

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A MIRA-BEJAIA



Faculté des sciences et Technologies
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin de Cycle

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des polymères

Thème :

**Modification d'un polyester par un
recyclé de polystyrène choc (HIPS)
issus des équipements électriques et
électroniques obsolètes**

Réalisé par :

 M. FARHI Zidane

Soutenu le 04/07/2022 devant un jury composé de :

Dr KERROUCHE Djamila

Présidente

Pr REZGUI Farouk

Examineur

Dr BAOUZ Touffik

Encadrant

Année universitaire 2021-2022

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon promoteur Dr BAOUZ Touffik pour l'aide très précieuse et sa contribution à l'accomplissement de ce travail dans les meilleures conditions, avec mon immense gratitude et mes sincères respects. Mes remerciements vont également à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Aux membres du jury qui me fait l'honneur d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

DÉDICACE

Tout d'abord, louange à " Allah " qui m'a guidé sur le droit chemin tout au long du travail et m'a inspiré les bons pas et les justes réflexes. Sans sa miséricorde, ce travail n'aura pas abouti.

A mes très chers parents messaud et nadia que je prie le bon dieu de les accordés une longue vie et une bonne santé.

À mes très chers frères et sœur pour leurs soutiens moral ou physique durant toutes ces années et que Dieu les bénisse et les protèges de tout mal.

A la mémoire de mes grands-parents que dieu les accueille dans son vaste paradis.

Mes amies et mes camarades, mes enseignants et mes collègues d'études. Et à la gentillesse des personnes qui m'ont aidé.

A tous ceux qui ont illuminé la voie de la science.

Zidane

Sommaire

REMERCIEMENTS

SOMMAIRE

Liste des abréviations.....	8
Liste des tableaux.....	9
Liste des figures.....	10
INTRODUCTION	1
Références bibliographiques.....	3

Chapitre I

Le biopolymère poly (acide- lactique) (PLA)

Introduction	5
I.1. Généralités sur les biopolymères biodégradables	5
I.2. Classification des biopolymères	5
I.3. Poly (acide –lactique) (PLA)	6
I.4. Synthèse du PLA	8
I.4.1. Propriétés du PLA	9
I.4.2. Avantages et inconvénients du PLA	13
I.4.3. Applications du PLA.....	13
Références bibliographiques	15

Chapitre II

Les polymères styréniques

II.1. Présentations des polymères styréniques	18
II.2. Monomères constitutifs	18
II.2.1. Styrène	18
II.3. Le polystyrène choc (HIPS)	19
II.3.1. Structure du HIPS	20
II.4. Mise en œuvre du HIPS.....	21
II.4.1.1. Injection	21

Sommaire

II.4.1.2. Extrusion	21
II.4.1.3. Thermoformage.....	21
II.4.2. Propriétés du HIPS	21
II.4.2.1. Diverses propriétés du HIPS	22
II.4.3. Utilisation du HIPS.....	22
II.4.4. La polymérisation du HIPS	23

Références

bibliographiques.....	25
------------------------------	-----------

Chapitre III

Les mélanges polymériques

III.1. Définition des mélanges polymériques	28
III.2. Différents mélanges polymériques.....	28
III.3. Intérêt des mélanges polymériques	29
III.4. Thermodynamique des mélanges polymériques	29
III.4.1. Théorie de Flory Huggins.....	30
III.4.2. Stratégies de compatibilisation des mélanges polymères hétérogènes.....	31
III.5. Objectifs de la comptabilisation.....	31
III.5.1. Différentes voies de compatibilisations.....	31
III.5.1.1. Procédé physique	31
III.5.1.2. Procédé réactif	32
III.6. Méthodes d'étude de la miscibilité	32

Références Bibliographiques.....	33
---	-----------

Chapitre IV

Etat de l'art sur les mélanges PLA/polymères styréniques

Références bibliographiques.....	45
---	-----------

Chapitre V

Procédures expérimentales

Introduction.....	49
--------------------------	-----------

V.1. Objectif.....	50
---------------------------	-----------

Sommaire

V.2.1. Matériaux Utilisés (PLA, HIPS, PSMA).....	50
V.2.2. Synthèse du Poly (styrene-co-methyl acrylate) (PSMA).....	50
V.2.3. Caractérisation du PSMA.....	50
V.2.4. Préparation des mélanges PLA/HIPS modifiés par PSMA.....	51
V.2.5. Caractérisation des mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA.....	51
V.3. Résultats et discussions.....	52
V.3.1. Caractérisation du PSMA	52
V.3.2. Propriétés mécaniques des mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA.....	54
V.3.3. Comportement rhéologique des mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA	56
V.3.4. Propriétés thermiques des mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA.....	58
Conclusion générale	62
Références bibliographiques.....	63

Liste des abréviations

Liste des abréviations

ABS : Acrylonitriles butadiène styrène

DSC : Analyse calorimétrique différentielle

G' : Module de stockage

G'' : Modules de perte

HIPS : High impact polystyrène

IRTF : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

PC : Polycarbonate

PLA : Poly (acide –lactique)

PS : Polystyrène

PSMA : Poly (styrène-co-méthyl acrylate)

RMS : Spectrométrie mécanique rhéométrique

SEBS : Styrène-éthylène-butylène-styrène

MEB : Microscopie électronique à balayage

T_c : Température de cristallisation à froid

T_f : Température de fusion

T_g : Température de transition vitreuse

St : Styrène

MA : Méthyl acrylate

Liste des tableaux

Tableau I.1: Comparaison des propriétés mécaniques du PLA avec ceux de plusieurs plastiques traditionnels.....	10
Tableau I.2: Propriétés thermique du (PLA)	11
Tableau III.1: Caractéristiques du HIPS	21
Tableau III.2: Les deux résines styréniques employées dans les équipements électriques, et électroniques	23
Tableau V.1: Résultats DSC du PLA et des mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA lors du deuxième cycle de chauffage.....	59

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : Origine des matrices bioplastiques	6
Figure I.2 : Structure de la molécule du PLA.....	7
Figure I.3 : Les deux formes stéréoisomères de l'acide lactique	7
Figure I.4 : Les trois isomères du Lactide.	9
Figure I.5 : Synthèse de poly(acide-lactique) (PLA)-(1: Polycondensation direct ;2: polymérisation par ouverture de cycle).....	9
Figure I.6 : Application du PLA.....	14
Figure II.1 : Structure de la molécule du PS.	18
Figure II.2 : Le poly (styrène-co acrylonitrile) et le poly (méthyle méthacrylate).....	19
Figure II.3 : Micrographie du microscope électronique à transmission (MET) du HIPS	19
Figure II.4 : Unités isométriques microstructurales du polybutadiène.....	20
Figure II.5 : Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du HIPS.....	20
Figure V.1 : Spectre IRTF du PS, du PMA et du PSMA.....	53
Figure V.2 : Les images MEB de la surface fracturée par impact des mélanges PLA/HIPS : (a,b) 0PLA/HIPS ; (c,d) 05PLA/HIPS ; (e,f) 2PLA/HIPS.	54
Figure V.3 : Courbes contrainte-déformation des mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA...55	
Figure V.4 : Propriétés mécaniques des mélanges PLA/HIPS avec différents teneurs en PSMA : (a) résistance à la traction ; (b) module de traction; (c) résistance au choc Charpy avec entaille. ...56	

Liste des figures

Figure V.5 : Dépendance en fréquence de (a) la viscosité complexe, (b) du module de stockage dynamique, (c) du module de perte du PLA, du HIPS et des mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA obtenus à 180°C.57

Figure V.6 : Courbes DSC du deuxième cycle de chauffage du PLA, et des mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA.58

Introduction

Introduction

Chaque seconde sur terre, une surface de forêt équivalente à 19 courts de tennis disparaît, le désert augmente de 78 m² en Chine, 1600T de glace fondent en Groenland et 720 T de CO₂ sont émises à partir de pétrole dans l'atmosphère. Ces chiffres montrent qu'il est crucial de prendre en compte les effets des activités humaines sur l'environnement. C'est dans ce cadre que se développent les éco matériaux et que le terme de développement durable est de plus en plus évoqué. Cette notion de développement durable exige une prise en compte des problèmes d'environnement [1].

Le plastique est composé de plusieurs produits toxiques polluants pour les sols, l'air et l'eau en plus c'est un matériau à longue durée de vie (biodégradabilité très lente), ses déchets représentent un réel danger pour la vie urbaine avec ses répercussions sur la santé publique, la faune et la flore terrestre et marine. Son enfouissement signifierait la préservation des matières nocives pour toujours. Le Programme Environnemental des Nations Unies a estimé en 2006 que chaque mile carré d'océan contient 46.000 morceaux de plastique flottants. Plus d'un million d'oiseaux de mer et environ 100.000 mammifères marins meurent chaque année après l'ingestion ou l'enchevêtrement dans les débris de plastique [2].

Les polymères biodégradables (biopolymères) qui ont fait l'objet de nombreuses recherches, apparaissent comme une alternative de plus en plus crédible pour répondre aux préoccupations environnementales causés par l'utilisation excessive, des plastiques. Les biopolymères se divisent en deux classes : les agro-polymères, tels que l'amidon, les protéines etc., et les biopolyesters (PLA, ...). Cependant, alors que les bioplastiques ont connu une croissance extensive dans des applications telles que les films emballages jetables, ils présentent encore de faibles propriétés mécaniques pour être utilisés dans des applications telles que celles trouvées dans l'industrie automobile [3].

Le but de la préparation des mélanges polymériques est de modifier ou d'améliorer les propriétés des matériaux qui ne peuvent être obtenus par synthèse directe d'homopolymères ou de copolymères. Ils sont très intéressants car leurs propriétés dépendent des polymères de base et peuvent donc varier avec la composition du mélange. Cependant, il convient de souligner que la préparation des mélanges polymériques peut être compliquée, car peu de polymères sont complètement miscibles. Aujourd'hui, nous savons que les polymères partiellement miscibles peuvent offrir d'excellentes propriétés de mélange grâce à leur synergie particulière [4].

Un mélange de PLA / polyester choc (HIPS, High Impact Polystyrène) peut être largement utilisé dans de nombreuses applications telles que les films multicouches. Le but de l'ajout de HIPS est

Introduction

d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques du PLA [5]. L'objectif de ce travail est de mettre en évidence ce mélange polymérique qui pourrait être utilisé dans plusieurs domaines en étudiant l'effet du HIPS recyclé sur le comportement rhéologique et mécanique des mélanges du PLA/HIPS. Par ailleurs une miscibilité de ces mélanges a également été étudiée. Les résultats obtenus peuvent être utilisés comme information de base.

Cependant, en raison du manque de machines de transformations polymères et d'équipements de caractérisation, ce travail a été réalisé théoriquement en adoptant pour la partie expérimentale initialement définie dans notre plan d'action, un travail existant dans la littérature.

Ce travail comporte principalement cinq chapitres qui se présentent comme suit :

Le premier chapitre : Présente des généralités sur les biopolymères (leurs descriptions, les propriétés des biopolymères plus particulièrement le PLA).

Le deuxième chapitre : Est consacré à un rappel bibliographique sur les mélanges des polymères (Intérêt des mélanges de polymères, les différents mélanges de polymères et la thermodynamique des mélanges).

Le troisième chapitre : Il présente les polymères styréniques (Leurs descriptions, leurs types et une étude bibliographique sur le HIPS.)

Le quatrième chapitre : Est consacré à l'état de l'art sur les études qui ont été déjà faites dans le domaine des mélanges de PLA avec le HIPS et les polymères styréniques en général.

Le cinquième chapitre : Décrit la méthodologie expérimentale ainsi que les techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail. Le procédé de mélange et de mise en forme des mélanges à l'état fondu employés lors de cette étude sont aussi décrits. Tous les résultats de la caractérisation des mélanges PLA/HIPS ainsi que leur discussion sont aussi présentés avec des illustrations.

Une conclusion générale qui résume les résultats trouvés est donnée à la fin de ce chapitre.

Références bibliographiques

- [1]: Halada, K., 2003. Progress of ecomaterials toward a sustainable society. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7, pp.209-216.
- [2] : Rachid, D.R.I.S., 2016. First assessment of sources and fate of macro-and micro-plastics in urban hydrosystems: Case of Paris megacity (Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale).
- [3]: Arrakhiz, FZ, El Achaby, M., Benmoussa, K., Bouhfid, R., Essassi, EM et Qaiss, A., 2012. Évaluation des propriétés mécaniques et thermiques du polypropylène compatibilisé renforcé de fibres de pomme de pin. *Matériaux et conception*, 40, pp.528-535.
- [4]: Painter, P.C., Graf, J.F. and Coleman, M.M., 1991. Effect of hydrogen bonding on the enthalpy of mixing and the composition dependence of the glass transition temperature in polymer blends. *Macromolecules*, 24, pp.5630-5638.
- [5]: Amriout, L., 2019. Amélioration des propriétés ignifugeantes d'un mélange Polypropylène/Ethylène Acétate de Vinyle recyclé (Mémoire de master, Université Abderrahmane Mira-Béjaia).

Chapitre I

Le biopolymère poly (acide- lactique) (PLA)

Introduction

L'étude et l'amélioration des propriétés physiques des matériaux à base de polymères constituent ces dernières décennies un domaine qui d'un intérêt croissant sur le plan industriel que sous l'aspect fondamental. L'approche classique consiste à faire appel à des mélanges de polymères de caractéristiques physiques différentes en vue d'obtenir un matériau aux propriétés requises.

La plupart des polymères de nature chimique différente sont incompatibles et leurs mélanges se présentent sous forme biphasique. Du point de vue thermodynamique explicité par la loi de Flory-Huggins qui donne l'expression la plus simple de l'énergie libre d'excès, seul les couples de polymères à enthalpie de mélange négative se mélangent [01]. L'intérêt suscité par cette classe de matériaux tient non seulement à la facilité de leurs élaborations, mais aussi au fait qu'il est possible de produire une large gamme de matériaux possédant des propriétés différentes et améliorées par rapport à celles de chaque polymère pris séparément. Toutefois, comme la plupart des mélanges de polymères sont immiscibles, l'ajout d'un compatibilisant est une nécessité [02].

I.1. Généralités sur les biopolymères biodégradables

Les polymères à base de ressources renouvelables ont attiré beaucoup d'attention ces deux dernières décennies pour deux raisons essentielles : la première raison est la prise de conscience de la limite de nos ressources en pétrole et la deuxième vient des inquiétudes au niveau écologique dues à la durée de vie très longue des polymères synthétiques d'origine pétrochimique. Selon l'ASTM (American Society for Testing and Materials), le mot « biodégradable » signifie capable de subir une décomposition en biomasse, en dioxyde de carbone et en méthane. Le mécanisme prédominant entraîne une perte des propriétés physiques et mécaniques. Les matériaux biodégradables subissent généralement une dégradation sous l'action des microorganismes naturels tels que les bactéries, les champignons et les algues qui sont des organismes importants de la biodégradation.

La biodégradation représente l'un des principaux mécanismes de libération dans l'environnement de la plupart des produits chimiques. Elle est définie comme une sorte de dégradation causée par l'activité biologique, principalement par les micro-organismes ou l'action enzymatique. [1].

I.2. Classification des biopolymères

Les bioplastiques peuvent être catégorisés selon plusieurs méthodes. Ils peuvent entre autres être classifiés selon leurs compositions chimiques, leurs méthodes de synthèse, leurs procédés de fabrication, leurs importances économiques ou leurs applications. Une classification selon l'origine des ressources

(renouvelables ou non renouvelables) et la gestion en fin de vie (biodégradable ou non biodégradable) a également été couverte précédemment et est présentée sur la figure I.1 [2].

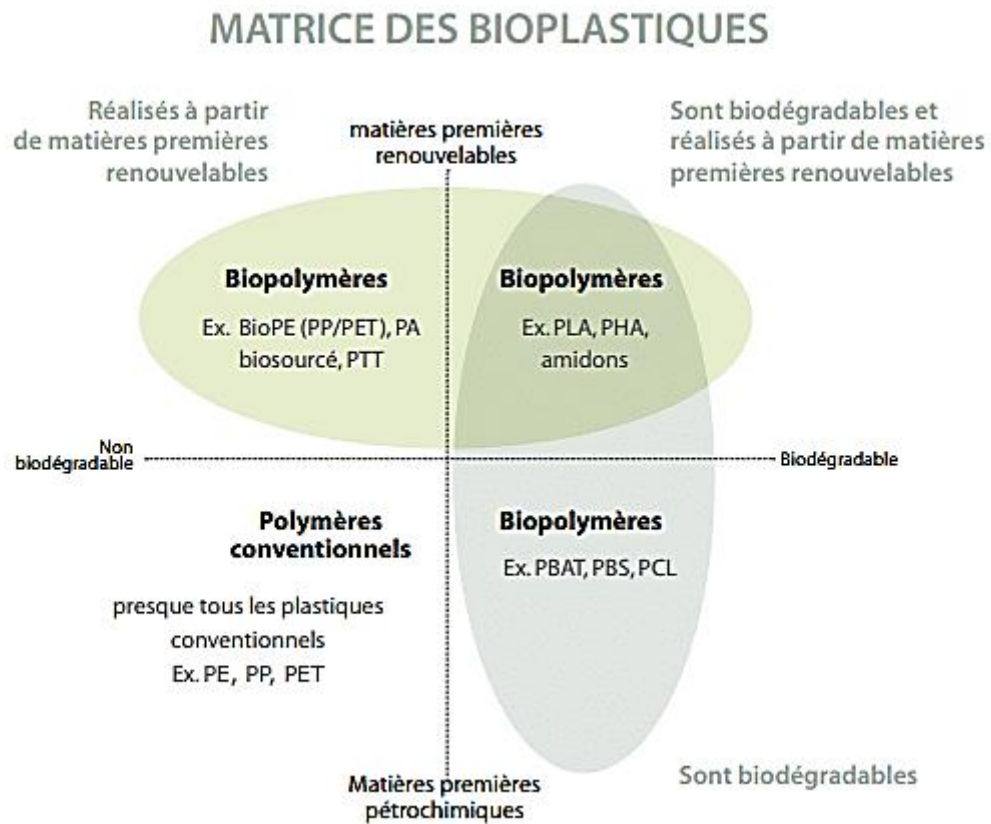


Figure I.1 : Origine des matrices bioplastiques. [2]

La classification par procédé de fabrication a plutôt été privilégié, afin de présenter et expliquer les différents types de bioplastiques [2]

- ✓ La figure I.1 ci-dessous représente les quatre groupes ainsi classifiés ;
- ✓ Groupe 1 : Les bioplastiques naturels issus directement de la biomasse ;
- ✓ Groupe 2 : Les bioplastiques issus des microorganismes par fermentation microbienne ;
- ✓ Groupe 3 : Les bioplastiques obtenus par synthèse à partir de monomères renouvelables ;
- ✓ Groupe 4 : Les bioplastiques pétrochimiques biodégradables

I.3. Poly (acide –lactique) (PLA)

Avec l'extraordinaire développement des biopolymères, les polyesters biodégradables tels que les poly (acide –lactique) (PLA) ; se sont imposés comme des matériaux révolutionnaires dans les emballages alimentaires, l'industrie textile et de l'industrie habillement.

Le PLA est le plus prometteur de tous. C'est un bio polyester synthétique, linéaire et aliphatique. (Figure I.2), C'est un polymère thermoplastique qui peut être amorphe ou semi-cristallin selon la stéréochimie du squelette carboné [3].

