à la rupture pour le PP et les mélanges PP/EVAr, PP/EVAr/PPGMA.

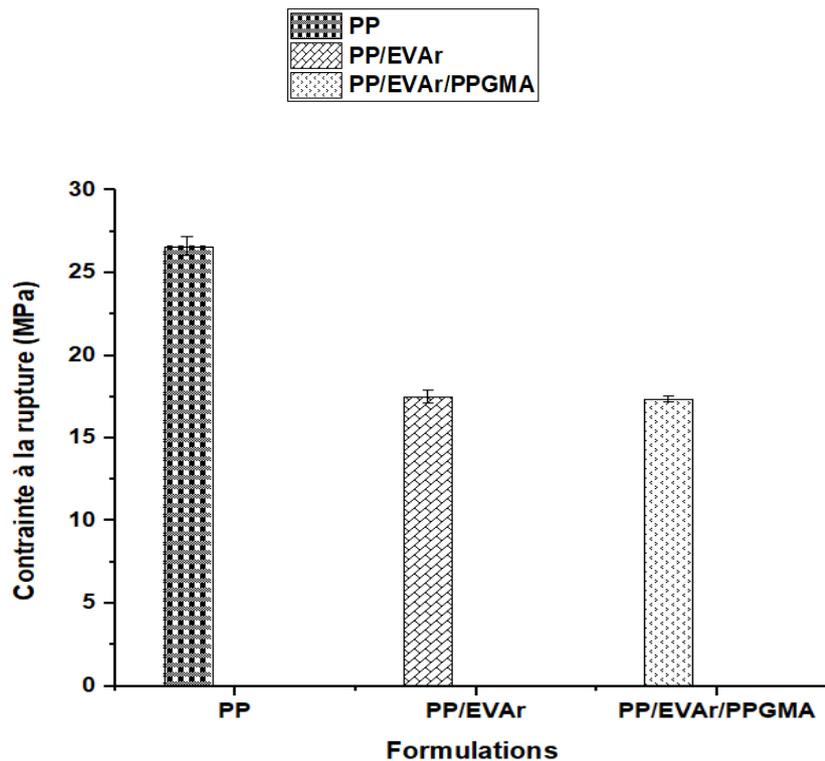


Figure 25 : Evolution de la contrainte à la rupture pour le PP et les mélanges PP/EVAr, PP/EVAr/PPGMA.

L'incorporation de l'EVAr dans la matrice PP conduit à une diminution de la contrainte à la rupture en absence et en présence de PP-g-MA. Effectivement, la contrainte à la rupture passe de 26,62 MPa pour le PP à 17,48 MPa pour le mélange PP/EVAr à 17,41 MPa pour le mélange PP/EVAr/PP-g-MA. Cette diminution est attribuée à la mauvaise dispersion de la phase minoritaire dans la matrice PP, ce qui conduit à la fragilisation du système [3].

IV. Conclusion

Au cours de cette partie consacrée à l'étude des propriétés thermiques, mécaniques et spectroscopiques du PP et du mélange PP/EVAr en présence et en absence du PP-g-MA :

L'ensemble des résultats obtenus indiquent que l'incorporation de l'agent compatibilisant PP-g-MA améliore l'adhésion interfaciale entre les deux polymères et cela se traduit par l'amélioration de la stabilité thermique ainsi que des propriétés mécaniques. De plus, une augmentation de l'allongement à la rupture et du module de Young est observée. Les spectres infra-rouges permettent de nous informer sur les fonctions chimiques existantes.

Partie II : L'effet des ignifugeants sur le mélange PP/EVAr/PP-g-MA

Le rôle de l'agent ignifugeant est avant tout préventif, ce dernier a un rôle protecteur qui consiste à améliorer la stabilité thermique ainsi que le comportement au feu d'un matériau en évitant ou en retardant son inflammation. Dans cette étude, les deux ignifugeants qu'on a utilisés sont : la Cloisite 30B et le phosphore rouge.

La Cloisite 30B est une argile qui permet d'améliorer la tenue thermique par son effet barrière qui empêche le dégagement et le départ des gaz de volatilisation issus de la décomposition du polymère [6].

