

M0019/04E



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Département Génie de l'Environnement
Laboratoire des sciences et techniques de l'environnement

MEMOIRE

Présenté par
IRINSLIMANE RATIBA
Ingénieur d'Etat en Génie des Polymères de l'IAP

Pour l'obtention du titre de
MAGISTER EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
Option : Génie de l'Environnement

THEME

**VALORISATION DU POLYETHYLENE BASSE
DENSITE REGENERE PAR COUPLAGE AVEC
L'ELASTOMERE
ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE-METHYLENE**

Soutenu le 2004 devant le jury suivant :

Président :	D. BENACHOUR	Professeur	Université de Sétif
Rapporteur :	N. BELHANECHÉ	Professeur	ENP
Examineurs :	A. BENBAKHTI	Docteur	CRD (Ex-cerhyd)
	A. NAKIB	Chargé de cours	ENP
	A. Namane	Chargé de cours	ENP
Invités :	H. SAHKI	Directeur Général	ENPC Commerciale
	K. OUREBIH	Chef de département « Contrôle qualité »	CABEL
	H. BENLEFKI	Chef de production	SAEL

المخلص :

تتمثل هذه الدراسة في المساهمة في تقييم مادة البولي إيثيلين ذو الكثافة السفلى PEBD المسترجعة من طرف وحدة المؤسسة الوطنية للبلاستيك و المطاط (TP1/R) بالروبية.

يتركز هذا التقييم على مزج الـ PEBD المسترجع مع نسب قليلة من المطاط الاصطناعي إيثيلين بروبيلين دين ميثيلين (الازدواج).

لهذا الغرض تم تحليل 3 أنواع من الـ PEBD المسترجع و المأخوذ من مصادر نفائية متعددة (بيوت بلاستيكية، أكياس حليب...) و ذلك لدراسة الخصائص الفيزيائية، البنية الكيميائية، الخصائص الميكانيكية، و كذلك الاستجابة للترمين الاصطناعي المكيف تحت درجة حرارة 100 °م لمدة 14 يوم.

تطرقنا بعد ذلك إلى تحديد مادة البيروكسيد اللازمة لتقسية (فلكنة) الخلائط (PEBD/EPDM) و ذلك باستعمال القياسان: قوة الشد (جهاز الدينامومتر) و قياس خصائص الفلكنة (جهاز الريومتر).

بعد تحديد كمية البيروكسيد، تم تحضير 6 خلائط PEBD/EPDM لكل نوع من الأنواع الثلاثة المستعملة و ذلك بنسب متزايدة من الـ EPDM. و لقد تم تحديد الخصائص الفيزيائية و الميكانيكية لهذه الخلائط و إخضاع البعض منها للترمين الاصطناعي في الماء الساخن (70 °م) لمدة 7 أيام و ذلك لدراسة العامل الثاني للحرارة و الرطوبة على الخلائط المنتجة. النتائج المتحصلة عليها كانت ايجابية و قيمة.

المفاتيح: الـ PEBD المسترجع، EPDM، التقييم، الازدواج، التحليل.

Résumé

Ce travail consiste en la valorisation du polyéthylène basse densité (PEBD) régénéré, produit par l'unité TP1/R de l'Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs (ENPC) de Rouiba. La valorisation a porté sur le couplage du PEBD régénéré avec l'éthylène-propylène-diène-méthylène (EPDM) en faibles pourcentages.

Pour cela, trois échantillons de PEBD régénérés provenant de déchets sales de différentes origines (films agricoles, pochettes de lait,...) ont été caractérisés. Leurs propriétés physico-chimiques (masse volumique, indice de fluidité, température de fusion, absorption d'eau, structure par spectroscopies UV-visible et infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)), mécaniques (essai de traction et dureté Shore D) ainsi que leur comportement en vieillissement thermo-oxydant à 100°C pendant 14 jours ont été déterminés. L'étude de mélanges PEBD régénérés/EPDM a ensuite nécessité l'optimisation du taux de peroxyde requis pour la réticulation. Cela a été réalisé par deux types d'essais (essai au rhéomètre et celui de traction). Une fois le taux de peroxyde est optimisé, les différents mélanges PEBD régénérés/EPDM ont été réalisés en faisant varier le taux d'EPDM. Leur caractérisation physique (masse volumique, absorption d'eau) et mécanique (comportement en traction et dureté Shore D) a été effectuée. Enfin, leur comportement sous l'action combinée de l'eau et de la chaleur à 70°C pendant 7 jours a été testé.