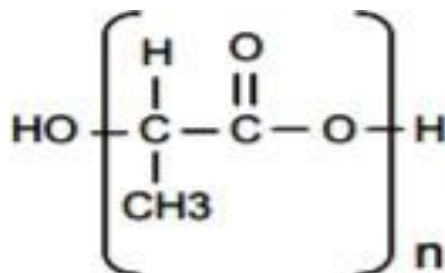


Figure I.2 : Structure de la molécule du PLA [3].

Il s'agit d'une molécule chirale ; il existe deux stéréoisomères distincts de l'acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (Figure I.3). La forme la plus abondante dans la nature est l'isomère L. [3]



Figure I.3 : Les deux formes stéréoisomères de l'acide lactique [3].

Le PLA a reçu beaucoup d'attention en raison de ses ressources renouvelables, sa biocompatibilité, sa biodégradation, sa bonne performance mécanique, et la transparence du matériau final [3]. Aussi, un large spectre de propriétés d'écoulement est disponible par simple modification architecturale du PLA, permettant ainsi l'utilisation de ce biopolymère dans beaucoup de procédé de transformation. Le PLA est alors largement répandu dans le domaine du biomédicale, de l'emballage et du textile. Ainsi, le PLA est prévu pour concurrencer les polymères pétrochimiques tels que le PET, le PP et le PS. Malheureusement, le coût élevé, le manque de stabilité thermique et hydrolytique ainsi que la faible résilience limitent l'utilisation de ce biopolymère. Ces défauts sont pour la plupart surmontés par mélangeage du PLA avec d'autres polymères, des charges, ainsi que la modification chimique du polymère [4].

I.4. Synthèse du PLA

Carothers est l'un des premiers à s'être intéressé à la synthèse du PLA à partir de l'acide lactique, dès 1932. Il obtient cependant un polymère de faible masse molaire possédant des propriétés mécaniques faibles. On confond souvent entre le poly (acide –lactique) et le polylactide, car ils possèdent les mêmes unités répétitives. La différence entre les deux termes vient du fait que l'acide polylactique est synthétisé directement à partir d'acide lactique alors que le polylactide est produit à partir de lactide. Le PLA peut être obtenu synthétiquement suivant deux schémas, dépendant de la masse moléculaire souhaitée. [5].

❖ Polycondensation directe de l'acide lactique

La polycondensation directe de l'acide lactique a été révélée par Carothers lors de la toute première synthèse de l'acide polylactique. Elle fait intervenir une réaction d'estérification nécessitant un solvant, et un système sous haute pression et des monomères d'une très grande pureté, afin d'éviter la formation de produits secondaires. Cette méthode possède plusieurs inconvénients. Non seulement elle est très onéreuse, mais aussi elle ne permet de produire que des polymères à faible masse moléculaire (104 g/mol) [6].

❖ Polymérisation par ouverture de cycle(ROP)

C'est la voie la plus utilisée industriellement et qui permet d'accéder directement à des masses molaires élevées ($M_w \geq 100\,000$ g/mol).

Elle peut être effectuée en solution, en masse, à l'état fondu ou en suspension, en fonction du type de catalyseur utilisé. Cette voie consiste, dans un premier temps, en la formation de l'acide lactique en lactide cyclique (3,6- diméthyle 1,4-dioxane 2,5-dione) par condensation de deux molécules d'acide lactique. Un mélange de L-acide, D-lactide et méso-lactide est obtenu puisque l'acide lactique est une molécule chirale (forme stéréo-isomère). La figure I.4 montre la structure chimique de ces trois lactides. La deuxième étape consiste à une ouverture du cycle(polymérisation) en présence d'un catalyseur, le catalyseur généralement utilisé est le 2- éthylhexanoate d'étain appelé octanoate d'étain. Cette polymérisation (ROP) présente l'avantage de travailler en absence de solvant et permet d'avoir un PLA avec des masses molaires élevées. [7].

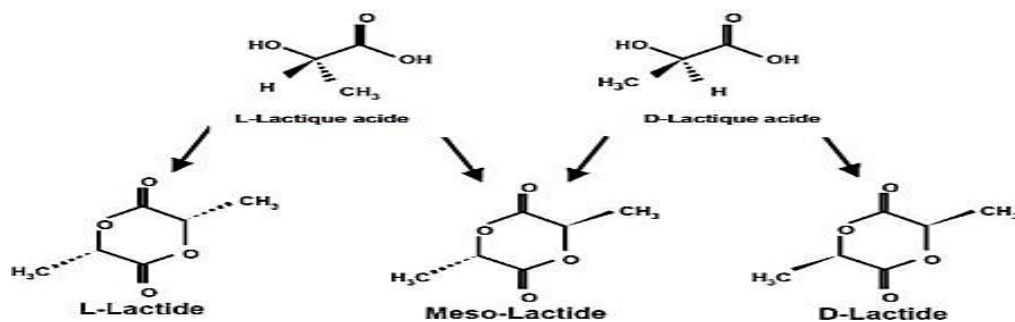


Figure I.4 : Les trois isomères du Lactide.

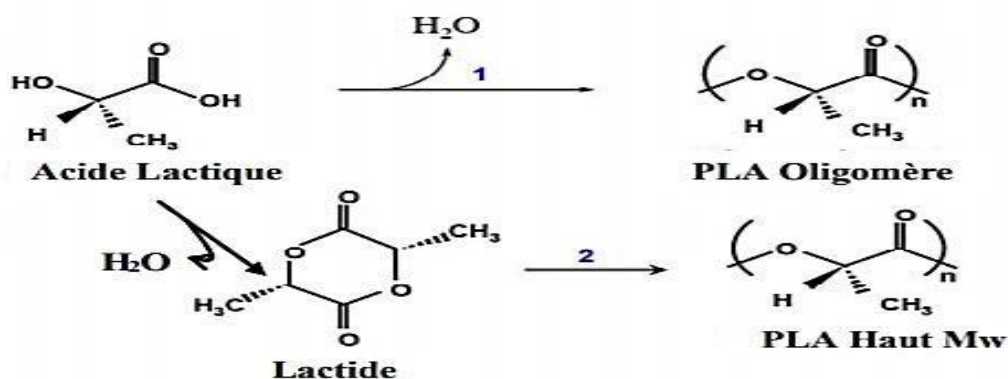


Figure I.5 : Synthèse du poly(acide –lactique) (PLA) – (1 : Polycondensation directe ; 2 : polymérisation par ouverture de cycle) [8]

I.4.1. Propriétés du PLA

L'acide polylactique est bien connu pour sa facilité de mise en œuvre, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité. Il présente différentes propriétés chimiques et physiques en raison de sa chiralité ainsi en faisant varier sa composition et sa masse molaire, une large gamme de propriétés physiques et mécaniques peut être obtenue. [9].

❖ Propriétés mécaniques

Le PLA possède de bonnes propriétés mécaniques, comparé aux thermoplastiques traditionnels. Il a une faible résistance aux chocs, comparable au PVC non plastifié. La dureté et la rigidité du PLA sont assez importantes pour des applications telles que les emballages plastiques jusque-là réalisés en polypropylène (PP), polystyrène (PS), ou polyéthylène téréphtalate (PET). Le tableau I.1 montre une comparaison des propriétés mécaniques du PLA à ceux d'autres plastiques traditionnels (PEHD, PP, PS). Il est évident que le PLA ressemble étroitement au polystyrène, caractérisé par un module élevé et une faible elongation à la rupture. C'est-à-dire, le PLA est relativement fragile mais possède une bonne

rigidité. Pour des perspectives d'applications, le PLA devrait pouvoir concurrencer le PS [9].

Tableau I.1: Comparaison des propriétés mécaniques du PLA avec ceux de plusieurs plastiques traditionnels [10].

Polymères	Module de traction (MPa)	Choc Izod entaillé (J/m)	Module en flexion (MPa)	Elongation à la rupture (%)
PLA	3834	24 ,6	3689	4
PS	3400	27,8	3303	2
PP	1400	80,1	1503	400
PEHD	1000	128,16	800	600

❖ Propriétés physiques

La densité du PLA ($1,24 \text{ g/cm}^3$) est inférieure à celle du PET ($1,34 \text{ g/cm}^3$), mais supérieure à celle du HIPS ($1,05 \text{ g/cm}^3$) et également supérieure à celle de nombreux autres polymères classiques qui ont une densité comprise entre $0,8$ et $1,1 \text{ g/cm}^3$ (par exemple, le PP est à $0,92$ et le PEBD à $0,90$). Le PLA est raisonnablement transparent et présente une brillance élevée et un faible trouble. Les propriétés optiques du PLA sont sensibles aux additifs et aux effets de fabrication ; en particulier, comme un degré de cristallinité plus faible entraîne une transparence plus élevée, le PLA hautement cristallin a de mauvaises propriétés optiques, à moins que la transparence ne puisse être préservée en minimisant la taille des cristallites, comme cela peut être fait avec les clarificateurs en PP, par exemple [10].

❖ Propriétés thermiques

Le PLA est un polymère semi-cristallin. Comparé aux autres polymères thermoplastiques cristallins et semi-cristallins, le PLA présente une température de fusion relativement faible, dont son point de fusion est généralement entre 170 et 180 °C , et une température de transition vitreuse de 55 à 65 °C , après le réchauffement de ce matériau au point de fusion et ensuite un refroidissement lent, le PLA peut cristalliser dans la gamme de température entre 80 à 130°C . D'autres propriétés du PLA sont données dans le tableau I.2 [11].

Tableau I.2: Propriétés thermique du (PLA) [11].

Propriétés	Conditions	Valeurs
Chaleur de fusion, ΔH_f	- L-PLA de cristallinité complète	146 KJ/mol
	- Après extrusion	2.5 KJ/mol
	- Après étirage à chaud	6.4 KJ/mol
Capacité thermique, C_p	- L-PLA de $M_v = 5300$	0,6 JK ⁻¹ g ⁻¹
	- L-PLA de $M_v = (0,2-6,91) \delta 10^5$	0,54 JK ⁻¹ g ⁻¹
Température de transition vitreuse, T_g	- L-PLA de différents poids moléculaires	53 – 64 °C
	- D,L-PLA de différents poids moléculaires	50 – 57 °C
Température de fusion, T_f	- D-PLA moulé à chaud	171 °C
	- L-PLA de différents poids moléculaires	145 – 186 °C
Température de décomposition, T_d	- L-PLA de $M_w = (0,5-3) \delta 10^5$ D, L-PLA de $M_w = (0,21-5,5) \delta 10^5$	235 – 255 °C 255 °C

❖ Propriétés rhéologiques

Pour un procédé de fabrication et une application donnée, la connaissance des propriétés rhéologiques du PLA à l'état fondu présente un intérêt particulier. Elles dictent la façon dont le polymère s'écoule pendant le processus de la transformation. Elles dépendent fortement de la température, de la masse molaire ainsi que du taux de cisaillement. Le PLA semi-cristallin a une viscosité de cisaillement supérieure de celle du PLA amorphe. La température de transformation du PLA dépend de sa viscosité de fusion, qui dépend à son tour de la masse moléculaire moyenne, du rapport L/D, du taux de cisaillement, du type de traitement et de la quantité de plastifiant. La présence d'additifs (charges, agent de moussage, etc.) ainsi que le niveau de dégradation du PLA peuvent également influencer les propriétés rhéologiques [4].

❖ Biodégradation du PLA

Le PLA se dégrade facilement dans l'environnement dans six mois voire deux ans au maximum, contrairement aux plastiques conventionnels tel que le PE et le PS (entre 500 et 1000 ans) [10].

La dégradation des polymères se produit principalement par scission des chaînes principales ou des chaînes latérales des macromolécules. Elle est généralement induite par :

- ✓ Activation thermique, hydrolyse,
- ✓ Activité biologique (enzymes),
- ✓ Oxydation,

- ✓ Photolyse ou radiolyse.

Le PLA est dégradé par l'hydrolyse de la liaison ester et ne nécessite pas la présence d'enzymes pour catalyser cette hydrolyse. Le taux de dégradation dépend de quelques paramètres tels que la taille et la forme de l'article, le ratio d'isomère, la température d'hydrolyse, l'humidité, la salinité et la présence ou l'absence d'oxygène [6].

➤ Propriétés barrières

Le PLA possède des propriétés de barrière contre les odeurs et les saveurs. Il présente également une grande résistance aux graisses et aux huiles, et trouve donc une application dans l'emballage des liquides huileux visqueux. Il convient également pour l'emballage de produits secs et de produits à courte durée de conservation. Il ne convient pas pour l'emballage de boissons gazeuses et d'autres liquides en raison de sa faible barrière à l' O_2 , au CO_2 et à la vapeur d'eau. Par rapport aux polymères d'amidon, le PLA est supérieur en termes de barrière contre l'humidité, alors que la barrière contre les gaz est inférieure. Par rapport au PP, les granulés de PLA sont beaucoup plus hygroscopiques (absorbant l'eau) et doivent donc être manipulés avec précaution. Les films de PLA, en revanche, ne sont pas hygroscopiques. La faible barrière à l'eau peut être intéressante pour certaines applications ; par exemple, dans les vêtements où une forte transmission d'eau (mèche élevée) pour les tissus est une propriété souhaitable [5].

➤ Autres propriétés du PLA

Comme pour les polyesters en général, le PLA présente une bonne résistance chimique aux molécules aliphatiques telles que les huiles minérales et les terpènes. La résistance aux solvants, aux acides et aux bases est moyenne à mauvaise. Ayant une structure aliphatique linéaire, le PLA présente une bonne résistance aux Ultra-violet (UV). Cela contraste avec les polymères aromatiques tels que le PET, qui sont très sensibles aux UV.

Le PLA est largement résistant aux attaques des micro-organismes dans le sol ou les eaux usées à température ambiante. Le polymère doit d'abord être hydrolysé à des températures élevées (>58 °C) pour réduire le poids moléculaire avant que la biodégradation puisse commencer [5].

I.4.2. Avantages et inconvénients du PLA

❖ Avantages

Le PLA s'est prouvé comme étant le polymère le plus attrayant et utile des polyesters biodégradables. Ce rôle de premier plan a plusieurs raisons :

- ✓ L'acide lactique peut être facilement obtenu par un procédé biotechnologique à partir de matières premières du marché [12].
- ✓ Le PLA a une résistance et un module élevés et peut être aisément traité par les techniques de transformation conventionnelles utilisées pour les thermoplastiques telles que les moulages par injection et par soufflage, le thermoformage et l'extrusion [13].

❖ Inconvénients

Le PLA est un biomatériau écologique ayant de bonnes propriétés. Or, il a également de nombreux inconvénients évidents qui limitent son accès à certaines applications, telles que :

- ✓ Le PLA est très cassant et présente un allongement à la rupture de moins de 10%. Il ne convient pas pour les applications exigeantes de performance mécanique sauf s'il est modifié de façon appropriée ;
- ✓ Le PLA est fortement hydrophobe et peut provoquer une réponse inflammatoire dans les tissus des êtres vivants, en raison de sa faible affinité pour les cellules quand il est utilisé comme matériau d'ingénierie tissulaire ;
- ✓ Une autre limitation du PLA vers la plus large application industrielle est ses propriétés limitées de barrière aux gaz qui empêchent son accès à des secteurs dont l'emballage, outre aussi la grande tendance du PLA à la déformation sous l'effet de la chaleur. Toutes ces limitations ont restreint l'utilisation du PLA et a contraint à faire appel à des méthodes de modification, par la plastification, par l'incorporation de charges et le mélange avec d'autres polymères [13].

I.4.3. Applications du PLA

Le PLA a été employé historiquement pour des applications biomédicales à forte valeur ajoutée, à cause de son coût de production important, comme les sutures résorbables et les implants dégradables, les broches orthopédiques, Ce secteur d'application a été développé en raison de la biocompatibilité entre ce polymère et l'être humain [14].

Le PLA amorphe est typiquement utilisé dans des dispositifs biomédicaux et en particulier pour la libération lente de médicaments, alors que le PLLA semi-cristallin est choisi pour des applications où de meilleures propriétés mécaniques et thermomécaniques sont nécessaires [14].

Cependant, avec l'augmentation des prix des polymères dérivés du pétrole et la réduction des coûts de production des grades industriels de PLA, il devient maintenant compétitif pour des applications de commodité. La création d'une coentreprise entre Cargill Inc. et The Dow Chemical Company en 1997 a permis la production à grande échelle de polylactide sous le nom de NatureWorks LLC au début des années 2000. Le PLA est alors passé d'un matériau de spécialité à un thermoplastique de commodité avec de nombreuses applications. Ainsi, le PLA est utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire (films, récipients thermoformés, bouteilles, et sacs compostables), car il est résistant aux graisses et possède des propriétés barrières aux odeurs et aux arômes. Il est également employé sous forme de fibres (pour des applications dans le textile), qui ne retiennent pas les odeurs et ont des propriétés d'évacuation de l'humidité. [15].

On trouve également des articles à base de PLA (pur ou mélangé avec d'autres polymères ou charges) dans des domaines tels que l'automobile, l'électronique, la construction. En agriculture le PLA est exploité dans des applications agricoles telles que sacs de sable, filets de prévention des mauvaises herbes, filets et pots de végétation, etc. [16].

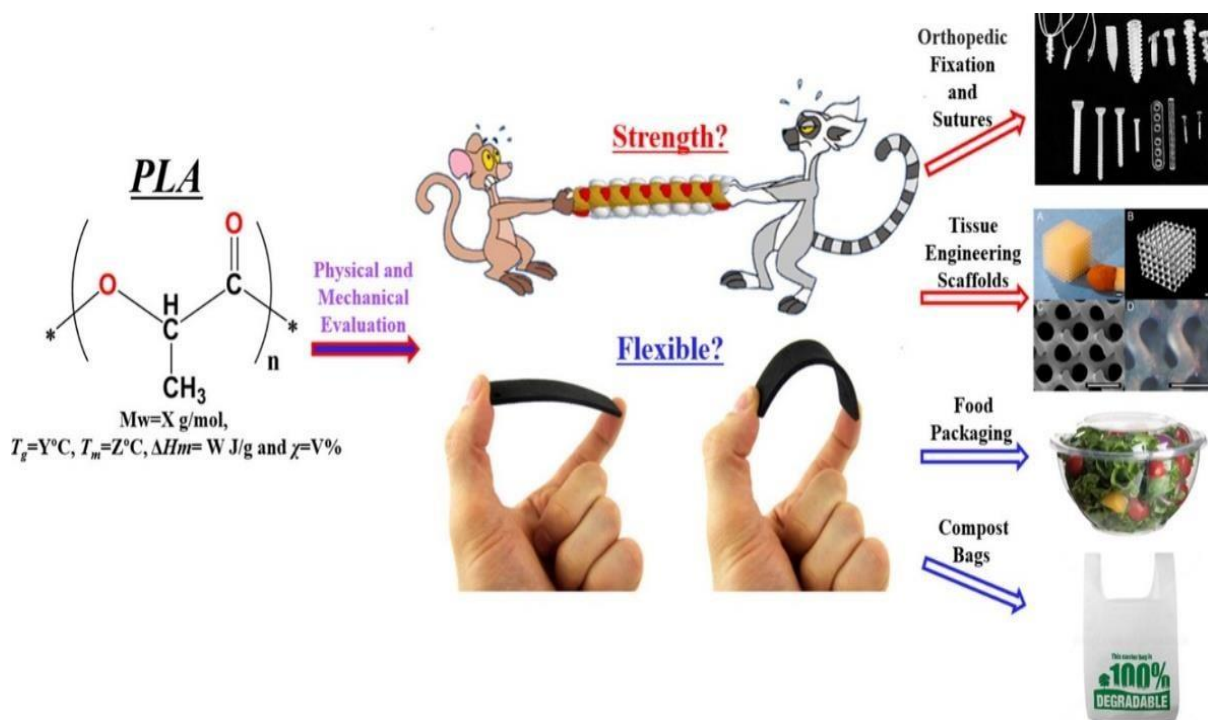


Figure I.6 : Applications du PLA [16].