En revanche les composés phosphorés sont des retardateurs de flammes efficaces [7]. Mais il est nécessaire d'ajouter de grandes quantités pour obtenir des propriétés de résistance au feu intéressantes.

IV. Analyse de la structure chimique des mélanges par spectroscopie IRTF des mélanges PP/EVAr/PP-g-MA, PP/EVAr/PP-g-MA/C30B, PP/EVAr/PP-g-MA/Phr

La figure 26 montre les spectres IRTF des mélanges précédents, enregistrés dans l'intervalle $4000-500\text{ cm}^{-1}$.

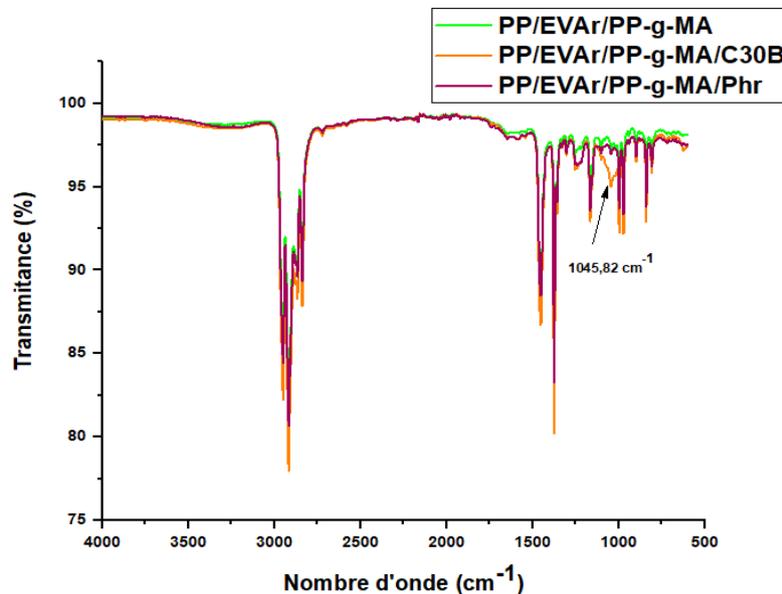


Figure 26 : Spectre infra-rouge du PP et des mélanges PP/EVAr/PP-g-MA, PP/EVAr/PP-g-MA/C30B, PP/EVAr/PP-g-MA/Phr.

Au cours de l'analyse des spectres, on voit bien qu'ils sont presque identiques, la différence se situe dans l'augmentation de l'intensité des bandes pour les mélanges contenant les ignifugeants et que pour le mélange PP/EVAr/PP-g-MA/C30B il y a une apparition de bandes d'absorption aux alentours de $1045,82 \text{ cm}^{-1}$, elle est caractéristique des vibrations d'élongation des acides carboxyliques.

VI. Etude de la stabilité thermique par ATG/DTG

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 27 et 28 sous forme de thermogrammes ATG et DTG. On constate que la dégradation se fait en une seule étape et on observe trois domaines de température différents :

- 1) **Le 1^{er} domaine** de $21,51 \text{ °C}$ à 400 °C , correspond à la zone de stabilité du polymère où la masse reste constante.
- 2) **Le 2^{ème} domaine** de 400 °C à 500 °C , correspond à la chute brutale de la masse de l'échantillon.
- 3) **Le 3^{ème} domaine** de 500 °C à 700 °C , correspond à la dégradation totale du polymère.

Les températures caractéristiques les plus importantes extraites dans les thermogrammes ATG et DTG des différents mélanges sont résumées dans le tableau IV.5.

D'après le tableau IV.5, les valeurs de températures maximales de dégradation des mélanges PP/EVAr/PP-g-MA, PP/EVAr/PP-g-MA/C30B, PP/EVAr/PP-g-MA/Phr sont respectivement égales à $455,42 \text{ °C}$ et à $458,89 \text{ °C}$ pour les deux mélanges avec ignifugeants, cette dernière est légèrement supérieure à celle du mélange PP/EVAr/PP-g-MA, ce qui implique une dégradation moins rapide pour les mélanges contenant les ignifugeants.