Références bibliographiques

- [1]: Kumar, A.A., Karthick, K. and Arumugam, K.P., 2011. Properties of biodegradable polymers and degradation for sustainable development. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2, pp.164-167.
- [2]: Van de Velde, K. and Kiekens, P., 2002. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer testing*, 21, pp.433-442.
- [3]: Maiza, M., 2018. Formulation et caractérisation des matériaux biodégradables à base de l'acide polylactique-Plastifiants (Thèse de doctorat, Université Ferhat ABBAS-Sétif 1).
- [4]: Hikmet, M.H., 2016. Etude de la mise en œuvre de l'acide poly (lactique) par le procédé d'extrusion film : relation structure procédé (Thèse de doctorat, Université de Lyon, L'institut national des sciences appliquées de Lyon).
- [5]: Lapointe, R., 2012. Bioplastiques biodégradables, compostables et biosourcés pour les emballages alimentaires, distinctions subtiles mais significatives (Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke.).
- [6]: Lionel, S.A., 2011. Contribution à l'étude de la structure et de la texture du PLA: Effet de la dégradation hydrothermale (Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace-Mulhouse).
- [7]: Hammache, D. and Ibbari, A., 2018. Élaboration et caractérisation d'un composite à renfort biodégradable (Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou).
- [8]: Julien, J.M., 2011. Développement de polymères et composites alvéolaires bio-sourcés à base de poly (acide lactique) (Thèse de doctorat, Université de Lille 1).
- [9]: Garlotta, D., 2001. A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9, pp.63-84.
- [10]: Skima, H., ROBERT, M. et FELLOUAH, H., 2015. Étude Cinétique de la Cristallisation Du Biopolymère Poly Lactque Acide (PLLA) (Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke).
- [11]: Narayanan, N., Roychoudhury, P.K. and Srivastava, A., 2004. L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization. *Electronic journal of Biotechnology*, 7, pp.167-178.
- [12]: Chelghoum, N., 2017. Caractérisations des mélanges et des nano composites à base d'acide polylactique et de polycarbonate après les réactions de transestérification catalysées par le samarium

Narayanan, N., Roychoudhury, PK et Srivastava, A., 2004. Fermentation de l'acide lactique L (+) et polymérisation de son produit. Revue électronique de biotechnologieacétylacétonate (Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas).

[13]: Wertz, J.L., 2011. L'amidon et le PLA: deux biopolymères sur le marché. Note de Synthèse.

[14]: Gérard, T., 2013. Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA) (Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris).

[15]: Jiménez, A., Peltzer, M. et Ruseckaite, R. eds., 2014. Science et technologie d'acide polylactique : traitement, propriétés, additifs et applications (n° 12). Société royale de chimie.

[16]: Farah, S., Anderson, D.G. and Langer, R., 2016. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review. *Advanced drug delivery reviews*, 107, pp.367-392.

Chapitre II

Les polymères styréniques

II.1. Présentations des polymères styréniques

Les polymères styréniques prennent le styrène comme monomère. Le polystyrène usage courant, est le polymère principal de cette catégorie par volume de consommation (figure II.1), suivi de l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS). Les propriétés du polystyrène sont idéals pour un grand nombre d'applications dans de nombreuses industries telles que la construction, le packaging, les biens de consommation, etc. [1].

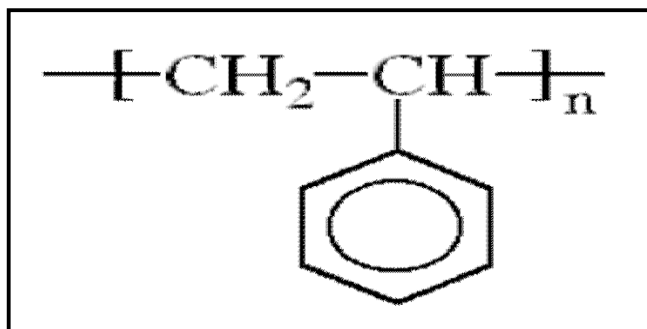


Figure II.1 : Structure de la molécule du PS.[1]

II.2. Monomères constitutifs

II.2.1. Styrène

Le styrène $C_6H_5CH=CH_2$ est le monomère principal des polymères styréniques, il est préparé à partir de l'éthylène et du benzène qui se combinent en éthylbenzène, lequel est déshydrogéné ou soumis à un cracking pour obtenir le styrène.

La compatibilité du styrène avec de nombreux monomères et polymères a permis le développement d'une famille variée de polymères avec des propriétés différentes allant du transparent à l'opaque, du cassant au résistant aux chocs, du rigide à l'élastomérique, comme le HIPS, ABS, SEBS, BS.

Ajouté à cela le polystyrène anhydride maléique modifie élastomère, qui présente une température de transition vitreuse de $30C^\circ$ supérieure à celle du PS, offre une bonne résistance thermique. Il devient donc facile de mélanger un copolymère à des polycarbonates, polyméthacrylate de méthyle, et poly acétate de vinyle. Si on prend un copolymère statistique de styrène et d'acrylonitrile. Ce copolymère peut se mélanger au poly méthacrylate de méthyle (PMMA) (figure II.2). [2].

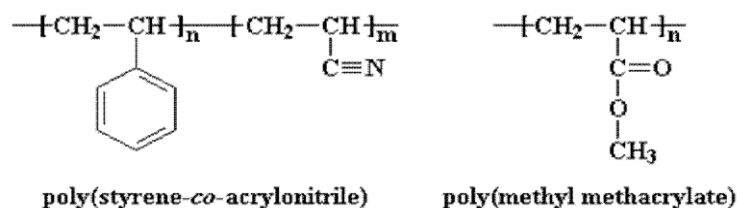


Figure II.2 : Le poly (styrène-co acrylonitrile) et le poly (méthyle méthacrylate) [2].

II.3. Le polystyrène choc (HIPS)

C'est un polymère amorphe constitué de deux phases distinctes : l'une continue (matrice) de polystyrène, et l'autre discontinue comprenant des nodules de polybutadiène dispersés dans la matrice et dont la taille varie en général de 1 à 5 μm . Le PS choc ou HIPS est opaque, car les deux phases n'ont pas le même indice de réfraction. La résistance aux chocs est aussi une conséquence de cette structure à deux phases. Lors d'un choc, chaque nodule d'élastomère est capable d'absorber une certaine quantité d'énergie et, de ce fait, de participer à l'arrêt de la propagation d'une fissure. Des propriétés particulières peuvent être obtenues en faisant varier la morphologie de la dispersion caoutchouteuse. [3]

La figure II.3 montre une image TEM d'un polystyrène choc commercial. On observe les sphères du butadiène dans la matrice du PS.

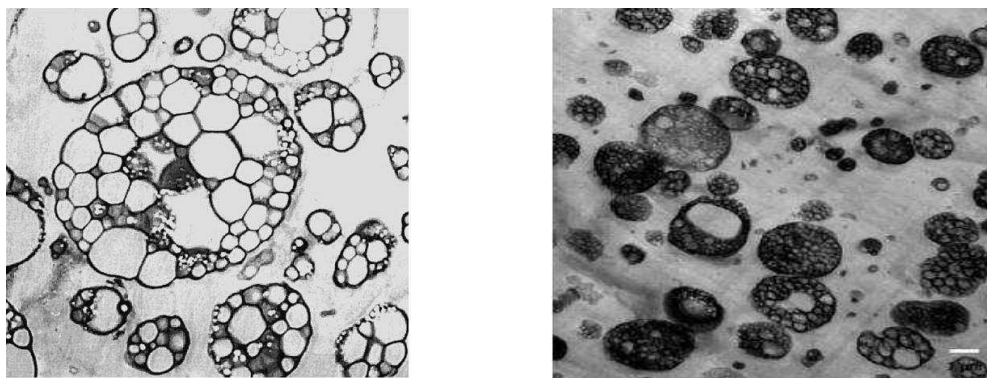


Figure II.3 : Micrographie du microscope électronique à transmission (MET) du HIPS [3].

L'amélioration de la résistance au choc des polymères styrénique tels que HIPS ou le copolymère ABS est habituellement réalisée en incorporant une phase en caoutchouc dans la matrice rigide styrénique (polystyrène ou copolymères styrénique tels que styrène/acrylonitrile) [4]. La phase en caoutchouc contient les trois unités isométriques microstructurales typiques du PB : vinyle-1,2, cis-1,4, et trans-1,4 (Figure II.4). Cette structure multiphasique confère au HIPS des propriétés mécaniques

améliorées tels que la résistance au choc, allongement à la rupture, et la dureté [4]. Cependant, l'introduction de la phase de caoutchouteux rend le matériau sensible à la dégradation, notamment à la radiation UV.

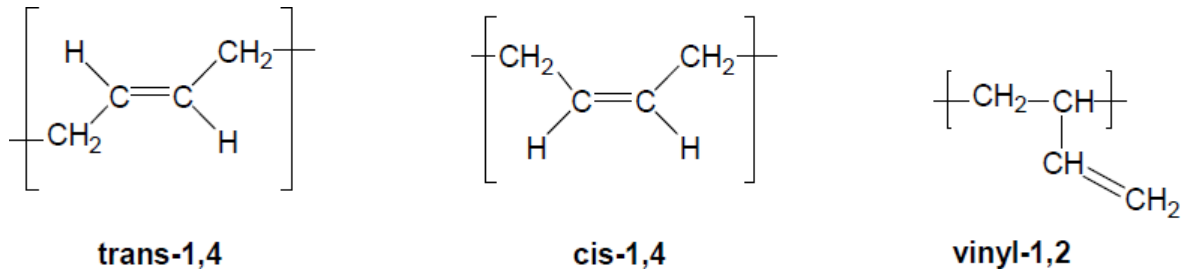


Figure II.4 : Unités isométriques microstructurales du polybutadiène [4].

II.3.1. Structure du HIPS

Le copolymère polybutadiène/styrène, appelé aussi PS choc (HIPS) est opaque et de structure syndiotactique (Figure II.5).

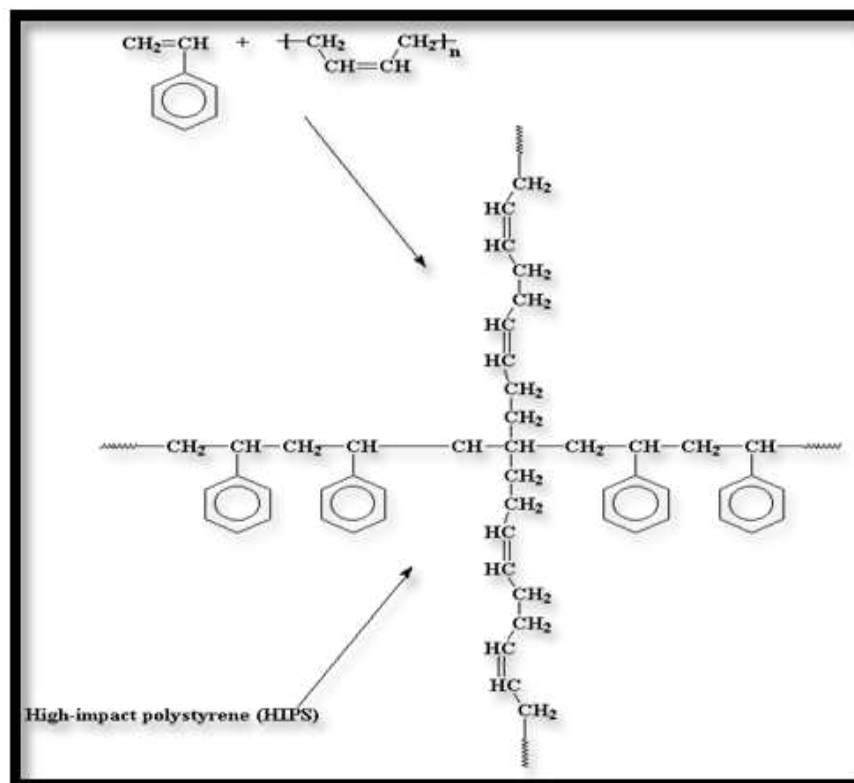


Figure II.5 : Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du HIPS [4].

II.4. Mise en œuvre du HIPS

II.4.1.1. Injection

Les polystyrènes chocs sont au contraire plus fluides que les polystyrènes standards et peuvent être injectés à des températures un peu plus basses, les caractéristiques optimales s'obtiennent en injectant dans un moule dont la température de refroidissement est comprise entre 70 et 90°C [5].

II.4.1.2. Extrusion

La diversité des types d'extrudeuses et de leurs caractéristiques font que les conditions optimales de travail varient assez sensiblement d'une machine à l'autre. L'extrusion étant très sensible à l'humidité contenue dans le HIPS, l'étuvage des granulés est obligatoire. D'ailleurs cette opération ne présente que des avantages, car elle procure un produit de texture plus uniforme et augmente souvent la vitesse d'extrusion [5].

II.4.1.3. Thermoformage

Les installations de thermoformage sont quelquefois montées après l'extrusion de la feuille ou intégrées chez les laitiers. Ce procédé concurrence le moulage par injection qui a des limites. Il est utilisé, d'une part, pour les pièces de grandes surfaces, et d'autre part, pour des petits objets de très grande série à cause du faible coût de fabrication. C'est également dans le domaine de l'emballage alimentaire et de la vaisselle jetable [6].

II.4.2. Propriétés du HIPS

Tableau II.1: Caractéristiques du HIPS [7].

Rhéologiques	Valeurs
Indice de fluidité (200 °C-5 kg). (g/10min)	2 à 25
Thermiques	
Température Vicat (50N) (montée en température=50°C/h)(°C)	78 à 95
Température de fléchissement sous charge (1,8 MPa recuit) ... (°C)	76 à 94
Coefficient de dilatation linéaire (mm/°C)	9*10 ⁻⁵
Conductivité thermique (W/m.K)	0.17
Capacité thermique massique à 23 °C. (J/kg. °C)	Environ 1 300
Mécaniques	

Choc Charpy entaillé (kJ/m ²)	4 à 15
Choc Izod barreau entaillé (kJ/m ²)	4 à 15
Résistance au seuil d'écoulement (MPa)	18 à 32
Contrainte à la rupture (en traction) (MPa)	16 à 36
Allongement à la rupture (%)	20 à 60
Module d'élasticité en traction. (MPa)	1 600 à 2 300
Module d'élasticité en flexion (MPa)	1600 à 2500
Electriques :	
Rigidité diélectrique (kV/mm)	150
Résistivité superficielle (W)	> 10 ¹³

II.4.2.1. Diverses propriétés du HIPS

- ✓ Masse volumique 1,04(g/cm³).
- ✓ Retrait au moulage 0,4 à 0,7 (%)
- ✓ Absorption d'eau < 0,1(%)
- ✓ Propriétés optiques Opaque

II.4.3. Utilisation du HIPS

❖ Électroménager

Le PS choc se substitue à l'ABS pour l'habillage de réfrigérateurs congélateurs au niveau des parois intérieures et des accessoires comme les bacs à légumes [7].

❖ Électronique grand public

Le HIPS et même l'ABS a été considéré parmi les principaux plastique utilisés dans la fabrication d'équipements électriques et électroniques et, plus particulièrement, celles concernant les technologies de l'information et de la communication (TIC) soient : les téléviseurs, les écrans (ou moniteurs), les cartouches d'imprimantes. Le tableau II.2 donne les deux types de résine employée en fonction de type d'équipement. On constate que le HIPS et l'ABS sont ceux que l'on retrouve le plus fréquemment dans les téléviseurs et les ordinateurs respectivement [8].

Tableau II.2: Les deux résines styréniques employées dans les équipements électriques, et électroniques [9].

Type de résine	Plastique de téléviseur	Plastique d'ordinateur	Plastique d'autres appareils	Pourcentage totale de l'échantillon
HIPS	82%	25%	22%	56%
ABS	5%	39%	41%	20%

❖ Autres applications

- ✓ Conteneurs pour les jouets.
- ✓ Equipement de sport et radio.
- ✓ Equipement électriques pour la salle-de-bain.
- ✓ Les talons de chaussures.
- ✓ Il peut être également largement utilisé comme emballage dans l'industrie laitière. [8]

II.4.4. La polymérisation du HIPS

Le procédé de polymérisation HIPS en masse comprend trois étapes principales : une prépolymérisation du styrène (St), une polymérisation de finition et une dévolatilisation. Le système réactif n'est homogène que jusqu'à 1% –5% de conversion de monomère [10, 11] (bien que ces valeurs aient été déterminées à l'aide de mélanges, non réellement mesurés pendant la polymérisation), après quoi le PS et le PB ne sont plus miscibles, et deux phases sont séparées : une phase continue riche en PB et une phase dispersée PS-St. [12]. Certains auteurs qualifient ce système d'émulsion polymère huile dans huile. [13]. Des études expérimentales — utilisant des mélanges de St, PS et PB ont montré que St est répartis presque uniformément entre les deux phases et que chaque polymère se sépare presque complètement de l'autre, malgré la viscosité élevée des espèces macromoléculaires. Cette incompatibilité entre les chaînes PS et PB, qui est prédite dans la théorie de Flory – Huggins, peut être améliorée avec la présence de poly (styrène-g-butadiène) comme le montrent les mesures des mélanges St – PS – PB préparés par White et Patel. [14].

Le mécanisme et les conditions qui dictent la séparation de phases de ce système n'ont pas encore été démontrés. Cette séparation de phase induite par la réaction peut suivre une décomposition binodale ou spinodale [9] et, bien que certains auteurs soutiennent qu'elle ne peut suivre que la ligne spinodale,

[15-16] ils ne rapportent aucune mesure réelle pour étayer leurs points de vue, qui sont souvent basés sur la réaction de durcissement des résines époxy. Ces réactions sont effectuées sans agitation et ne parviennent donc pas à fournir l'apport d'énergie nécessaire pour favoriser la formation de noyaux (qui est le mécanisme accepté de la décomposition binodale [14], et se déroulent ainsi suivant la spinodale. La prépolymérisation de HIPS est effectuée avec une agitation intense, ce qui la rend essentiellement différente des réactions de durcissement. Comme indiqué par Ludwico et Rosen [11], La polymérisation continue du PS libre avec le PB produit un copolymère greffé (PS-g-PB), un point critique est atteint à une certaine teneur en PS telle que le mélange subit un processus d'inversion de phase. Par la suite, la phase riche en PS devient la phase continue, et la morphologie est essentiellement développée, faisant du point un moment clé de la réaction de polymérisation. L'étape de finition est réalisée sous agitation douce - pour préserver la taille et la morphologie des particules - et à une température plus élevée.