L'introduction des ignifugeants dans le mélange PP/EVAr/PP-g-MA a permis d'améliorer la stabilité thermique de ce dernier car la température maximale de dégradation augmente en ajoutant les ignifugeants.

Par ailleurs, les thermogrammes montrent que les mélanges PP/EVAr/PP-g-MA/C30B et PP/EVAr/PP-g-MA/Phr subissent une perte de masse de 9,57% et 13% respectivement dans l'intervalle 21- 400 °C . Pour le mélange PP/EVAr/PP-g-MA/C30B, la perte de masse est due à la décomposition des groupements hydroxyles de C30B qui produit des molécules d'eau [8].

La C30B incorporée dans le mélange a joué le rôle d'un catalyseur à basses températures et d'un inhibiteur de dégradation à hautes températures [9]. En effet, l'incorporation de la C30B dans le mélange n'a pas d'influence sur la température de début de dégradation, mais à hautes températures l'effet barrière ainsi que la stabilité thermique élevée des couches de silicate de la C30B ont amélioré la stabilité thermique du mélange.

Du et al [10] ont montré que la stabilité thermique et les propriétés de retardateurs au feu des nanocomposites à matrice polypropylène (PP) sont améliorées de manière notable par l'ajout d'halloysites (argile), la présence d'oxyde de fer (0,29% en masse) a été détectée dans les HNT. Le Fe^2O_3 pourrait agir comme additif retardateur de flammes et participer à un piégeage des radicaux lors du procédé de dégradation.

Par contre le phosphore rouge se transforme sous l'action de l'oxygène et de la chaleur en acide phosphorique ou en anhydride phosphorique qui donnent, par chauffage de l'acide polyphosphorique. Ce dernier catalyse les réactions de déshydratation qui entraînent la formation de matières organiques polyaromatiques. Certains chercheurs proposent ainsi qu'au cours de la combustion, le phosphore rouge réagit avec le polymère et induit la formation d'un char [11].

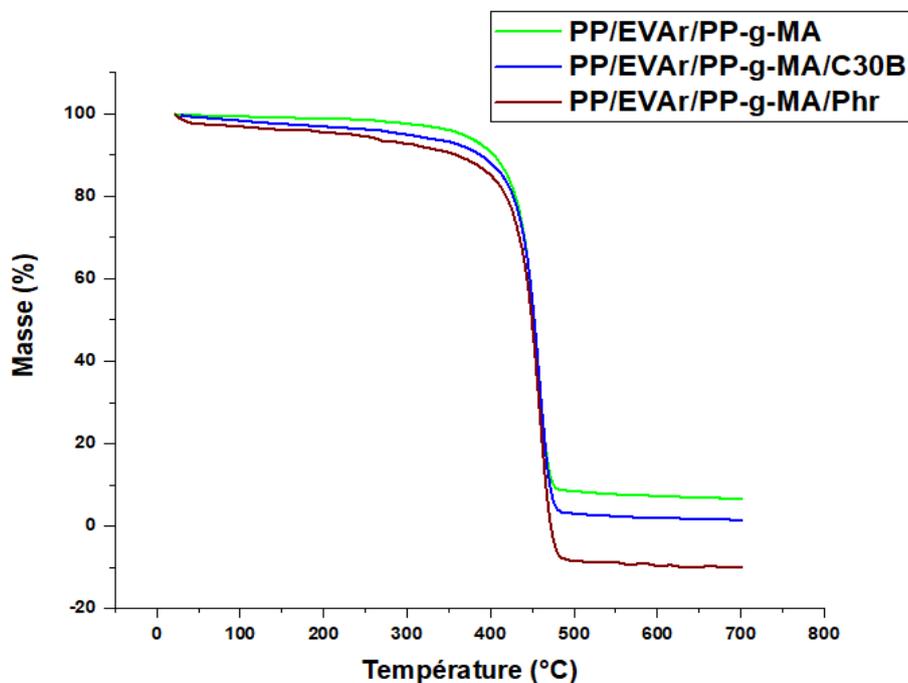


Figure 27 : Thermogrammes ATG des mélanges PP/EVA_r/PP-g-MA, PP/EVA_r/PP-g-MA/C30B et PP/EVA_r/PP-g-MA/Phr à 10°C/min.