Références bibliographiques

- [01]: Mammeri, F., 2012. Etude de la migration d'un antioxydant du polystyrène dans quelques milieux liquides simulateurs d'aliments. Mémoire de magister, université de saad dahleb de Blida.
- [2]: Yvrard, J.P., 1998. Expérimentation et modélisation du comportement mécanique du polystyrène expansé (Thèse de doctorat, Université Lille 1).
- [3]: KRIBET, N., 2015. Effet du traitement thermique sur les propriétés mécaniques, thermiques, physiques et spectroscopiques du polystyrène choc (Thèse de doctorat, Université Ferhat ABBAS Sétif 1).
- [4]: Ernault, E., 2016. Thermo-oxydation de résines époxy/amine (Thèse de doctorat, Paris, ENSAM).
- [5]: Polystyrène choc. Disponible [En ligne]: <http://www.gralon.net/articles/materiel-et-consommables/materiels-industriels/article-le-polystyrene-caracteristiques-et-applications-1383.html>. Consulté le : (07/06/2022).
- [6]: Bedjaoui, K., Krache, R., Marcos-Fernández, A. et Guessoum, M., 2019. L'effet du compatibilisant SEBS sur les propriétés mécaniques, morphologiques et thermiques du copolymère polystyrène/poly(styrène-co-acrylonitrile) mélanges. *Materials Research Express*, 6, pp.1053-1074.
- [7]: Debbah, I., Krache, R., Aranburu, N., Etxeberria, A., Pérez, E. and Benavente, R., 2020. Influence of ABS type and compatibilizer on the thermal and mechanical properties of PC/ABS blends. *International Polymer Processing*, 35(1), pp.83-94.
- [8]: Bensadoun, F., 2011. Développement et caractérisation d'un procédé de fabrication de composites et biocomposites à base de nanoparticules d'argile et de résine polyester insaturée destinés à l'industrie du transport (Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal).
- [9]: Lamy, Y., 2012. Nanostructuration de résines polyester insaturées par des partisans à blocs : application aux composites SMC et BMC (Thèse de doctorat, INSA de Lyon).
- [10]: Casis, N., Estenoz, D., Gugliotta, L., Oliva, H. and Meira, G., 2006. Heterogeneous bulk polymerization of styrene in the presence of polybutadiene: Calculation of the macromolecular structure. *Journal of applied polymer science*, 99, pp.3023-3039.
- [11]: Ludwico, W.A. and Rosen, S.L., 1975. The kinetics of two-phase bulk polymerization. I. Monomer

and initiator distribution. *Journal of Applied Polymer Science*, 19, pp.757-768.

[12]: Sotehi, N., 2010. Caractéristiques Thermiques des Parois des Bâtiments et Amélioration de L'isolation. (Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine).

[13]: White, J.L. and Patel, R.D., 1975. Phase separation conditions in polystyrene–styrene–(butadiene–styrene) copolymer solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 19, pp.1775-1778.

[14]: Mansouri Assala, BS, 2015. Elaboration and Characterization of composite samples based on Polyester (case of nuts and olive leaves). *Journal of Applied Polymer Science*, 19, pp.1675-1678.

[15]: Vonka, M., Nistor, A., Rygl, A., Toulec, M. and Kosek, J., 2016. Morphology model for polymer foams formed by thermally induced phase separation. *Chemical Engineering Journal*, 284, pp.357-371.

[16]: Alfarraj, A.A. and Nauman, E.B., 2008. Reactive phase separation: Prediction of an occlusion morphology. *Polymer*, 49, pp.339-344.

Chapitre III

Les mélanges polymériques

III.1. Définition des mélanges polymériques

Le terme miscibilité est attribué aux mélanges physiques préparés en solution ou à l'état fondu d'au moins deux polymères et/ou copolymères, généralement de nature chimique différente et correspond à la solubilité dans le cas des petites molécules. Cette miscibilité est le résultat des interactions qui existent au sein d'un mélange, généralement de type liaison hydrogène [03]. L'apparition d'une seule phase à l'échelle microscopique à l'issue d'un mélange, est une indication de la miscibilité de ces constituants. Cependant, l'obtention d'une morphologie polyphasique est une conséquence d'un mélange dit, non miscible. Il convient d'utiliser le terme compatibilité à l'échelle macroscopique pour un mélange, car ce type de mélanges peut être le siège d'une séparation de phase microscopique [04].

III.2. Différents mélanges polymériques

Il est possible de classer les mélanges de polymères en trois principales catégories :

❖ Mélanges miscibles

Système comportant une seule phase à l'échelle moléculaire en toute proportion, et ayant des propriétés intermédiaires à celle des constituants purs. Dans ce cas, l'évolution d'une propriété suit la loi des mélanges. On peut citer quelques exemples de mélanges miscibles et capables de former une seule phase dans une gamme bien déterminée de température, de pression et de composition, comme les mélanges polystyrène/polyoxyde de phénylène (PS/PPO) et polychlorure de vinyle/polycaprolactone (PVC/PCL). [5]

❖ Mélanges non miscibles

Ce type de mélanges est caractérisé par une séparation de phases à l'échelle microscopique [5]. Cette incompatibilité est due soit à la structure chimique complètement différente, comme dans le cas du mélange polychlorure de vinyle/polyéthylène (PVC/PE), soit à la masse molaire relative très élevée. Par conséquent, ces mélanges sont caractérisés par une structure polyphasique composée de grosses particules ou plutôt de petits domaines ayant une mauvaise adhésion interfaciale. Une telle structure donne généralement des propriétés mécaniques médiocres [6].

❖ Mélanges partiellement miscibles

C'est quand la miscibilité des mélanges correspond seulement à certaines compositions. [7] On peut citer à titre d'exemple les mélanges à base de polystyrène et de polycarbonate (PS/PC) [8].

III.3. Intérêt des mélanges polymériques

La recherche en matière de polymères est de plus en plus axée sur la préparation et la création de nouveaux matériaux. Ces derniers, sont obtenus soit par :

- ✓ Synthèse de nouveaux monomères et/ou développement de nouveaux procédés de polymérisation;
- ✓ Copolymérisation d'au moins deux monomères, dont les propriétés du matériau obtenu dépendent de sa structure et de la composition des monomères ;
- ✓ Mélange de deux ou plusieurs polymères dont l'intérêt réside dans la synergie de leurs propriétés respectives.

Mélanger des polymères de nature chimique différente avec pour perspective l'élaboration de matériaux polymères originaux semble une démarche intéressante. En effet, élaborer un matériau original à partir d'un mélange de polymères semble moins coûteux et moins aléatoire que synthétiser un polymère inconnu à partir d'un nouveau monomère. Plusieurs mélanges de polymères biodégradables sont déjà commercialisés par différentes compagnies. L'Ecovio est un mélange contenant un ratio massique 45/55 en PLA et du polybutylène adipate-co-téréphtalate (PBAT) est commercialisé par BASF depuis début 2006. L'intérêt étant d'augmenter la part du biopolymère du matériau final tout en conservant les bonnes propriétés d'allongement du PBAT. Il est important de souligner qu'aucune publication n'est référencée à ce jour sur sa biodégradation, mais le fournisseur certifie l'Ecovio comme étant un matériau compostable en quelques semaines et qui peut être utilisé pour la production des films destinés à la fabrication des sacs ou emballages biodégradables [9].

Cependant, l'expérience montre que la règle qui domine dans le domaine des mélanges est l'immiscibilité quasi générale des entités macromoléculaires de nature chimique différente. L'incompatibilité des polymères entre eux provoque leur démixtion et se trouve être la cause principale des propriétés faibles et parfois intermédiaires de la plupart des mélanges de polymères par rapport à celles des constituants qui les composent. Le phénomène de séparation de phase est mis en évidence grâce à la thermodynamique, par calcul de l'enthalpie libre de mélange (ΔG_m). [10]

III.4. Thermodynamique des mélanges polymériques

La performance des mélanges de polymères repose sur les propriétés des composants polymères, ainsi que la façon dont ils sont agencés dans l'espace. L'organisation spatiale est contrôlée par la thermodynamique et la morphologie. Le mot « thermodynamique » amène inmanquablement à l'esprit

« miscibilité » [11]. Toutefois, la thermodynamique a une utilisation plus large pour les praticiens de la science des polymères et des technologies que pour la prévision de la miscibilité. La détermination des propriétés thermodynamiques tels que le diagramme de phase de Flory-Huggins ou le paramètre d'interaction binaire, χ_{12} est difficile. Les difficultés proviennent de la viscosité élevée d'espèces macromoléculaires, de diffusion ainsi lente vers l'équilibre, de la production de chaleur lors du mélange et des risques de dégradation.

L'enthalpie libre de mélange d'un mélange de deux polymères dissemblables (1) et (2) est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (1)$$

Où :

ΔH_M : Enthalpie du mélange ; ΔS_M : Entropie du mélange ; T : Température absolue

La miscibilité se produit pour des valeurs de ΔG_m négatives qui est une condition nécessaire, mais pas suffisante, pour cela, l'expression suivante doit être également satisfaite.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

Φ_i étant la fraction volumique d'un composant i dans le mélange, T et P sont respectivement la température et la pression.

Les valeurs négatives de l'équation (2), (même si $\Delta G_m < 0$) peuvent donner une zone du diagramme de phase où le mélange se sépare en une phase riche en composant 1 et une phase riche en composant 2. Pour les matériaux à faible poids moléculaire, l'augmentation de la température conduit généralement à accroître la miscibilité. Le terme $T\Delta S_m$ augmente, donnant ainsi une impulsion ΔG_m à des valeurs plus négatives. Pour les macromolécules de poids moléculaires plus élevées, le terme $T\Delta S_m$ est petit et d'autres facteurs peuvent dominer et conduire au comportement inverse, à savoir, la miscibilité diminue avec l'augmentation de la température [11].

III.4.1. Théorie de Flory Huggins

La théorie la plus pertinente pour la modélisation de l'énergie libre des mélanges binaires de polymères est la théorie de Flory-Huggins. Cette théorie est obtenue indépendamment par Flory et Huggins et se présente sous la forme suivante [11] :

$$\Delta G_m = K_B T \left(\frac{\varphi_1}{N_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \ln \varphi_2 + X_{12} \varphi_1 \varphi_2 \right) \quad (3)$$

Où φ_1 et φ_2 , sont respectivement la fraction volumique du polymère 1 et 2. X_{12} est le paramètre d'interaction de Flory, un nombre sans dimension qui caractérise l'interaction effective entre une espèce 1 et une espèce 2. T est la température à laquelle se trouve le mélange.

III.4.2. Stratégies de compatibilisation des mélanges polymères hétérogènes

La comptabilisation est tout procédé physique ou chimique visant à améliorer les propriétés interfaciales des mélanges polymères non miscibles. Comme elle a un effet critique sur les propriétés du mélange, l'objectif principal est le contrôle de la morphologie [12,13].

III.5. Objectifs de la comptabilisation

Par la comptabilisation d'un mélange, trois effets principaux sont recherchés :

- Diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion ;
- Stabilisation de la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre du matériau ;
- Augmentation de l'adhésion entre phases à l'état solide pour favoriser notamment le transfert de contrainte entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques du mélange.

En fonction de la méthode de compatibilisation choisie et du type de comptabilisant utilisé, chacun des trois objectifs précédents peut être plus ou moins bien atteint [14].

III.5.1. Différentes voies de compatibilisations

Les trois stratégies les plus fréquemment utilisées pour la comptabilisation des mélanges de polymères immiscibles sont [15] :

- ✓ Le mélange par cisaillement, appelé aussi procédé physique ;
- ✓ Les additifs physiques ;
- ✓ Les procédés réactifs.

III.5.1.1. Procédé physique

Cette voie est appliquée sur des mélanges de polymères ayant un certain degré de compatibilité. Citons comme exemple, un mélange de deux polyoléfines, leur faible polarité est suffisamment similaire pour que le procédé physique soit suffisant pour permettre une meilleure compatibilité. Cependant, les procédés physiques sont insuffisants pour les mélanges constitués d'un polymère apolaire avec un autre de forte polarité [16].

Le procédé physique le plus fréquemment utilisé dans les mélanges polymères est le cisaillement thermomécanique (extrusion...etc). Cette opération permet une bonne dispersion du polymère mineur dans des domaines de plus en plus petits qui, fréquemment, améliore les propriétés mécaniques. [16]

II.5.1.2. Procédé réactif

La compatibilisation réactive consiste à générer in situ un copolymère bloc ou greffé par réaction chimique de composés fonctionnalisés à l'interface entre les phases. Il est possible de former des compatibilisants d'architecture très variée. La structure du copolymère compatibilisant qui se forme dépend du type de réaction mise en jeu et de la position des fonctions réactives sur les macromolécules impliquées dans la compatibilisation [17].

Les facteurs importants et nécessaires pour parvenir à une compatibilisation réactive efficace sont :

- Une vitesse de cisaillement suffisante pour atteindre la dispersion désirée.
- La concentration des groupements réactifs qui assureront la formation des liaisons.
- La vitesse de la réaction de compatibilisation qui doit être compatible avec le temps d'élaboration. [18].

Les mélanges PLA/PBAT appartiennent à la catégorie des mélanges immiscibles, d'où l'intérêt d'améliorer leur compatibilité. **Lin et al (2012)** ont réussi, par l'ajout du tétrabutyle de titane (TBT), à améliorer l'ensemble des propriétés (morphologiques et mécaniques) des mélanges PLA/PBAT en utilisant le procédé d'extrusion réactive [19].

III.6. Méthodes d'étude de la miscibilité

Il existe quelques critères simples pour discuter de la compatibilité ou de l'incompatibilité des mélanges. L'observation visuelle simple de l'opacité d'un film peut être révélatrice de la présence d'hétérogénéité. Toutefois, l'existence d'une seule phase à l'échelle macroscopique ne peut être une preuve de compatibilité que si les indices de réfraction des deux polymères sont très différents. Ainsi, pour caractériser un mélange de polymères, il convient d'utiliser d'autres techniques qui permettent de déterminer le degré de compatibilité. La microscopie électronique et la variation de la température de transition vitreuse des mélanges polymères sont largement utilisées afin d'évaluer leurs degrés de compatibilité [20].

Références Bibliographiques

- [01]: W. Baker and G.H. Hu, 2001. Introduction, In: W. Baker, G.H. Hu et C. Scott, « Reactive Polymer Blending », Ed: Hanser, Munich, pp 1-11.
- [02]: Bedjaoui, K., 2018. Préparation et caractérisation du mélange Polycarbonate/Polystyrène-co-acrylonitrile (PC/SAN) effet du compatibilisant sur ses propriétés (Thèse de doctorat, Université Ferhat ABBAS Sétif 1).
- [03]: Alam, TM, Otaigbe, JU, Rhoades, D., Holland, GP, Cherry, BR et Kotula, PG, 2005. Mélanges de polymères nanostructurés : synthèse et structure. *Polymère*, 46, pp.12468-12479.
- [04]: Utracki, LA et Wilkie, CA eds., 2002. Manuel des mélanges de polymères, Dordrecht : éditions académiques Kluwer, 1, pp. 2-12).
- [05]: Gaudin, S., 2008. Etude de la durabilité photochimique de composites bois-polymères biodégradables (Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [06]: Schwach, E., 2004. Etude de systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon de blé plastifié: relations structure-propriétés, approches de la compatibilisation: thèse pour le doctorat en sciences, spécialité Chimie des Matériaux (Thèse de doctorat, université Reims).
- [07]: Li, J., Li, H., Wu, C., Ke, Y., Wang, D., Li, Q., Zhang, L. and Hu, Y., 2009. Morphologies, crystallinity and dynamic mechanical characterizations of polypropylene/polystyrene blends compatibilized with PP-g-PS copolymer: Effect of the side chain length. *European Polymer Journal*, 45, pp.2619-2628.
- [08]: Wang, D. and Xie, X.M., 2006. Novel strategy for ternary polymer blend compatibilization. *Polymer*, 47, pp.7859-7863.
- [09]: Schach, R., 2006. Structure et propriétés mécaniques d'interfaces entre polymères fondus (Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [10]: Bedjaoui, K., Krache, R., Marcos-Fernández, A. and Guessoum, M., 2019. The effect of compatibilizer SEBS on the mechanical, morphological and thermal properties of the polystyrene/poly(styrene-co-acrylonitrile) copolymer blends. *Materials Research Express*, 6, pp.1053-1067.
- [11]: Latreche, L., 2018. Contribution à l'optimisation des propriétés physico-chimiques des systèmes polymères semi-cristallin/amorphe par mélange de charges diverses (Thèse de doctorat, Université

Ferhat ABBAS Sétif 1).

[12]: Paul, DR et Barlow, JW, 1982. Mélanges de polymères : vue d'ensemble introductive et développements futurs. Compatibilité et incompatibilité des polymères, principes et pratiques, 2, pp.1-23.

[13]: Chen, B., Tang, T., Li, X., Xu, S., Zhang, X. and Huang, B., 2004. Morphology, tensile strength and thermal behavior of isotactic polypropylene/syndiotactic polystyrene blends compatibilized by SEBS copolymers. *Polymer journal*, 36, pp.284-293.

[14]: Jauzein, T., 2016. Mise en forme et caractérisation des mélanges polylactide/copolymère éther-amide (Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal).

[15]: Guo, HF, Packirisamy, S., Mani, RS, Aronson, CL, Gvozdic, NV and Meier, DJ, 1998. Compatibilizing effects of block copolymers in low-density polyethylene/polystyrene blends, *Polymer. Polymère*, 39, pp.2495-2505.

[16]: Li, J., Li, H., Wu, C., Ke, Y., Wang, D., Li, Q., Zhang, L. and Hu, Y., 2009. Morphologies, crystallinity and dynamic mechanical characterizations of polypropylene/polystyrene blends compatibilized with PP-g-PS copolymer: Effect of the side chain length. *European Polymer Journal*, 45, pp.2619-2628.

[17]: Cervantes-Uc, J.M., Cauich-Rodríguez, J.V., Vázquez-Torres, H., Garfias-Mesías, L.F. and Paul, D.R., 2007. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR. *Thermochimica Acta*, 457, pp.92-102.

[18]: Wang, D. et Xie, XM, 2006. Nouvelle stratégie pour la compatibilité des mélanges de polymères ternaires. *Polymère*, 47, pages 7859-7863.

[19]: Alam, T.M., Otaigbe, J.U., Rhoades, D., Holland, G.P., Cherry, B.R. and Kotula, P.G., 2005. Nanostructured polymer blends: Synthesis and structure. *Polymer*, 46, pp.12468-12479.

[20]: Lin, S., Guo, W., Chen, C., Ma, J. and Wang, B., 2012. Mechanical properties and morphology of biodegradable poly (lactic acid) / poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by transesterification. *Materials and Design*, 36, pp.604-608.

Chapitre IV

Etat de l'art sur les mélanges PLA/polymères styréniques

Dans ce chapitre, un bref aperçu des différentes études qui se sont intéressé à l'élaboration des mélanges en utilisant le HIPS, plus particulièrement, les travaux ayant utilisés la maîtrise PLA dans le but d'améliorer ses performances et ses propriétés mécaniques, rhéologiques etc..., sont résumés ci-dessous, ainsi que quelques travaux qui ont utilisé l'ABS, le SEBS, le PC, le SAN, le SIS, le SBS et le HIPS comme matrice.

Dirany, M. et al. [1], ont travaillé sur la préparation et la caractérisation de biomélanges PLLA/HIPS compatibilisés par le PS-b-PLA copolymères. Des mélanges avec des compositions de 60 PLLA:40 HIPS utilisant 5 % d'agent de compatibilité ont été obtenus par mélange à l'état fondu. Le PLA-b-PS a été obtenu par polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) en utilisant du PLA-Br comme macro initiateur. Le PLA-Br a été synthétisé en utilisant du 2,2,2-tribromoéthanol comme initiateur par polymérisation par ouverture de cycle du lactide. Les mélanges ont été caractérisés par leurs propriétés mécaniques (Essais de traction) et leur morphologie. Les biomélanges PLLA/HIPS 60/40 ont montré un certain contrôle sur la morphologie lorsqu'ils ont été ajoutés à 5 % de copolymère séquencé PLA-b-PS.

Baca Lopez, DM. et Ahmad, R. [2], ont étudié l'application de matériaux homogènes uniques produits par la technologie de modélisation par dépôt de fil en fusion (FDM) limite la production de composants multi-matériaux de haut niveau. La fabrication d'un spécimen à structure sandwich avec différentes combinaisons de matériaux utilisant des thermoplastiques conventionnels tels que le PLA, l'ABS et le HIPS par le biais du processus d'extrusion à base de filaments peut démontrer une amélioration sur ses propriétés. Cet article a pour objectif d'évaluer parmi ces matériaux, le meilleur matériau de conception d'agencement structuré en sandwich, afin d'améliorer les propriétés mécaniques d'une pièce et de comparer les résultats avec les matériaux homogènes sélectionnés. Les échantillons ont été soumis à des essais de traction pour identifier la résistance à la traction, l'allongement à la rupture et le module d'Young de chaque combinaison de matériaux. Les résultats expérimentaux démontrent que l'application de la disposition en sandwich PLA-ABS-PLA conduit aux meilleures propriétés mécaniques entre ces matériaux. Cette étude permet aux utilisateurs de considérer les conceptions de structure sandwich comme une alternative à la fabrication de composants multi-matériaux utilisant des matériaux conventionnels et à faible coût. Les travaux futurs tiendront compte des essais de flexion pour identifier les contraintes maximales et les forces de flexion sous pression.

Ramanjaneyulu, B. et al. [3], dans cette étude, le PLA et l'ABS sont respectivement mélangés dans des proportions 70/30, 50/50 et 30/70 pour former des mélanges de polymères, et de l'amidon de manioc de tapioca (TCS) est ajouté à des concentrations de 10, 15 et 20 % pour former des combinaisons

de mélanges PLA/ABS/TCS, respectivement. Les propriétés thermiques (DSC et TGA), morphologiques et de traction de ces composites ont été étudiées. Les mélanges PLA/ABS et PLA/ABS/TCS sont miscibles comme indiqué par des pics de fusion uniques dans la DSC. Les résultats DSC révèlent que le TCS est principalement concentré dans la phase PLA des mélanges PLA/ABS. Les résultats TGA montrent que les mélanges PLA/ABS sont plus stables thermiquement que le polymère PLA pur. Les mélanges PLA/ABS/TCS présentent également la même stabilité thermique que les mélanges PLA/ABS. Les résultats de traction montrent que les mélanges PLA/ABS/TCS ont des propriétés mécaniques supérieures.

Ádám, B. et al. [4], ont considéré le PLA comme étant l'un des biopolymères les plus prometteurs souvent utilisé comme matière première dans l'impression 3D dans de nombreux domaines industriels. Il a de bonnes propriétés mécaniques, se caractérise par une résistance et une rigidité élevées, mais malheureusement, il présente certains inconvénients; l'un est la fragilité et l'autre la cristallisation lente. Des quantités de 1 à 5 % d'élastomère thermoplastique SEBS (styrène-éthylène-butylène-styrène) ont été mélangées dans le PLA et les propriétés thermiques et mécaniques ont été étudiées. Des mesures DSC sur les filaments ont montré que le SEBS augmente la température initiale de cristallisation, agissant ainsi comme un agent de nucléation. Le taux de refroidissement de l'impression 3D, en revanche, est trop rapide pour le PLA, de sorte que les spécimens imprimés se comportent de manière presque amorphe. La présence de SEBS augmente la résistance aux chocs, une formation de col apparaît lors de l'essai de traction, et lors de l'essai de flexion, le mélange subit soit une rupture partielle, soit seulement des flexions sans rupture. Des échantillons contenant 1 % de SEBS ont été sélectionnés pour une analyse plus approfondie, mélangés avec 0,06 et 0,1 % de nanotubes de carbone (NTC) et testés pour leurs propriétés thermiques et mécaniques. À la suite des NTC, un autre pic est apparu sur la courbe DSC en plus de la cristallisation à pic unique d'origine, et les spécimens précédemment complètement cassés dans les tests mécaniques ont subi des fractures partielles, et les pièces partiellement fracturées ont presque complètement retrouvé leur forme d'origine à la fin de l'épreuve. 1% de nanotubes de carbone (NTC) et testés pour leurs propriétés thermiques et mécaniques. À la suite des NTC, un autre pic est apparu sur la courbe DSC en plus de la cristallisation à pic unique d'origine, et les spécimens précédemment complètement cassés dans les tests mécaniques ont subi des fractures partielles, et les pièces partiellement fracturées ont presque complètement retrouvé leur forme d'origine à la fin de l'épreuve. 1% de nanotubes de carbone (NTC) et testés pour leurs propriétés thermiques et mécaniques. À la suite des NTC, un autre pic est apparu sur la courbe DSC en plus de la cristallisation à pic unique d'origine, et les spécimens précédemment complètement cassés dans les tests mécaniques

ont subi des fractures partielles, et les pièces partiellement fracturées ont presque complètement retrouvé leur forme d'origine à la fin de l'épreuve.

Wang, B. et al. [5], ont étudié le poly (styrène- *ran* -méthyl acrylate) (S-MA) (75/25 mol/mol), synthétisé par copolymérisation en émulsion sans tensioactif, a été utilisé comme compatibilisant pour le polystyrène - *b* -polybutadiène- *b*-polystyrène (SBS)/polylactide renforcé (PLA). Lors de la compatibilisation, les mélanges présentaient une morphologie raffinée de la phase dispersée, une cristallinité réduite avec une augmentation de leur interphase amorphe, une stabilité thermique améliorée peut-être grâce aux interfaces plus épaisses et plus résistantes insensibles à l'énergie thermique, une convergence des températures maximales de décomposition, une amélioration de l'ampleur de la viscosité complexe, des modules de stockage et de perte dynamiques, un degré de ramification réduit dans la région terminale à haute fréquence du diagramme de Han et un rayon de demi-cercle accru dans le diagramme de Cole – Cole en raison des temps de relaxation segmentaire de la chaîne prolongés dus à l'augmentation de la l'épaisseur et le degré d'enchevêtrement des chaînes de l'interphase. Lors de l'augmentation de la teneur en S-MA de 0 à 3,0 % en poids, les propriétés de traction des mélanges se sont considérablement améliorées jusqu'à 1,0 % en poids, au-dessus de laquelle ils ont ensuite augmenté de manière insignifiante, alors que la résistance aux chocs a été maximisée à une teneur optimale en S-MA d'environ 1,0 % en poids, hypothétiquement en raison des effets équilibrés des particules de SBS de taille moyenne sur la stabilisation des craquelures préexistantes et l'initiation de nouvelles craquelures dans la matrice PLA. Ces observations confirment que le S-MA, un copolymère aléatoire synthétisé pour la première fois dans un laboratoire, a agi comme un compatibilisant efficace pour les mélanges PLA/SBS.

Baca, D. et Ahmad, R. [6], leur étude s'est basée sur la méthode d'extrusion des filaments et présente une comparaison de deux modes : une buse de mélange unique multi-matériaux et des buses multiples multi-matériaux, liant ainsi la technologie aux propriétés mécaniques. Des spécimens d'essai de traction ont été imprimés dans deux scénarios différents pour valider la comparaison : (1) section multicouche multi-matériaux imprimée à l'aide d'une buse de mélange unique multi-entrées-sorties et (2) section multicouche multi-matériaux imprimée à l'aide d'une extrusion multiple buse dans le même chariot. Les deux modes ont suivi un motif de remplissage rectiligne et différentes combinaisons de matériaux. Les combinaisons de matériaux mises en œuvre comprenaient ABS/HIPS, ABS/PLA, PLA/HIPS et PLA/HIPS/ABS. Une étude comportementale a été évaluée sur les propriétés mécaniques de ces matériaux. Les résultats fournissent un outil de sélection du type de mode considéré comme

approprié pour maximiser l'efficacité et les performances afin de fabriquer un produit imprimé en 3D multi-matériaux.

Luchian-Lupu, AM. et al. [7], leur étude porte sur le PLA et les polymères triblocs styrène-isoprène-styrène (SIS) pour l'évaluation de leur qualification de stabilité. La dégradation accélérée a été obtenue par exposition γ lorsque des modifications structurelles ont été observées. Trois chargements SIS (10, 20 et 30 % en poids) ont été mélangés dans la matrice PLA. L'effet de concentration du composant mineur révèle la plus grande stabilité pour les quantités inférieures de SIS. Les procédures appliquées : chimioluminescence, spectroscopie IRTF et DSC, fournissant des résultats concordants, décrivent l'effet de stabilisation du SIS sur la phase PLA. Les aspects mécanistes de la dégradation sont discutés pour l'analyse de la contribution de chaque composant de mélange à la progression de la dégradation oxydative. Différents types de radicaux nés lors de la radiolyse dans les deux composants impliqués dans la dégradation oxydative sont les initiateurs de la dégradation. Les résultats rapportés révèlent le rôle principal des SIS dans la promotion du vieillissement des matériaux. Les résultats obtenus par radiothérapie l'indiquent comme un traitement approprié pour la stérilisation appliquée aux emballages alimentaires et aux vêtements médicaux.

L'étude de **Wu, C.P. et al. [8]**, porte sur le copolymère poly(styrène-butadiène-styrène) (SBS) et a pour but d'améliorer la capacité de cristallisation et les propriétés mécaniques du PLA par mélange à l'état fondu. L'analyse thermogravimétrique et les résultats infrarouge à transformée de Fourier ont révélé l'interaction $n - \pi$ entre le PLA et le SBS. La DSC et l'analyse par diffraction des rayons X ont indiqué que la capacité de cristallisation du PLA s'améliorait considérablement. Le PLA a complètement cristallisé pendant le processus de refroidissement lorsque la teneur en SBS dans le mélange était supérieure à 20 % en poids. L'allongement à la rupture et la résistance aux chocs ont été significativement améliorés par rapport à ceux du PLA pur lorsque la teneur en SBS était supérieure à 50 % en poids.

Wu, S. et al. [9], ont étudié la morphologie, le comportement de cristallisation non isotherme et isotherme et la croissance des sphérulites des mélanges PLA/ SBS ont été étudiés en présence de SMA comme compatibilisant synthétisé par copolymérisation en émulsion sans tensioactif. La microscopie électronique à balayage a révélé que la phase dispersée SBS devenait plus uniforme et raffinée à mesure que la quantité de compatibilisant S – MA était augmentée de 0 à 3 % en poids. La caractérisation calorimétrique du comportement de cristallisation non isotherme et isotherme analysée à l'aide de la théorie d'Avrami montre que le SBS dans le PLA présente simultanément des effets de plastification et de dilution. Lorsque les chaînes de la matrice PLA ne bougent pas facilement et/ou que sa fenêtre

temporelle de cristallisation effective est étroite, l'effet de plastification du SBS est plus important. Cependant, lorsque les chaînes de la matrice PLA se déplacent plus facilement et/ou que sa fenêtre de cristallisation est large, l'effet de dilution du SBS est plus notable après l'ajout de SMA.

Hamad, K. et al. [10], ont étudié la compatibilité et le transfert de contrainte des mélanges PLA/PS à l'aide de mesures de traction à température ambiante. À cette fin, des compositions de mélange allant du PLA pur au PS pur, par incréments de 25 % en poids, ont été extrudées et moulées pour des tests de traction. Les résultats ont montré que les mélanges contenant 50 % en poids et 75 % en poids de PLA présentaient des propriétés mécaniques améliorées (résistance à la traction et allongement) par rapport au PS pur. De plus, les calculs de transfert de contraintes du mélange PLA/PS ont révélé que ce mélange présentait un degré de compatibilité plus élevé par rapport aux autres mélanges polyesters/PS biodégradables.

Ohishi, H. et al. [11], ont étudié la morphologie de phase et les propriétés mécaniques des mélanges du HIPS/PC compatibilisés avec un copolymère bloc de polystyrène (PS) et de polyarylate (PAr) (PS – PAr). Sur une large gamme de composition allant de 50/50 à 30/70, les mélanges HIPS/PC ont formé des structures cocontinues induites par l'écoulement au cours des processus d'extrusion ou de moulage par injection. Ces phases cocontinues présentaient une hétérogénéité entre les directions parallèle et perpendiculaire à l'écoulement. La micromorphologie dans la direction parallèle à l'écoulement consistait en des phases en forme de cordes, qui étaient très allongées le long de l'écoulement. Leur taille longitudinale était suffisamment longue pour être supérieure à 180 μm , tandis que leur taille latérale était inférieure à 5 μm . Dans la direction perpendiculaire à l'écoulement a montré une phase cocontinue avec un espacement régulier en raison de l'interconnexion ou du blanchiment parmi les phases filiformes. Le copolymère bloc PS – PAr s'est avéré compatibiliser avec succès les mélanges HIPS / PC. La taille latérale des phases en forme de fil pourrait être contrôlée à la fois par la quantité de copolymère séquencé PS – PAr ajoutée et par le taux de cisaillement pendant le processus d'extrusion ou de moulage par injection sans modifier leur taille longitudinale. Le mélange HIPS/PC compatibilisé avec 3% en poids du copolymère bloc PS-PAr sous un taux de cisaillement moyen de 675 s^{-1} dont la taille latérale était réduite presque égale à la taille des particules de caoutchouc dans HIPS. Le module de traction et la limite d'élasticité des mélanges HIPS/PC pourraient s'expliquer par la règle d'addition de chaque composant, tandis que l'allongement à la rupture était presque égal à celui du PC. Ces propriétés mécaniques des mélanges HIPS/PC peuvent s'expliquer par un modèle de connexion parallèle indépendant des phases HIPS et PC. D'autre part, le facteur de ténacité des mélanges HIPS/PC dépendait fortement de la taille latérale des phases filiformes et de la taille des particules de caoutchouc

dans le HIPS. Il a été constaté que la taille des phases de chaîne et de la particule de caoutchouc doit être inférieure à 1,0 μm pour atteindre une capacité d'absorption d'énergie raisonnable en mélangeant HIPS et PC.

Chen, G et al. [12], leurs études portent sur le copolymère greffé de HIPS avec de l'anhydride maléique (MA) (HIPS-g-MA) qu'ils l'ont préparé à l'état fondu en présence d'un initiateur de radicaux libres. La réaction de greffage qu'ils l'ont confirmée par des analyses IR et la quantité de MA greffé sur le HIPS qui a été évaluée par une méthode de titrage. 1 à 5% en poids de MA peuvent être greffés sur le HIPS. Le HIPS-g-MA est miscible avec le HIPS. Son groupement anhydride peut réagir avec le PA6 lors du mélange à l'état fondu des deux composants. La compatibilité du HIPS-g-MA dans les mélanges HIPS/PA6 était évidente. Les preuves de réactions dans les mélanges qu'ils ont confirmées dans la morphologie et les propriétés mécaniques des mélanges. Une réduction significative de la taille du domaine qu'ils l'ont observée en raison de la compatibilité du HIPS-g-MA dans les mélanges de HIPS et de PA6. Les propriétés mécaniques de traction des mélanges préparés ont été étudiées et les surfaces de rupture des mélanges ont été examinées au moyen du microscope électronique à balayage (SEM). L'adhérence améliorée dans un mélange 16 % HIPS/75 % PA6 avec 9 % de copolymère HIPS-g-MA a été détectée. La morphologie des ligaments fibrillaires formés par PA6 reliant les particules de HIPS qu'ils l'ont observée.

Vazquez, YV. et Barbosa, SE.[13], ont travaillé sur le développement de stratégies de compatibilisation du mélange HIPS/ABS issus des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) afin de valoriser ces plastiques recyclés en améliorant leurs performances mécaniques. Les résultats d'une étude de dépistage de la compatibilité des mélanges HIPS/ABS par l'ajout de caoutchouc styrène-butadiène (SBR) sont présentés. Deux proportions pondérales différentes de mélanges physiques HIPS/ABS ont été analysées, 80/20 et 20/80, avec trois concentrations différentes de SBR : 2, 10 et 20 % en poids. L'efficacité de la compatibilité a été analysée à partir d'une analyse thermique et mécanique précise, en comparant chaque mélange physique et les mélanges compatibilisés correspondants avec le SBR. Les résultats ont été discutés concernant les changements de transition vitreuse avec les performances mécaniques, les deux aspects ont été interprétés en termes de morphologie du mélange.

Chaikaw, C. et Srikulkit, K. [14], ont étudié les mélanges PLA/PLA- g -ABS a pour but d'évaluer la performance des propriétés mécaniques. Tout d'abord, des particules d'ABS fonctionnalisées par un acide carboxylique ont été synthétisées en greffant de l'acide polyméthacrylique (PMAA) sur la surface des particules d'ABS en utilisant du persulfate de potassium comme initiateur. La

réaction a été suivie par analyse IRTF. L'ABS carboxylé résultant a été mélangé à l'état fondu avec du PLA vierge dans un mélangeur interne pour obtenir des mélanges PLA/PLA-*g*-ABS. Les mélanges PLA/PLA-*g*-ABS obtenus ont été soumis à un moulage par injection pour obtenir des spécimens pour l'évaluation des tests. Il a été constaté que les valeurs de résistance aux chocs surpassaient de manière significative le PLA pur de 60 %, 87 % et 150 % pour le PLA/PLA-*g*-ABS 10 % en poids, le PLA/PLA-*g*-ABS 20 % en poids et le PLA/PLA-*g*-ABS 30 % en poids, respectivement. Une augmentation significative de la résistance aux chocs a contribué au caoutchouc ABS qui présentait une dispersion uniforme et une bonne adhérence interfaciale. La résistance aux chocs dépendait du pourcentage de charge de PLA-*g*-ABS ; plus il y a de PLA/PLA-*g*-ABS, plus la valeur de résistance aux chocs est élevée. De la même manière, la résistance à la traction augmente lorsqu'elle est chargée de PLA/PLA-*g*-ABS, mais avec un effet moindre. Compte tenu du pourcentage d'allongement, une augmentation massive du pourcentage d'allongement a été enregistrée dans le cas de PLA/PLA-*g*-ABS 20 % en poids et PLA/PLA-*g*-ABS 30 % en poids, ce qui implique que ces mélanges étaient extrêmement flexibles et résistants par rapport au PLA pur, témoin et PLA/PLA-*g*-ABS 10 % en poids.