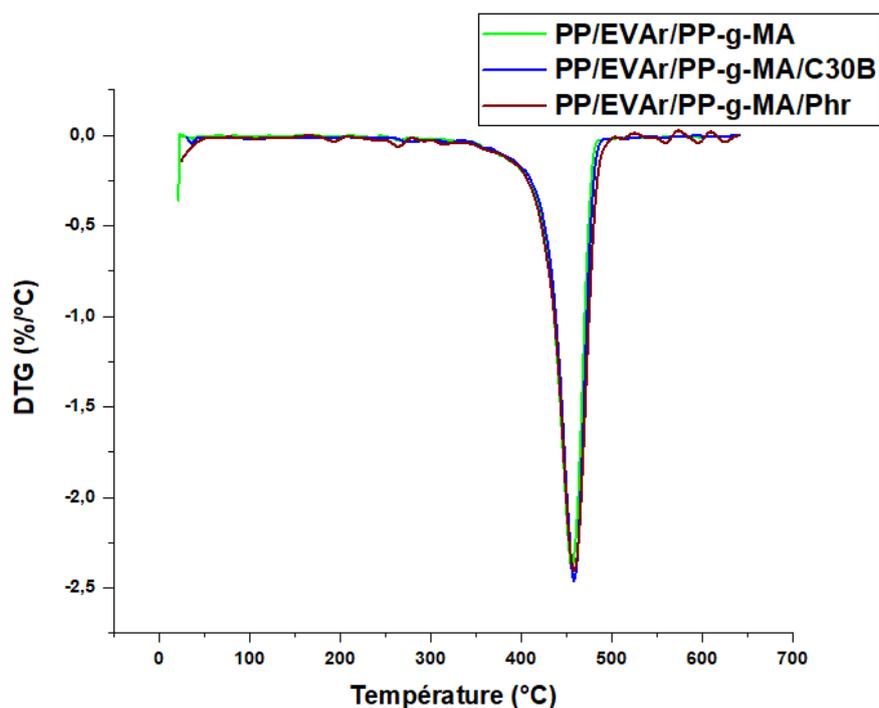


Figure 28 : Thermogrammes DTG des mélanges PP/EVA_r/PP-g-MA, PP/EVA_r/PP-g-MA/C30B et PP/EVA_r/PP-g-MA/Phr à 10°C/min.

Tableau IV.5 : Résultats des propriétés thermiques déterminées par ATG et DTG pour le mélange PP/EVA_r/PP-g-MA en ajoutant les ignifugeants à 10°C/min.

| Formulation | T | T | T | T à V _{max} | Résidu à |
|---|------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|-----------|
| | dégradation 5% (°C) | dégradation 10% (°C) | dégradation 50% (°C) | (°C) | 700°C (%) |
| PP/EVA _{r20%} / PP-g-MA | 364,73 | 403,68 | 452,13 | 455,42 | 6,48 |
| PP/EVA _{r20%} /PP- g-MA/ C30B | 296,71 | 382,55 | 452,13 | 458,89 | 1,57 |
| PP/EVA _{r20%} /PP- g-MA/ Phr | 253,10 | 358,33 | 449,03 | 458,89 | 0 |

VII. Etude des propriétés mécaniques des mélanges contenant les ignifugeants

Dans cette partie, les résultats sont analysés dans le but de mettre en évidence l'effet des ignifugeants ajoutés au mélange PP/EVAr/PP-g-MA sur les propriétés mécaniques de traction. Il est bien connu que l'allongement à la rupture est très sensible à la force d'adhésion entre les composants d'un mélange.

VII.1. Allongement à la rupture

Les figure 29, 33 et 31 montrent l'évolution de l'allongement à la rupture, du module de Young et de la contrainte à la rupture respectivement.