Wu, X. et al. [15], ont travaillé sur le mélange plastique PLA/ABS qui est un matériau prometteur avec une grande ténacité et des potentiels respectueux de l'environnement. Néanmoins, peu de recherches se sont concentrées sur la co-pyrolyse et la combustion du PLA/ABS. Leurs études explorent les caractéristiques de pyrolyse et l'inflammabilité du mélange PLA/ABS avec un rapport massique de 1:1. L'analyse thermogravimétrique montre que lors de la co-pyrolyse du PLA/ABS. Les analyses IRTF des résidus solides indiquent que le PLA et l'ABS ne réagissent pas chimiquement en phase solide, les produits volatils de la co-pyrolyse sont donc similaires à ceux des matériaux purs. Grâce à des expériences Py-GC/MS, des produits caractéristiques de l'ABS induit par la co-pyrolyse du PLA/ABS à 330 °C qui ont été identifiés là où l'ABS d'origine n'a pas commencé à se pyrolyser. Cette découverte conclut que la co-pyrolyse améliore la dépolymérisation des composants, conduisant à l'apparition des produits caractéristiques à une température plus basse. Enfin, les expériences de calorimètre à cône montrent que le mélange PLA-ABS produit le taux de dégagement de chaleur maximal le plus élevé pendant la combustion, qui est respectivement de 93% à 182% et de 5% à 15% supérieur à celui du PLA et de l'ABS. Les résultats du calorimètre à cône confirment davantage les dépolymérisations améliorées induites par la co-pyrolyse.

Tejada-Oliveros, R. et al. [16], ont étudié sur le potentiel de l'huile de lin maléinisée (MLO) en tant que compatibilisant biosourcé dans le PLA et un élastomère thermoplastique, à savoir les mélanges de polystyrène-*b*- (éthylène-*ran*-butylène)-*b*-styrène (SEBS) (PLA/ SEBS), avec une

meilleure résistance aux chocs pour l'industrie de l'emballage. Les effets du MLO sont comparés à un polystyrène -*b*- poly(éthylène -*ran*- butylène) -*b*- polystyrène -*greffé*- terpolymère d'anhydride maléique conventionnel (SEBS -*g*-MA) car il est largement utilisé dans ces mélanges. Les mélanges PLA / SEBS non compatibilisés et compatibilisés peuvent être fabriqués par extrusion puis façonnés en échantillons standard pour une caractérisation plus poussée par des tests mécaniques, thermiques, morphologiques, dynamiques-mécaniques, de mouillage et de couleur standard. Les résultats obtenus indiquent que le mélange PLA/SEBS non compatibilisé contenant 20 % en poids de SEBS donne une ténacité améliorée ($4,8 \text{ kJ/m}^2$) par rapport au PLA pur ($1,3 \text{ kJ/m}^2$). Néanmoins, le même mélange compatibilisé avec MLO conduit à une augmentation de la résistance aux chocs jusqu'à $6,1 \text{ kJ/m}^2$, démontrant ainsi le potentiel du MLO à concurrencer d'autres compatibilisants dérivés du pétrole pour obtenir des formulations de PLA résistantes. Le MLO offre également des propriétés ductiles accrues, puisque le PLA pur est un polymère fragile avec un allongement à la rupture de 7,4 %, tandis que son mélange avec 20 % en poids de SEBS et de MLO comme agent de compatibilité offre un allongement à la rupture de 50,2 %, bien supérieur à celui fourni par le compatibilisant SEBS -*g*- MA typique (10,1%). Le MLO fournit une légère diminution (environ 3°C de moins) de la température de transition vitreuse (T_g) de la phase riche en PLA, montrant ainsi certains effets de plastification. Bien que l'ajout du MLO entraîne un certain jaunissement en raison de sa couleur jaune intrinsèque, cela peut contribuer à servir de barrière à la lumière UV avec des applications intéressantes dans l'industrie de l'emballage. Par conséquent, le MLO représente une solution rentable et durable à l'utilisation de compatibilisants conventionnels dérivés du pétrole.

Sangeetha, VH et al. [17], ont étudié l'effet du Styène Ethylène Butylène Styène (SEBS) et Anhydride Maléique greffés SEBS (SEBS- *g*-MA) comme agents de durcissement sur la ténacité, la résistance et la résistance à la chaleur du PLA. Des mélanges de SEBS greffés PLA/SEBS et PLA/anhydride maléique ont été préparés sous quatre compositions différentes par une technique de mélange à l'état fondu à l'aide d'une extrudeuse baxis corotative après optimisation des conditions de mélange. Les propriétés mécaniques des mélanges telles que la résistance à la traction, à la flexion et aux chocs ont été étudiées à l'aide d'échantillons préparés par un procédé de moulage par injection. Le pourcentage d'allongement et la résistance aux chocs des mélanges PLA/ SEBS - *g*-MA se sont révélés significativement augmentés de 540 et 135 %, respectivement, par rapport au PLA vierge et au mélange PLA/SEBS. Cependant, la résistance à la traction et le module du PLA/SEBS et PLA/MA- *g*- Les mélanges SEBS ont diminué par rapport au PLA vierge. Le comportement SEM a soutenu la propriété au choc plus élevé du PLA avec l'incorporation de SEBS modifié via de multiples mécanismes de

craquelure et de cavitation. L'étude DSC a également soutenu une plus grande compatibilité entre le SEBS maléaté et le PLA.

Wang, Y et al. [18], ont étudié le mélange à l'état fondu de PLA avec un élastomère thermoplastique époxydé, le poly (styrène- *b* - butadiène- *b* -styrène) (ESBS). Des ESBS avec différents degrés d'époxydation ont été préparés par une méthode *in situ* à l'acide peroxyformique. La T_g de l'ESBS a augmenté tandis que la flexibilité a diminué avec l'augmentation du degré d'époxydation. La résistance aux chocs est passée de 29,9 J/m pour le PLA pur à 891,0 J/m pour le mélange avec 30 wt% ESBS 35.8%, pendant ce temps, l'allongement à la rupture est passé de 3.5% à 253.8%. La compatibilisation *in situ* de ces mélanges non miscibles a été réalisée via un mélange à l'état fondu de PLA avec ESBS qui a conduit à la formation d'une architecture de copolymère greffé à l'interface. La compatibilité entre la matrice PLA et la phase ESBS a augmenté progressivement tandis que la résistance aux chocs avec entaille a d'abord augmenté, puis a diminué avec l'augmentation du degré d'époxydation de l'ESBS. La morphologie des mélanges PLA/ESBS a joué un rôle important dans la résistance aux chocs avec entaille et pourrait être contrôlée en ajustant le degré d'époxydation de l'ESBS. Les tests rhéologiques ont montré une amélioration drastique des viscosités à l'état fondu pour les mélanges PLA/ESBS dans des expériences oscillatoires. Par conséquent, les propriétés mécaniques pourraient être facilement adaptées par le degré d'époxydation de l'ESBS.

Chen, G. et Liu, J. [19], ont préparé et étudié les mélanges constitués du HIPS comme matrice et de polyamide 1010 (PA1010) comme phase dispersée. Les copolymères greffés du HIPS et d'anhydride maléique (MA), comme compatibilisants des mélanges, ont été synthétisés. Les teneurs en MA dans les copolymères greffés sont de 4,7 % en poids et de 1,6 % en poids, et ont été respectivement attribuées en tant que HAM et LMA. Différentes morphologies de mélange ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB); la taille du domaine de la phase dispersée PA1010 dans la matrice HIPS des mélanges compatibilisés a diminué par rapport à celle des mélanges non compatibilisés. Pour le mélange avec 25% en poids de composant HIPS- *g* -MA, la T_c du PA1010 se déplace vers une température plus basse, de 178 à 83°C. On constate que HIPS- *g* -MA utilisé comme troisième composant a un effet profond sur les propriétés mécaniques des mélanges résultants. Ce comportement a été attribué à la réaction chimique se produisant *in situ* lors du mélange entre les deux composants de PA1010 et HIPS- *g* -MA.

Références bibliographiques

- [1]: Dirany, M., Lacroix-Desmazes, P., Vayer, M., Erre, R., Boutevin, B. and Sinturel, C., 2011. Polystyrene-block-poly lactide obtained by the combination of atom transfer radical polymerization and ring-opening polymerization with a commercial dual initiator. *Journal of Applied Polymer Science*, 122, pp.2944-2951.
- [2]: Baca Lopez, D.M. and Ahmad, R., 2020. Tensile mechanical behaviour of multi-polymer sandwich structures via fused deposition modelling. *Polymers*, 12, p.651-666.
- [3]: Ramanjaneyulu, B., Venkatachalapathi, N. and Prasanthi, G., 2021. Thermal and mechanical properties of PLA/ABS/TCS polymer blend composites. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series C*, 102, pp.799-806.
- [4]: Ádám, B. and Weltsch, Z., 2021. Thermal and Mechanical Assessment of PLA-SEBS and PLA-SEBS-CNT Biopolymer Blends for 3D Printing. *Applied Sciences*, 11, p.6218.
- [5]: Wang, B., Tu, Z., Wu, C., Hu, T., Wang, X., Long, S. and Gong, X., 2019. Effect of Poly (styrene-ran-methyl acrylate) Inclusion on the Compatibility of Polylactide/Polystyrene-b-Polybutadiene-b-Polystyrene Blends Characterized by Morphological, Thermal, Rheological, and Mechanical Measurements. *Polymers*, 11, p.846.
- [6]: Baca, D. and Ahmad, R., 2020. The impact on the mechanical properties of multi-material polymers fabricated with a single mixing nozzle and multi-nozzle systems via fused deposition modeling. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 106, pp.4509-4520.
- [7]: Luchian-Lupu, A.M., Zaharescu, T., Lungulescu, E.M., Râpă, M. and Iovu, H., 2020. Availability of PLA/SIS blends for packaging and medical applications. *Radiation Physics and Chemistry*, 172, pp.1086-1096.
- [8]: Wu, C.P., Wang, C.C. and Chen, C.Y., 2015. Enhancing the PLA Crystallization Rate and Mechanical Properties by Melt Blending with Poly (styrene-butadiene-styrene) Copolymer. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54, pp.1043-1050.
- [9]: Wu, S., Wang, B., Xu, X., Wu, C., Hu, T., Zheng, X. and Gong, X., 2021. Crystallization behavior and isothermal crystallization kinetics of polylactide/polystyrene-b-polybutadiene-b-polystyrene blends

- compatibilized with poly (styrene-ran-methyl acrylate). *Journal of Applied Polymer Science*, 138, pp.5093-5103.
- [10]: Hamad, K., Kaseem, M., Deri, F. and Ko, Y.G., 2016. Mechanical properties and compatibility of polylactic acid/polystyrene polymer blend. *Materials Letters*, 164, pp.409-412.
- [11]: Ohishi, H., Ikehara, T. and Nishi, T., 2001. Phase morphologies and mechanical properties of high impact polystyrene (HIPS) and polycarbonate blends compatible with polystyrene and polyarylate block copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 80, pp.2347-2360.
- [12]: Chen, G., Dong, W. and Liu, J., 2002. Preparation of the HIPS/MA graft copolymer and its compatibilization in PA6/HIPS blends. *Journal of materials science*, 37, pp.1215-1221.
- [13]: Vazquez, Y.V. and Barbosa, S.E., 2018. Compatibilization of HIPS/ABS blends from WEEE by using Styrene-Butadiene Rubber (SBR). *Journal of environmental management*, 217, pp.381-390.
- [14]: Chaikew, C. and Srikulkit, K., 2018. Preparation and properties of poly (lactic acid)/PLA-g-ABS blends. *Fibers and Polymers*, 19, pp.2016-2022.
- [15]: Wu, X., Bourbigot, S., Li, K. et Zou, Y., 2022. Caractéristiques de co-pyrolyse et inflammabilité de l'acide polylactique et du mélange plastique acrylonitrile-butadiène-styrène à l'aide de TG, FTIR dépendant de la température, Py-GC /MS et analyses au calorimètre conique. *Journal de sécurité incendie* , 128 , pp.1035-1043.
- [16]: Tejada-Oliveros, R., Balart, R., Ivorra-Martinez, J., Gomez-Caturla, J., Montanes, N. and Quiles-Carrillo, L., 2021. Improvement of impact strength of polylactide blends with a thermoplastic elastomer compatibilized with biobased maleinized linseed oil for applications in rigid packaging. *Molecules*, 26, pp.240-258.
- [17]: Sangeetha, VH, Varghese, TO and Nayak, SK, 2016. Polylactic acid hardening using ethylene butylene styrene styrene: mechanical, thermal and morphological studies. *Polymer Engineering and Science*, 56, pp.669-675.
- [18]: Wang, Y., Wei, Z. & Li, Y., 2016. Highly cured polylactide/epoxidized poly (styrene-b-butadiene-b-styrene) blends with excellent tensile performance. *European Polymer Journal*, 85, pp.92-104.
- [19]: Chen, G. and Liu, J., 2000. Effect of compatibilization on the properties of HIPS/PA1010 blends. *Journal of applied polymer science*, 76, pp.799-806.

Chapitre V
Partie expérimentale

Introduction

Due au manque de machines de transformations polymères et d'équipements de caractérisations nous avons adopté un travail théorique on se base sur l'étude de Xinghou Gong. *et al.* (2018), qui porte sur la compatibilisation du poly (acide lactique) /interface polystyrène choc utilisant un copolymère poly (styrene-ran-acrylate de méthyle).

Cette étude vise à surmonter la fragilité du poly (acide lactique) (PLA) en développant de nouveaux mélanges PLA/polystyrène choc (HIPS) avec une ténacité améliorée à l'aide d'un compatibilisant approprié. Les deux polymères PLA et HIPS étant non miscibles, l'adhérence entre eux est faible, provoquant une incompatibilité due à la tension inter faciale élevée et aux faibles enchevêtrements [1-23]. L'incompatibilité de ces deux phases conduit à de mauvaises propriétés mécaniques des mélanges de polymères car la contrainte ne peut pas être transférée à travers l'interface. Ce problème peut être résolu en appliquant un compatibilisant approprié qui permet un meilleur transfert des contraintes entre les deux phases afin d'améliorer les propriétés mécaniques du mélange.

La compatibilisation des polymères non miscibles pour obtenir des mélanges de polymères est un sujet de recherche intéressants car ce type de mélanges de polymères peut combiner de manière synergique les avantages d'un polymère individuel pour offrir des propriétés améliorées. Par exemple, le PLA est un polyester biosourcé qui a un module élevé, une résistance élevée et une bonne biocompatibilité. Il a été utilisé dans une variété d'applications biomédicales, y compris l'administration de médicaments, les sutures et les vaisseaux sanguins artificiels [1-4,24]. Cependant, le PLA est souvent limité aux applications à faible charge mécanique en raison de sa fragilité. Une amélioration de la ténacité de tels polymères cassants peut généralement être obtenue par mélange avec un polymère ductile en phase secondaire [5,6]. Il existe un certain nombre de littératures rapportant des études sur le mélange de PLA avec des polymères ductiles, tels que le polyéthylène, [7] Poly (éthylène octane), [8] et poly(E-caprolactone) [9,10]. Su *et al.* ont constaté que le poly (éthylène octene) greffé au méthacrylate de glycidyle pouvait multiplier par trois la résistance aux chocs Charpy du PLA [8].

Le HIPS est généralement produit par polymérisation radicalaire du styrène en présence de quantités variables de caoutchouc polybutadiène (généralement 5 à 12 % en poids). Le matériau résultant est un système multiphase, dans lequel les particules de caoutchouc de polybutadiène greffé de styrène sont dispersées dans une matrice de polystyrène rigide continue.

En raison de la fissuration multiple, la résistance à la rupture (c'est-à-dire la résistance aux chocs, l'allongement à la rupture et la ténacité à la rupture) pourrait être améliorée, mais en sacrifiant la transparence, la rigidité et la résistance à la traction [11–13].

En principe, un compatibilisant approprié est composé de monomères compatibles avec les deux phases. Les mélanges PLA/poly (acrylate de méthyle) étant miscibles, [14] il est proposé d'appliquer le copolymère d'acrylate de méthyle (MA), comme compatibilisant pour la production de mélanges PLA/HIPS.

Les chaînes poly (acrylate de méthyle) et les chaînes PS de ce copolymère sont hautement compatibles avec les phases PLA et HIPS [15,16]. Afin d'étudier l'effet du compatibilisant sur le mélange de polymères, le PSMA est d'abord caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Ensuite, des mélanges PLA/HIPS (80/20 p/p) avec des ratios de PSMA allant de 0,25 à 2,0 % en poids sont préparés par mélange à l'état fondu. Les propriétés morphologiques, mécaniques et rhéologiques des mélanges PLA/HIPS avec différents ratios de PSMA ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB), essais de traction et rhéométrie rotationnelle. De plus, le comportement de cristallisation du PLA dans les mélanges a également été étudié par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

V.1. Objectif

Ce chapitre porte sur la présentation théorique d'un travail de recherche récent publiés par **Xinghou Gong et al. (2018)**, Sur l'étude des propriétés rhéologiques, mécaniques, morphologiques et thermiques du mélange PLA/HIPS. Dans un premier lieu une description des matériaux utilisés dans la préparation des différentes formulations du mélange PLA/HIPS est donnée. Ensuite, les méthodes de mise en œuvre des échantillons, ainsi que les diverses techniques de caractérisations utilisées, pour évaluer les propriétés des matériaux élaborés seront brièvement décrites.

V.2. Matériaux et méthodes

V.2.1. Matériaux Utilisés (PLA, HIPS, PSMA)

Le PLA (grade 3052D, Nature Works LLC Minnetonka, USA) avec un indice de fluidité de 14 g/10 min (mesuré selon la norme ASTM D1238) et une densité de $1,24 \text{ g/cm}^3$ a été utilisé pour cette étude. HIPS (grade PH-88 de Chi Mei Corporation) avec un indice de fluidité et une densité de 5,0 g/10 min et $1,05 \text{ g/cm}^3$, respectivement qui a été ajouté comme un agent renforcement. Le styrène (St), le MA, l'acétone et le persulfate de potassium de qualité analytique pure ont été acheté de Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., (Jiangsu, Chine). Le St et le MA ont été purifiés par distillation sous pression réduite pour éliminer l'inhibiteur avant les applications.

V.2.2. Synthèse du Poly (styrene-co-methyl acrylate) (PSMA)

La synthèse du PSMA a été réalisée en suivant un protocole similaire à celui rapporté par Okubo et al. [17]. Un ballon à fond rond à trois cols de 500 ml équipé d'un condenseur à reflux, d'un thermomètre et d'un agitateur mécanique a été rempli avec 50 ml d'acétone, 15,90 g de St, 4,30 g de MA et 220 ml d'eau dés ionisée et agité à un débit de 250 tr/min à 75°C pendant 20 min. Ensuite, la solution aqueuse de persulfate de potassium (0,14g dissous dans 30 ml d'eau d'ionisée) a été ajoutée goutte à goutte dans le mélange réactionnel, qui a été conservé pendant 1 h. La totalité de la réaction a été effectuée en continu pendant encore 8 heures. Ensuite, le PSMA a été purifié par de l'eau déminéralisée et la poudre a été obtenue par centrifugation et lyophilisation.

V.2.3. Caractérisation du PSMA

Les spectres IRTF du PS, du PMA et celui du PSMA ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Thermo Nicolet 6700 et les échantillons ont été pressés avec du KBr sous la forme de disques. Chaque spectre a été obtenu par 16 scans avec une résolution de 2 cm^2 dans une plage de 4000 à 400 cm^2 .