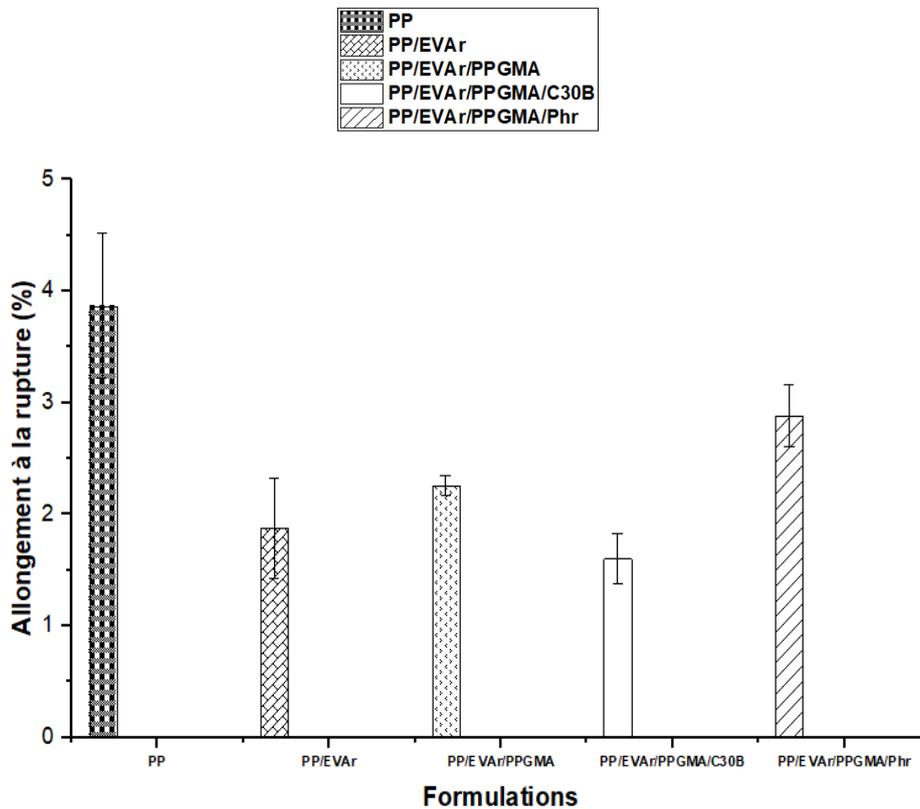


Figure 29 : Evolution de l'allongement à la rupture pour le PP et les mélanges PP/EVAr, PP/EVAr/PP-g-MA, PP/EVAr/PP-g-MA/C30B, PP/EVAr/PP-g-MA/Phr.

La présence de la Cloisite 30B dans le mélange PP/EVAr/PP-g-MA diminue l'allongement à la rupture en comparaison avec le mélange PP/EVAr/PP-g-MA sans la C30B, il était de 2,25% et a diminué à 1,60%. Ceci indique une faible adhésion interfaciale entre la C30B et le mélange PP/EVAr/PP-g-MA.

En revanche, l'ajout du phosphore rouge dans le mélange PP/EVAr/PP-g-MA a fait augmenter l'allongement à la rupture, on enregistre une élévation de l'allongement à la rupture de 2,25 % pour le mélange PP/EVAr/PP-g-MA à 2,88% pour le mélange PP/EVAr/PP-g-MA/Phr, cette augmentation est attribuée à la dispersion du phosphore rouge et à une amélioration de la compatibilité du mélange PP/EVAr/PP-g-MA.

VII.2. Module de Young

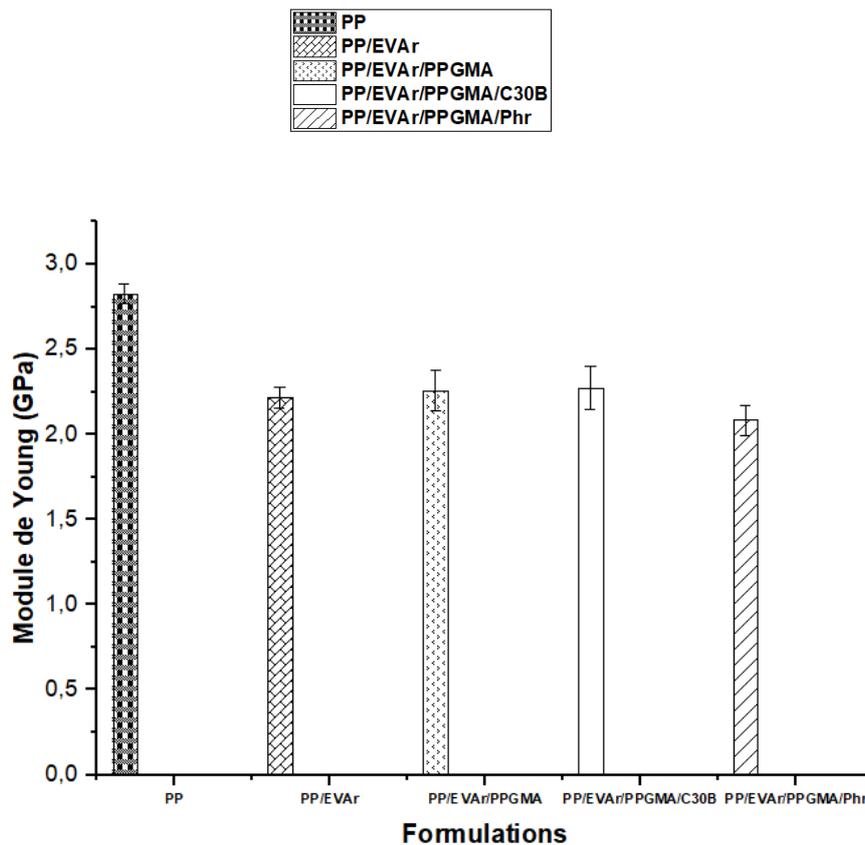


Figure 30 : Evolution du module de Young pour le PP et les mélanges PP/EVAr, PP/EVAr/PP-g-MA, PP/EVAr/PP-g-MA/C30B, PP/EVAr/PP-g-MA/Phr.

L'incorporation de la C30B dans le mélange PP/EVAr/PP-g-MA permet d'obtenir une certaine rigidité. En fait, la présence de l'argile provoque une légère augmentation du module de Young, il passe de 2,25 à 2,27 GPa. Cette augmentation est peut-être induite par le module de Young élevé de la C30B (2,75 GPa) [12].

Par ailleurs, l'incorporation du phosphore rouge dans le mélange PP/EVAr/PP-g-MA a provoqué une diminution du module de Young qui passe de 2,25 GPa pour le mélange sans le phosphore rouge à 2,08 GPa pour le mélange avec le phosphore rouge, ce résultat se traduit par une faible résistance à la déformation qui est peut-être due à la quantité ajoutée et/ou à la phase amorphe du Phr.