V.2.4. Préparation des mélanges PLA/HIPS modifiés par PSMA

Le PLA et le HIPS ont été séchés à 80°C sous vide pendant 12 h. Le PLA et le HIPS (80/20 w/w) avec le PSMA avec des rapports variant de 0,25 à 2,0 % en poids ont été mélangés dans une extrudeuse à double vis Hapro R200C. Le réglage de la température était de 160, 180 et 190°C, tandis que la vitesse de la vis était fixée à 50 tr/min. Des éprouvettes de traction et de choc ont été préparées à partir d'extrudés pré séchés à l'aide d'une machine de moulage par injection Tayu TY-200 avec trois sections du profil de température du cylindre d'injection réglés sur 180, 200 et 200°C. Afin de préparer des échantillons pour les tests rhéologiques, les extrudats ont également été moulés par compression en plaques de dimensions 25 × 25 × 2 mm sous une pression de 15 MPa à 160°C. Selon différents pourcentages en poids (0, 0,25, 0,5, 1 et 2 % en poids du PSMA dans les mélanges PLA/HIPS). Les cinq échantillons ont été désignés par 0PLA/HIPS, 025PLA/HIPS, 05PLA/HIPS, 1PLA/HIPS et 2PLA/HIPS, respectivement.

Tableau des formulations

Les mélanges PLA/HIPS (80/20)	Les teneurs en PSMA(%)
0PLA/HIPS	0 %
0,25PLA/HIPS	0,25 %
0,5PLA/HIPS	0,5 %
1PLA/HIPS	1 %
2PLA/HIPS	2 %

V.2.5. Caractérisation des mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA

Tests mécaniques

Des essais de traction ont été effectués à l'aide d'une machine d'essai mécanique SANS CMT-4204 selon GB/T 1040.1–2006. La vitesse de la traverse a été fixée à 5 mm/min. La résistance aux chocs Charpy avec entaille des mélanges a été mesurée avec un testeur d'impact à pendule XJJ-50 selon GB/T 1043.1–2008. Les résultats rapportés étaient les valeurs moyennes calculées à partir d'un échantillon de 10.

Caractérisations morphologique par MEB

Les échantillons d'essai d'impact Charpy fracturés ont été utilisés pour l'analyse morphologique. La morphologie des mélanges des polymères a été examinée par un équipement Hitachi S4800 MEB, fonctionnant à 5 kV. Les échantillons ont été fixés sur des supports et recouverts par pulvérisation de 2 à 3 nm d'or par le métalliseur Quorum-K575X.

Analyses Rhéologiques

Des expériences rhéologiques ont été réalisées sur un rhéomètre rotatif TA DHR-2 équipé d'une géométrie de plaques parallèles (diamètre 25 mm, espace 1mm). Les tests de balayage de déformation ont été effectués dans une plage de 0,01 % à 100 % pour déterminer la plage viscoélastique linéaire à 180°C. Les résultats ont montré que la réponse des mélanges se situait dans la gamme de viscoélastique linéaire jusqu'à 1 % de déformation. Sur cette base, les balayages de fréquence ont été complétés de 0,01 à 100Hz à une amplitude de 0,1 %.

Analyses thermiques (DSC)

Avec un instrument PerkinElmer DSC8000 fonctionnant en mode chauffage/refroidissement/chauffage, les échantillons ont été chauffés à partir d'une température ambiante de 20°C/min à 200°C. Les échantillons ont ensuite été refroidis à 20°C à raison de 20°C/min. Cela a créé une histoire thermique uniforme parmi les spécimens. Enfin, les échantillons ont été réchauffés à 200C à une vitesse de chauffage de 20C/min.

V.3. Résultats et discussions

V.3.1. Caractérisation du PSMA

Résultats d'analyses IR :

La figure 1 montre le spectre IRTF du PS, du PMA et celui du PSMA. Le PSMA a les pics distincts du PMA et du PS. Les trois pics entre 3082 et 3025 cm^{-1} correspondent aux bandes d'étirement des C-H aromatique. Les absorptions à 2921 et 2848 cm^{-1} proviennent des vibrations d'étirement CH dans CH_2 et CH, respectivement. La vibration d'étirement C=O se trouve à 1735 cm^{-1} . Le C-H dans les cycles aromatiques est attribuées à deux pics à 1601 et 1492 cm^{-1} . L'absorption à 1451 cm^{-1} provient des vibrations en flexions des CH dans CH_2 . La large bande d'absorption de 1160 à 1269 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'étirement de C-H dans le groupe ester. Les deux pics à 1069 et 1028 cm^{-1} correspondent aux vibrations de flexion C-H dans le plan

des cycles aromatiques. Les absorptions à 755 et 698 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de flexion C-H hors du plan des cycles aromatiques. Les résultats de IRTF ont confirmé la copolymérisation du styrène et la formation de nouveaux copolymères.

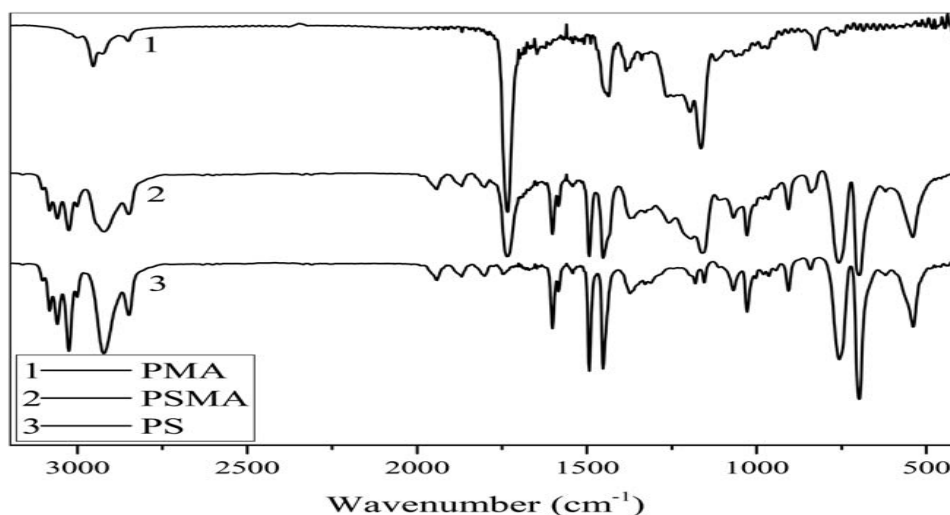


Figure VII.1 : Spectre IRTF du PS, du PMA et du PSMA.

Résultats d'analyses morphologique (MEB)

Les images MEB des surfaces de fracture des mélanges PLA/HIPS sont illustrées à la figure 2. La figure 2(a,b) présente les surfaces de fracture des mélanges PLA/HIPS sans l'agent compatibilisant PSMA, le HIPS et le PLA n'étaient pas bien dispersés et l'énergie de surface entre leur interface était élevée. Comme le montre la figure 2 (a), les HIPS non dispersés ont tendance à prendre une forme sphérique dans la matrice PLA afin de minimiser l'énergie de surface. Par conséquent, on peut confirmer l'effet du PSMA en quantifiant et en observant la morphologie des HIPS non dispersés. La figure 2(a) montre le mélange PLA/HIPS sans ajout de PSMA (c'est-à-dire 0PLA/ HIPS). Clairement, la phase du HIPS, avec un rapport de 28%, a été dispersée et séparée de la phase du PLA, suggérant que le PLA et le HIPS sont non miscibles. De plus, en ajoutant 0,5 % en poids de PSMA au mélange PLA/HIPS, le rapport du HIPS non dispersé est devenu plus petit (5 %) et la limite des deux phases est devenue plus rugueuse [Figure 2(c,d)]. La figure 2(e,f) montre la surface des mélanges PLA/HIPS avec 2 % en poids de PSMA. Le rapport est de 4 % et il n'y a pas de différence morphologique significative entre 2PLA/HIPS et 05PLA/HIPS. Les points blancs observés sur la figure 2 (d, f) pourraient être dus à la déformation plastique créée lors des tests de rupture par impact. Les mélanges PLA/HIPS sans PSMA ont une mauvaise liaison interfaciale entre le HIPS et le PLA. La phase HIPS a été séparée de la phase PLA, comme le révèlent les images MEB de la surface fracturée par impact. Avec l'ajout du PSMA, l'adhérence

interfaciale entre le HIPS et le PLA est devenue plus forte et a eu tendance à empêcher le décollement à l'interface PLA/HIPS pendant le processus de fracture par impact. Le PLA/HIPS est un système de mélange non-miscible. L'application du PSMA pourrait modifier et renforcer l'interface entre les phases, comme le montre la figure 2(c,e). De toute évidence, la compatibilité du PLA et du HIPS a été améliorée, ce qui a entraîné un changement morphologique aux limites de phase. Il était prévu que la tension de surface interfaciale était réduite et que la séparation de phase était également diminuée. La coagulation des domaines dispersés a été réduite de sorte que la taille des domaines dispersés est devenue plus petite.

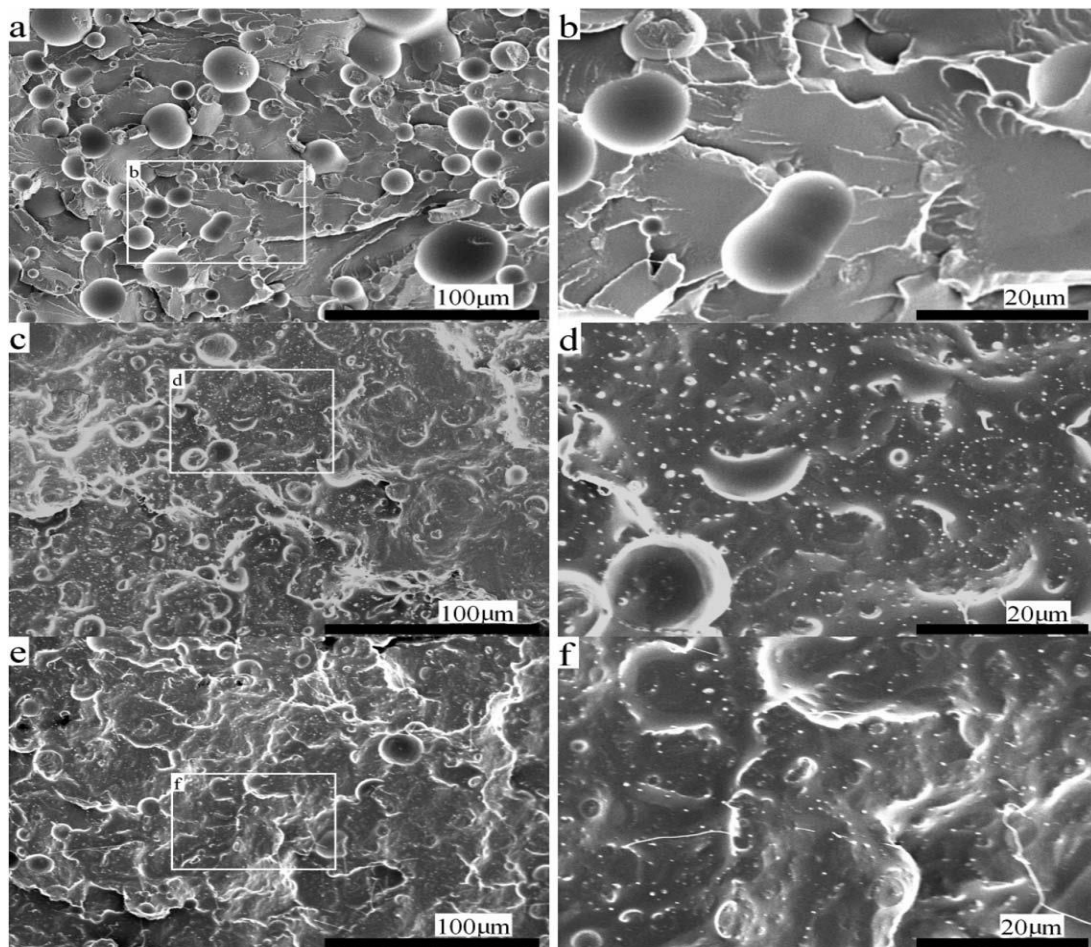


Figure VII.2 : Les images MEB de la surface fracturée par impact de mélanges PLA/HIPS : (a,b) 0PLA/HIPS ; (c,d) 05PLA/HIPS ; (e,f) 2PLA/HIPS.

V.3.2. Propriétés mécaniques des mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA

Les propriétés mécaniques des mélanges PLA/HIPS modifiés par PSMA ont été déterminées pour étudier l'effet de la compatibilité. La figure 3 montre les courbes représentatives de contrainte de traction-déformation des mélanges PLA/HIPS avec et sans modification PSMA.

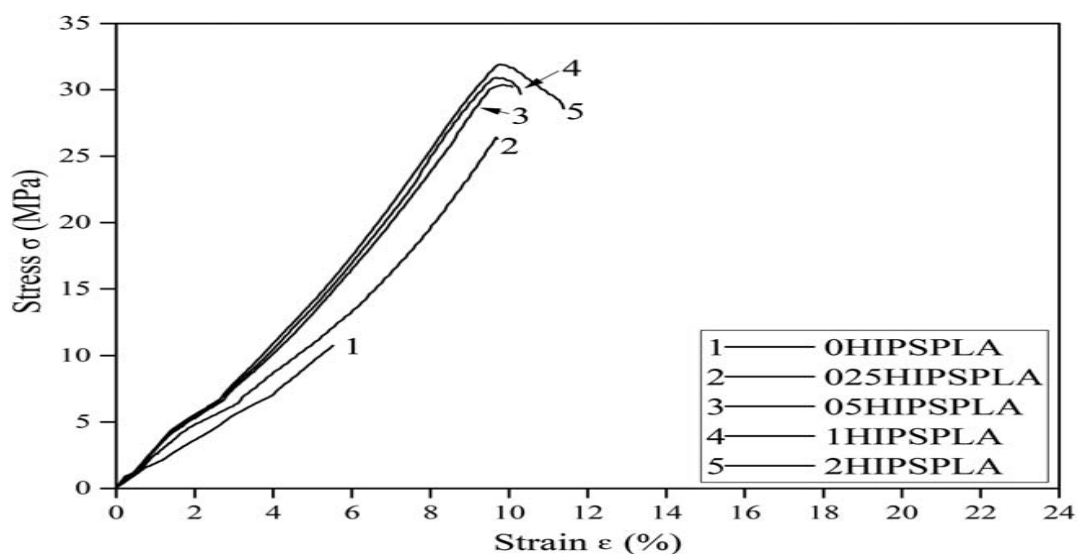


Figure VII.3 : Courbes contrainte-déformation des mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA.

Le mélange PLA/HIPS sans modification PSMA présente un comportement fragile sans aucun seuil d'écoulement observable avant rupture, tandis que les mélanges PLA/HIPS avec plus de 0,25 % en poids du PSMA présentent plusieurs améliorations de l'allongement à la rupture. Lorsque la teneur en PSMA est supérieure à 0,5 % en poids, le mélange PLA/HIPS présente un seuil d'écoulement avant rupture. Dans la figure 4 (a, b), la résistance à la traction et les modules de traction des mélanges PLA/HIPS sont sensiblement augmentés en ajoutant 0,25 et 0,5 % en poids de PSMA. Cependant, l'augmentation atteint un plateau lorsque la teneur en PSMA est supérieure à 0,5 % en poids. Par rapport au mélange PLA/HIPS non modifié, la résistance à la traction et les modules de traction des mélanges 1PLA/HIPS sont augmentés de 16,09 à 31,42 MPa et de 318,11 à 449,84 MPa, respectivement. La résistance aux chocs Charpy avec entaille des mélanges PLA/HIPS modifiés est illustrée à la figure 4(c). La résistance aux chocs des mélanges PLA/HIPS non modifiés est très faible. En effet, l'adhésion entre ces deux polymères non miscibles est très faible et la contrainte appliquée sur le PLA cassant ne peut pas être transférée au HIPS. Par rapport au mélange PLA/HIPS non modifié, la résistance aux chocs Charpy du PLA/HIPS avec 1,0 % en poids de PSMA a augmenté de 104,8 %, passant de 2,08 à 4,26 J/m². Ces résultats indiquent qu'une petite quantité de PSMA peut modifier efficacement l'interface PLA/HIPS pour améliorer de manière significative la résistance mécanique du mélange PLA/HIPS.

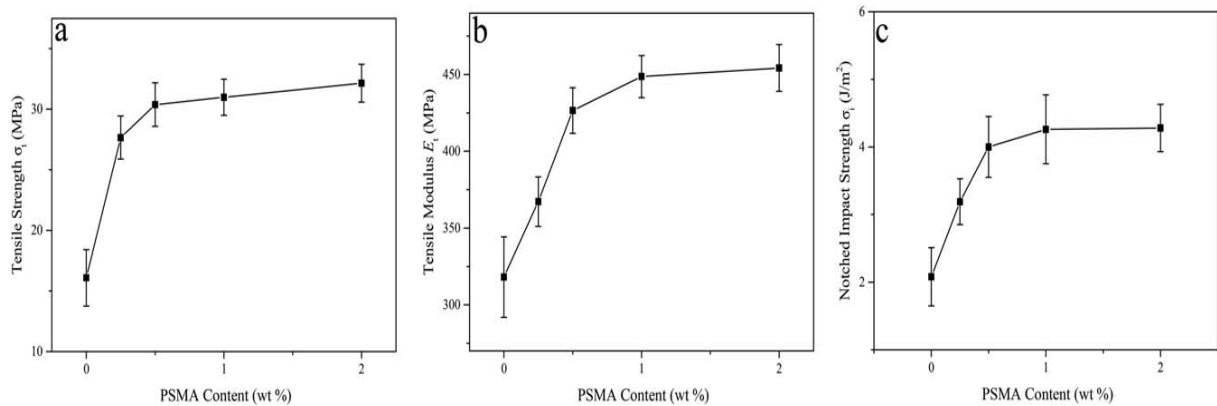


Figure VII.4 : Propriétés mécaniques des mélanges PLA/HIPS avec différentes teneurs en PSMA : (a) résistance à la traction ; (b) module de traction; (c) résistance au choc Charpy avec entaille.