VII.3. Contrainte à la rupture

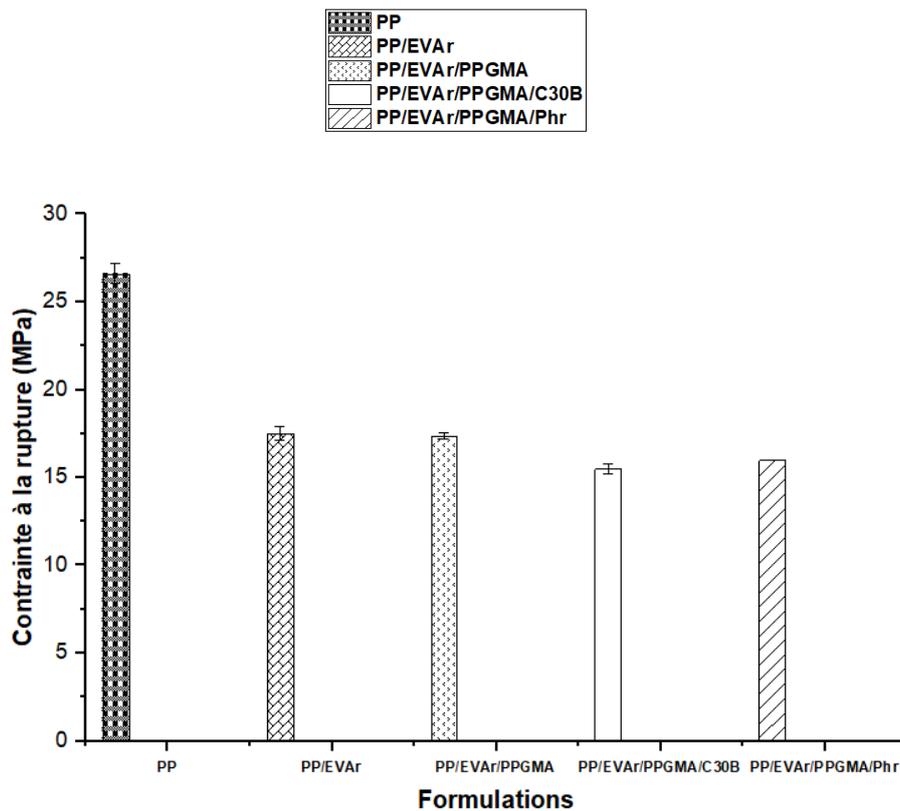


Figure 31 : Evolution de la contrainte à la rupture pour le PP et les mélanges PP/EVAr, PP/EVAr/PP-g-MA, PP/EVAr/PP-g-MA/C30B, PP/EVAr/PP-g-MA/Phr.

L'incorporation de la C30B dans le mélange PP/EVAr/PP-g-MA conduit à une diminution de la contrainte à la rupture. Effectivement, nous enregistrons une contrainte de 17,34 MPa pour le mélange sans la C30B et une contrainte de 15,49 MPa pour le mélange contenant la C30B. Cette diminution est attribuée à la mauvaise dispersion de la C30B qui conduit à la fragilisation de système.

L'ajout du phosphore rouge dans le mélange PP/EVAr/PP-g-MA aussi conduit à la diminution de la contrainte à la rupture comparativement au mélange sans le phosphore rouge,

elle passe de 17,34 MPa pour le mélange sans phosphore rouge à 15,99 MPa pour le mélange avec le phosphore rouge. Cette baisse de contrainte est attribuée à la quantité du phosphore rouge ajoutée [7].

VIII. Conclusion

Dans cette partie, destinée à l'étude des propriétés thermiques, mécaniques et spectroscopiques des mélanges PP/EVAr/PP-g-MA/C30B, PP/EVAr/PP-g-MA/Phr, on observe que la présence des ignifugeants dans le mélange améliore la stabilité thermique de celui-ci. D'après la discussion des résultats, on constate que parmi les deux ignifugeants utilisés, la C30B provoque une meilleure stabilité avec des propriétés mécaniques moins importantes contrairement au phosphore rouge qui présente une stabilité thermique moins bonne avec des propriétés mécaniques élevées. En ce qui concerne l'étude spectroscopique, le mélange PP/EVAr/PP-g-MA/C30B possède des bandes d'absorption plus intenses et présente de nouvelles bandes d'absorption.

Références bibliographiques

- [1] **D.G. Dikobe, A.S. Luyt**, « Morphology and properties of polypropylene/ethylene vinyl acetate copolymer/wood powder blend composites », *express Polymer Letters* Vlo3, N°3, (2009), p. 190-199.
- [2] **S. Kinzy, R. Falcone**, « Thermogravimétric analysis of polymers », In: H. Labo and J. V. Bonilla (Ed.), *Handbook of lastics Analysis*, Marcel Dekker, New York, (2003).
- [3] **B. Dairi**, « Récupération des déchets de PET et leur utilisation dans les mélanges PP/PET et PP/PET/Farine de bois », Université de Bejaïa, (2015).
- [4] **K. Friedrich, M. Evstatiev, S. Fakirov, O. Evstatiev, M. Ishii, M. Harras**, « Microfibrillar reinforced composites from PET/PP blends:preprocessing, morphology and mechanical properties », *Composites Science and Technology*, 65 (2005), p. 107-116.
- [5] **A. Maciel, V. Salas, O. Manero**, « PP/EVA Blends: Mechanical properties and morphology. Effect of Compatibilizers on the Impact Behavior », Mexico, (2004).
- [6] **K. Parakalan, J. Zhang, J. Yan, A. Shahbazi, L. Uitenham, J. Lou**, *Envirenmental Science and Technology*, 219, (2009).
- [7] **D. Price, K. Pyrah, T.R. Hull, G.J. Milnes, J.R. Ebdon, B.J. Hunt et P. Joseph**, Flame retardance of poly(methyl methacrylate) modified with phosphorus-containing compounds. *Polymer Degradation and Stability*, 77(2), (2002), p. 227-233.
- [8] **L. Sami, N. Anza, D. Perrin, J. M. Lopes-Cuesta**, *Polymer Degradation and Stability*, 95, 382, (2010).
- [9] **M. Beztout**, « Effet de l'introduction des nanoparticules argileuses sur les propriétés physico mécaniques des composites PVC/Fibres cellulosiques traitées et non traitées », Université de Bejaïa, (2015).
- [10] **M. Du, M. Guo et D. Jia**, « Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene). *EuropeanPolymer Journal*, 42 (6), (2006), p. 1362-1369.
- [11] **B. Friederich**, « Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement », Université Paul Verlaine de Metz, (2011).

- [12] **T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. R. Paul**, « Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites ». *Polymer*, 44, (2003), p. 7545-7556.
- [13] **Y. Perrot**, « Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique composite verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance cas des résines polyester limitant les émissions de styrène », Paris, (2006), p. 1-235.
- [14] **B. Yu, V. T. K. Thomas**, « Modeling of thermo-physical properties for FRP composites under elevated and high temperature », *Composites Science and Technology*, (2007), p. 3098-3109.
- [15] **Z. Hamadi**, « Etude du comportement d'un composite verre/polyester sous sollicitation thermique », Université de Boumerdes, (2012).
- [16] **H.L. Friedman**, « Kinetics of thermal degradation of charforming plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic ». *Journal of Polymer Science PartC : Polymer Symposia*, Vol 6, N°1, (1964) p. 183-185.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion

L'objectif de ce présent travail consiste à mettre au point des solutions pour améliorer les propriétés ignifugeantes d'un mélange dont le polymère de base est le Polypropylène qui est utilisé dans le domaine de câblerie en raison de ses bonnes propriétés telles que les propriétés thermiques.

Pour des raisons économiques et environnementales, nous avons envisagé de mélanger le polypropylène (PP) avec un autre polymère présentant des propriétés intéressantes, et dans le but d'améliorer les propriétés du PP, nous avons choisi l'éthylène acétate de vinyle recyclé.

Dans la présente étude, nous avons utilisé deux types de retardateurs la Cloisite 30B et le phosphore rouge afin d'améliorer les propriétés ignifugeantes du mélange.

Dans la première partie de la présente étude, les mélanges PP/EVAr présentent une meilleure stabilité thermique par rapport à la matrice de base (PP). Cependant, ces dernières présentent une séparation de phase avec une mauvaise dispersion de l'EVA dans la matrice PP, traduisant une perte des propriétés mécaniques. Après l'ajout du PP-g-MA, nous avons enregistré une amélioration des propriétés thermiques et mécaniques.

L'ensemble des résultats obtenus permet de conclure que l'ajout de la C30B et le phosphore rouge à un mélange PP/EVAr/PP-g-MA, présentent de meilleurs propriétés thermiques et mécaniques.

Résumé

L'objectif de ce présent travail est l'étude des propriétés thermiques d'un mélange polymérique à base de polypropylène (PP) et de l'éthylène acétate de vinyl en ajoutant des retardateurs de flammes.

Le travail est divisé en deux parties, la première est consacrée à l'études des propriétés chimiques, thermiques et mécaniques des mélanges PP/EVAr préparés à l'état fondu en présence et en absence d'un agent de couplage (PP-g-MA). Les résultats obtenus ont été discutés par rapport aux polymères de base. Le mélange PP/EVAr étant immiscible présente une mauvaise adhésion interfaciale, mais après addition du PP-g-MA, les conditions interfaciales sont améliorées, ce qui engendre une amélioration des propriétés thermiques et mécaniques.

La deuxième partie rapporte les résultats de l'effet des ignifugeants sur les propriétés du mélanges PP/EVAr/PP-g-MA. Les analyses ATG et DTG ont révélé que la dégradation thermique du mélange contenant les ignifugeants est moins lente que celle du mélange qui n'en contient pas.

Mots clés : Mélange polymérique PP/EVAr, immiscibilité, agent de compatibilisation (PP-g-MA), ignifugeants, dégradation thermique.