V.3.3. Comportement rhéologique des mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA

La viscosité complexe (n^*) en fonction de la fréquence pour les mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA à 180°C est présenté à la figure 5(a). On peut clairement voir sur la figure 5 (a) que le comportement de fluidification par cisaillement de tous les échantillons devient plus perceptible avec l'augmentation de la fréquence, montrant une caractéristique typique du comportement pseudo-plastique non newtonien. La viscosité complexe du HIPS est plus sensible que le PLA pur. En fait, le HIPS présentait un comportement de fluidification par cisaillement à faible taux de cisaillement alors que le comportement de fluidification par cisaillement n'était observé qu'à un taux de cisaillement élevé dans le PLA. Les mélanges ont montré un comportement de fluidification par cisaillement similaire à celui du PLA pur, en raison de la teneur en PLA plus élevée. La viscosité complexe des mélanges était inférieure à celle du PLA pur au même taux de cisaillement, ce qui indique l'interaction entre deux phases. En comparant les effets du PSMA, on peut en déduire que les mélanges sans PSMA possédaient une viscosité complexe plus faible et une amélioration pouvait être obtenue par l'incorporation du PSMA. De plus, en augmentant la quantité de PSMA dans les mélanges, la viscosité complexe a été légèrement augmentée au même taux de cisaillement. Cela a indiqué l'interaction entre les phases du PLA et du HIPS lors de l'ajout du compatibilisant, PSMA [18,19]. La chaîne MA du PSMA était miscible avec le PLA, conduisant à une compatibilisation entre la phase PLA et HIPS. Les résultats de viscosité complexe ont fourni une preuve supplémentaire que le PSMA pourrait améliorer l'interface et rendre le PLA et le HIPS compatible. Les modules de stockage (G') du PLA, du HIPS et des mélanges compatibilisé par le PSMA en fonction de la fréquence sont représentés sur la figure 5(b). On peut voir que le module de stockage du HIPS est supérieur à celui du PLA à basse fréquence, impliquant un fort

comportement de fluidification par cisaillement du HIPS. Le module de stockage de 0HIPS/PLA est évidemment inférieur au PLA pur en raison de la mauvaise compatibilité du PLA et du HIPS. Le module de stockage des mélanges HIPS/PLA modifiés augmente avec l'augmentation de la quantité de PSMA. Cela pourrait être attribué à l'effet de compatibilisation du PSMA. En particulier, le module de stockage du 1PLA/HIPS est supérieur à celui du PLA dans une région à basse fréquence, mais inférieur à celui du PLA dans une région à haute fréquence, ce qui est similaire au cas du HIPS. Cela indique probablement que la forte interaction de deux phases a été causé par le PSMA et le comportement rhéologique de la phase du PLA continue a été affecté par la phase HIPS dispersée. La figure 5(c) montre les modules de perte (G'') en fonction de la fréquence pour le PLA, le HIPS et les mélanges PLA/HIPS modifiés. G'' représente l'énergie de déformation utilisée pendant les processus de cisaillement et la dissipation d'énergie due à la chaleur de friction générée par le mouvement des composants visqueux relatifs dans le système de mélange. On peut voir que les modules de perte des mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA augmentent avec l'augmentation de la quantité du PSMA dans les mélanges à la même fréquence. Cela confirme que le glissement entre la phase PLA et la phase HIPS a été réduit grâce à l'ajout du PSMA. [20]

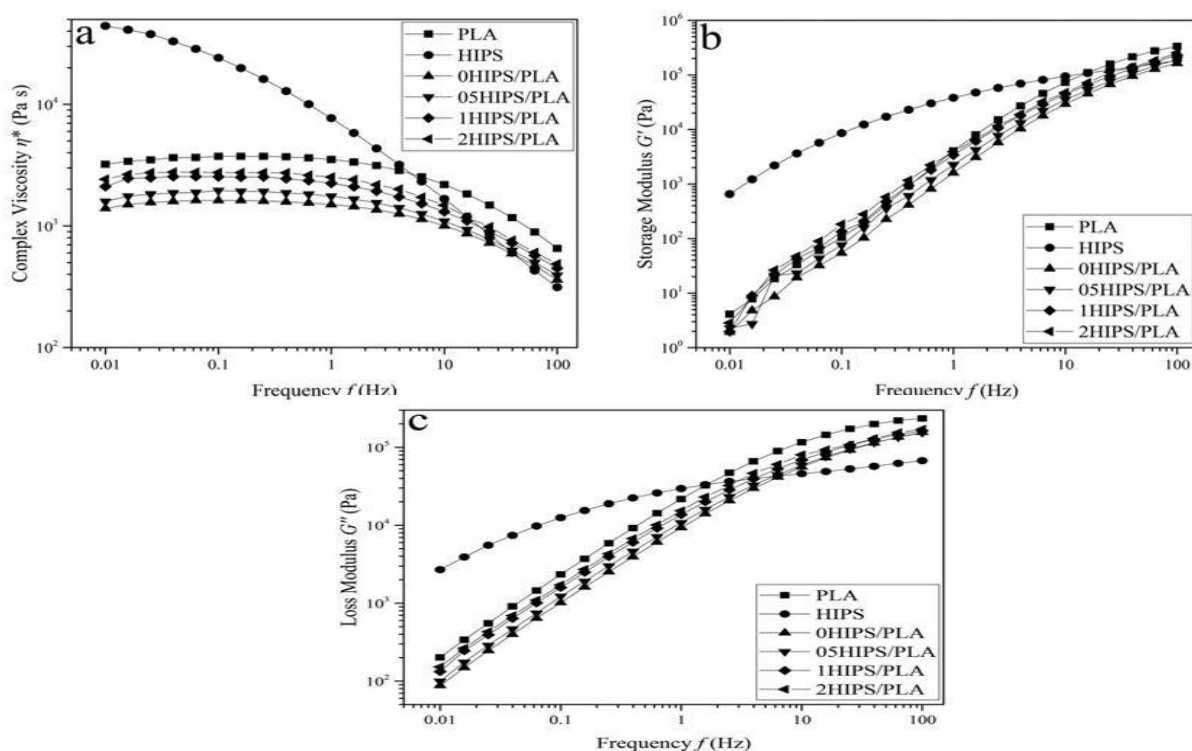


Figure VII.5 : Dépendance en fréquence de (a) la viscosité complexe, (b) du module de stockage dynamique, (c) du module de perte du PLA, du HIPS et les mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA obtenues à 180°C.

V.3.4. Propriétés thermiques des mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA

Les transitions thermiques comprennent la température de transition vitreuse (T_g), température de cristallisation à froid (T_c), enthalpie de cristallisation à froid (ΔH_c), température de fusion (T_f), et l'enthalpie de fusion (ΔH_m).

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H^\circ_\phi} \quad (1)$$

Degré de cristallinité (à l'état fondu) (X_c) est estimé avec l'éq. (1), ΔH_m est l'enthalpie de fusion du PLA 100 % parfaitement cristallin, 93,0 J/g, et ϕ est la fraction pondérale de PLA dans les mélanges PLA/HIPS modifiés par PSMA.

La figure 6 montre les courbes de chauffage DSC du PLA, du HIPS et des mélanges PLA/HIPS modifiés lors du deuxième cycle de chauffage. Les thermogrammes ont ensuite été analysés à l'aide de l'éq. (1).

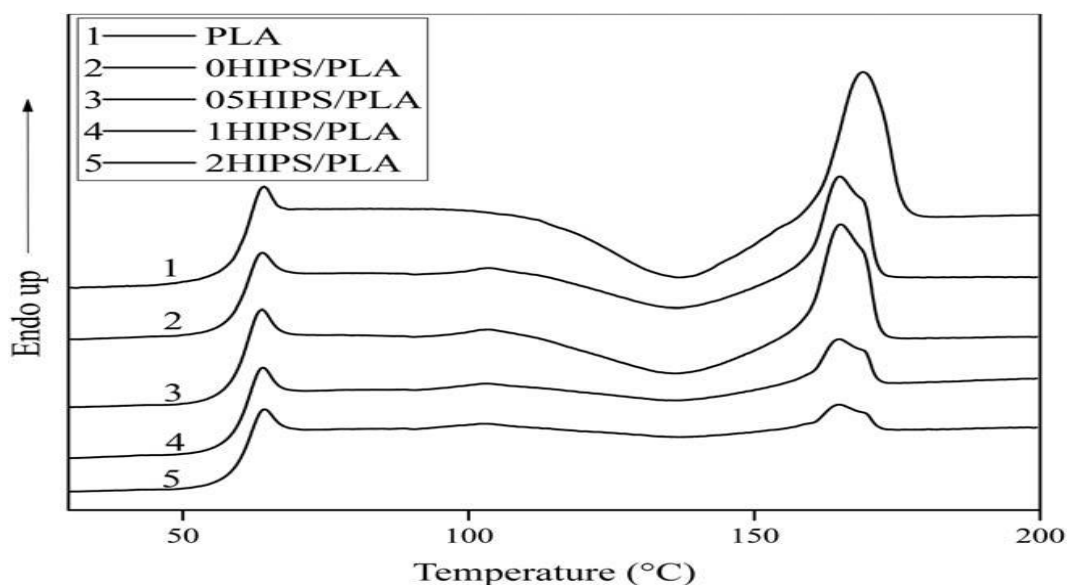


Figure VII.6 : Courbes DSC du deuxième cycle de chauffage du PLA, et des mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA.

Les transitions thermiques ainsi que les degrés de cristallinité (fondue) (X_c) sont répertoriés dans le tableau V.I. Dans la figure 6, un petit pic endothermique est observé après la température de transition vitreuse. Ce phénomène peut être dû à la vitesse de balayage rapide. Comme la force intermoléculaire du PLA est importante, un mouvement de segment est nécessaire pour surmonter la force intermoléculaire. Le petit pic endothermique apparaîtrait à une vitesse de balayage rapide et disparaîtrait à une vitesse de balayage lente. [21,22]. Comme indiqué dans le tableau V. I, ΔH_c , ΔH_m ,

et X_c du PLA a diminué avec l'augmentation de la teneur en PSMA dans les mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA. Sur la base des résultats DSC, nous pouvons voir que la cristallisation du PLA a été diminuée en ajoutant du PSMA. C'est parce que (i) la phase HIPS dispersée est devenue plus petite et l'adhérence interfaciale entre le HIPS et le PLA est devenue plus forte ; et (ii) le mouvement de la chaîne PLA a été limité par le PSMA, ce qui pourrait être une preuve pour soutenir l'amélioration de la compatibilité.

Tableau VII.1: Résultats DSC du PLA et des mélanges PLA/HIPS modifiés par le PSMA lors du deuxième cycle de chauffage.

Échantillon	Tg(°C)	Tc(°C)	Tf(°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	Xc(%)
PLA	61,95	137,04	168,94	13,05	14,82	1,90
0HIPS/PLA	61,84	135,63	164,94	4,32	5,65	1,77
0,5HIPS/PLA	61,34	135,65	165,13	4,68	5,49	0,84
1HIPS/PLA	61,81	134,67	164,77	2,30	2,65	0,47
2HIPS/PLA	61,83	135,64	164,68	1,06	1,31	0,34

Conclusion générale

Les déchets des DEEE deviens une menace majeure pour l'environnement, du fait à la Croissance récente lié à l'évolutions rapide de ces équipements.

L'objectif majeur de ce travail est de récupérer des matières recyclé dans les DEEE afin de les utilisés comme renfort pour d'autre matériaux plastique qui ont des faibles propriétés rhéologiques, morphologiques et mécaniques pour les utilisés dans diverses applications.

À partir des différents tests effectués on peut avancer les conclusions suivantes :

Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) ont montré que le mélange du PLA/HIPS avec 0,5 % (w) du PSMA, à réduire le rapport du HIPS non dispersé de (5 %) et avec 2 % (w) du PSMA, le HIPS est de (4 %).

Les résultats des essais mécaniques ont montré que la résistance à la traction et les modules de traction des mélanges PLA/HIPS sont augmentés avec l'ajout de 0,25 et 0,5 % (w) du PSMA, et pour la résistance aux chocs Charpy du PLA/HIPS avec 1,0 % (w) du PSMA a augmenté de 104,8 %, (de 2,08 à 4,26 J/m²).

Les résultats des essais rhéologiques ont montré que l'augmentation de PSMA dans les mélanges, la viscosité complexe a été légèrement augmentée ainsi que le taux de cisaillement.

Les essais de la DSC ont montré que la diminution de la phase HIPS dispersé et l'adhérence interfaciale entre le HIPS et le PLA est devenue plus forte à donner une réduction de la cristallisation du PLA on lui ajoutant le PSMA.

Références bibliographiques

- [1]: Prahsarn, C., Klinsukhon, W., Padee, S., Suwannamek, N., Roungpaisan, N. and Srisawat, N., 2016. PLA/PBS and PLA/PP segmented hollow bicomponent fibers: a survey of the fiber properties and divisibility. *Journal of Materials Science*, 51, pp.10910-10916.
- [2]: Coutu, DL, Yousefi, AM and Galipeau, J., 2009. Three-dimensional porous scaffolds at the crossroads of tissue engineering and cellular gene therapy. *Journal of Cellular Biochemistry*, 108, pp.537-546.
- [3]: Papenburg, BJ, Liu, J., Higuera, GA, Barradas, AM, de Boer, J., van Blitterswijk, CA, Wessling, M. and Stamatialis, D., 2009. Development and analysis of multi-layered scaffolds for engineered fabrics . *Biomaterials*, 30, pp.6228-6239.
- [4]: Tan, ML, Choong, PF, and Dass, CR, 2010. Recent Developments in Liposomes, Microparticles, and Nanoparticles for Protein and Peptide Drug Delivery. *Peptides*, 31, pp. 184-193.
- [5]: Fasihi, M. and Mansouri, H., 2016. Effect of rubber interparticle distance distribution on the curing behavior of thermoplastic polyolefin elastomer reinforced polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 133. pp.522-630.
- [6]: Kumar, M., Mohanty, S., Nayak, SK and Parvaiz, MR, 2010. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on thermal, mechanical and morphological properties of biodegradable PLA/PBAT mixture and its nanocomposites. *Bioresource Technology*, 101, pp.8406-8415.
- [7]: Vrsaljko, D., Macut, D. and Kovačević, V., 2015. Potential role of nanofillers as compatibility agents in immiscible PLA/LDPE blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 132, pp. 9245-9268.
- [8]: Su, Z., Li, Q., Liu, Y., Hu, GH and Wu, C., 2009. Compatibility and phase structure of binary mixtures of poly(lactic acid) and poly(ethylene octane) methacrylate-grafted of glycidyl. *European Journal of Polymers*, 45, pp 2428-2433.
- [9]: Urquijo, J., 2015. Guerrica-Echevarria G, Eguiazabal JI. Melt-processed PLA/PCL blends: effect of processing method on phase structure, morphology and mechanical properties. *J Appl Polym Sci*, 132, pp.426-441.

[10]: Urquijo, J., Dagréou, S., Guerrica-Echevarría, G. and Eguiazábal, JI, 2016. Structure and properties of poly (lactic acid)/poly (ϵ -caprolactone) nanocomposites with kinetically induced nanoclay localization. *Journal of Applied Polymer Science*, 133, pp.4381-4395

[11]: Vilaplana, F., Karlsson, S., Ribes-Greus, A., Schade, C. and Nestle, N., 2011. NMR relaxation reveals changes in rubber phase dynamics during long-term degradation of rubber high impact polystyrene (HIPS). *Polymer*, 52, pp.1410-1416.

[12]: Mohan, AJ, Sekhar, VC, Bhaskar, T. and Nampoothiri, KM, 2016. Microbial Degradation of High Impact Polystyrene (HIPS). *Bioresource Technology*, 213, pp.204-207.

[13]: Khodabandelou, M., Aghjeh, MR and Rezaei, M., 2009. Fracture behavior and environmental stress cracking resistance (ESCR) of HIPS/PE blends and effect of compatibility on their properties. *Engineering Fracture Mechanics*, 76, pp.2856-2867.

[14]: Eguibururu, JL, Iruin, JJ, Fernandez-Berridi, MJ, and San Román, J., 1998. Blends of amorphous and crystalline polylactides with poly(methyl methacrylate) and poly(methyl acrylate): a miscibility study. *Polymer*, 39, pp. 6891-6897.

[15]: Dai, CA, Osuji, CO, Jandt, KD, Dair, BJ, Ober, CK, Kramer, EJ, and Hui, CY, 1997. Effect of monomer ratio on polymer phase boundary strengthening by random copolymers. *Macromolecules*, 30, pp.6727-6736.

[16]: Sikka, M., Pellegrini, NN, Schmitt, EA, and Winey, KI, 1997. Modification of a polystyrene/poly (methyl methacrylate) interface with poly (styrene-co-methyl methacrylate) random copolymers. *Macromolecules*, 30, pp.445-455.

[17]: Okubo, M., Yamada, A., Shibao, S., Nakamae, K. and Matsumoto, T., 1981. Suspension and emulsion studies. XLVI. Emulsifier-free emulsion polymerization of styrene in acetone-water. *Journal of Applied Polymer Science*, 26, pp.1675-1679.

[18]: Mehrabi Mazidi, M. and Razavi Aghjeh, MK, 2015. Effects of blend composition and compatibilization on melt rheology and phase morphology of binary and ternary PP/PA6/EPDM blends. *Polymer Bulletin*, 72, pp 1975-2000.

[19]: Huo, Y., Groeninckx, G. and Moldenaers, P., 2007. Rheology and morphology of polystyrene/polypropylene blends with in situ compatibilization. *Rheologica acta*, 46, pp.507-520.

[20]: Wang, X., Chen, L., Wang, L., Fan, Q., Pan, D., Li, J., Chi, F., Xie, Y., Yu, S., Xiao, C. and Luo, F., 2019. Synthesis of new nanomaterials and their application in the efficient removal of radionuclides. *Science China Chemistry*, 62, pp.933-967.

[21]: Han, CD and Kim, J., 1987. Rheological technique for determining the order-disorder transition of block copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 25, pp.1741-1764.

[22]: Wang, Z., Yang, H., and Zhu, Z., 2019. Study of mixtures of silk fibroin and sodium alginate: formation, structure and properties of hydrogen bonds. *Polymer*, 163, pp.144-153.

[23]: Cole, PJ, Cook, RF and Macosko, CW, 2003. Adhesion between immiscible polymers correlates with interfacial tangles. *Macromolecules*, 36, pp.2808-2815.

[24]: Gong, X., Pan, L., Tang, CY, Chen, L., Li, C., Wu, C., Law, WC, Wang, X., Tsui, CP and Xie, X., 2016. Survey the crystallization behavior of poly(lactic acid) using CdSe/ZnS quantum dots as heterogeneous nucleating agents. *Composites Part B: Engineering*, 91, pp.103-110.

[25]: Wang, Y. and Mano, JF, 2005. Influence of melting conditions on the thermal behavior of poly(l-lactic acid). *European Journal of Polymers*, 41, pp 2335-234

Résumé

L'objectif de ce travail était l'élaboration et la caractérisation expérimentale d'un mélange polymérique à base de poly (acide lactique) (PLA) et du polystyrène choc (HIPS) recyclé. L'étude a concerné l'investigation des effets du HIPS sur les propriétés rhéologiques, morphologiques et mécaniques et de cristallisation du PLA avec le PSMA comme agent de compatibilisant. Les mélanges PLA/HIPS de 80/20 en masse ont été préparés à l'état fondu dans une extrudeuses double vis suivi d'un moulage par injection. L'efficacité du compatibilisant a été étudiés par différentes techniques standard de caractérisations à savoir : la microscopie électronique a balayage (MEB), les tests de tractions, tests de choc chapy avec un testeur d'impact à pendule, la calorimétrie différentielle (DSC) et le Rhéomètre rotatif.

Mots clés : Mélanges polymériques, PLA, HIPS, mélange PLA/HIPS

Abstract

The objective of this work was the development and experimental characterization of a polymer mixture
The objective of this work was the development and experimental characterization of a polymer blend based on poly (lactic acid) (PLA) and recycled high impact polystyrene (HIPS). The study concerned the investigation of the effects of HIPS on the rheological, morphological and mechanical properties and crystallization of PLA with PSMA as a compatibilizing agent. PLA/HIPS blends of 80/20 by mass were prepared in the molten state in a twin-screw extruder followed by injection molding. The effectiveness of the compatibilizer was studied by various standard characterization techniques, namely: scanning electron microscopy (SEM), tensile tests, chapy shock tests with a pendulum impact tester, differential calorimetry (DSC) and the Rotating Rheometer.

Key words: Polymeric blends, PLA, HIPS, PLA /HIPS blend