Les résultats obtenus ont montré que le couplage réalisé permet une amélioration considérable des propriétés des PEBD régénérés

Mots clés : PEBD régénéré, EPDM, valorisation, couplage, caractérisation.

Abstract

The present work aims to the valorisation of recycled low density polyethylene (LDPE) by the unit TP1/R of the Entreprise Nationale des Plastiques et Coaoutchoucs (ENPC) of Rouiba. This valorisation consists on blending LDPE with little quantities of ethylene-propylene-diene-monomer (EPDM).

Three types of recycled LDPE from different waste sources (green houses, milk pouches,...) were characterised in terms of physico-chemical properties (density, melt flow index, water absorption, melting temperature and structure by UV-visible and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopies), mechanical properties (tensile properties and hardness) and accelerated thermo-oxidative ageing by means of a ventilated oven at 100°C for 14 days. Then, there was a necessity to optimise the peroxide content required for the vulcanisation of the blends LDPE/EPDM. This was due by measuring torque rheometer and tensile strength. Once the peroxide has been optimised, different blends were obtained by varying the EPDM content, then characterised physically (density, water absorption) and mechanically (tensile strength and hardness). Finally, the blends behaviour under the conjugated effect of heat and water was determined at 70°C for 70.

The obtained results showed that this kind of blending has contributed considerably in performing properties of recycled LDPE

Key words : recycled LDPE, EPDM, valorisation, blending, characterisation.

REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Le présent travail a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je remercie, vivement et profondément, ma promotrice, le Professeur N. **BELHANECHÉ-BENSEMRA**, de l'Ecole Nationale Polytechnique, qui n'a cessé de m'aider, de me soutenir et de me prodiguer ses précieux conseils. Je lui suis fortement reconnaissante.

Je remercie vivement monsieur le Professeur **D. BENACHOUR**, de l'université de Sétif pour avoir accepté de présider le jury.

Je remercie également monsieur le Docteur **A. BENBAKHTI**, maître de recherches au CRD de Dar El Beida, pour avoir accepté d'examiner le présent mémoire.

Mes remerciements sont également à monsieur **A. NAMANE**, ainsi qu'à monsieur **A. NAKIB**, tous les deux chargés de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie aussi monsieur **A. SAHKI**, directeur générale de l'ENPC commerciale de Oued Smar, monsieur **H. BENLEFKI**, ex-chef de production de la société SAEL ainsi que monsieur **K. OUREBIH** chef de département du laboratoire de chimie « Contrôle Qualité » de l'entreprise CABEL de Gué de Constantine pour avoir accepté de figurer en tant que membres invités dans le jury.

Je remercie une deuxième fois monsieur **K. OUREBIH** et aussi madame **R. LASSAS**, chef de département et chef de service du laboratoire de chimie « Contrôle Qualité » de l'entreprise CABEL de Gué de Constantine pour l'aide qu'il m'ont conféré durant ma recherche. Je tiens à remercier aussi monsieur **A. SAHKI**, directeur général de l'ENPC commerciale de Oued Smar (ex-directeur de l'ENPC de Rouiba) et mademoiselle **S. MANSOUR**, directrice technique de la société SAEL de Oued Smar.

Je ne peux m'empêcher d'exprimer ma vive reconnaissance aux techniciens du laboratoire « Contrôle Qualité » de l'entreprise CABEL pour leur aide et soutien, plus particulièrement **A. BENNACERBEY**, **H. BENZIADA**, et **S. TEBAL**. Je les remercie de tout mon cœur.

Aussi je remercie chaleureusement madame **S. Bizet** et monsieur **K. KOUNTAR** de l'unité laboratoire des polymères du CRD (ex-CERHYD), monsieur **H. BENLEFKI**, ex-chef de production de la société SAEL ainsi que les techniciens du laboratoire d'analyse de l'Institut Algérien du Pétrole (IAP) de Boumerdès.

Je remercie tout(e)s les enseignant(e)s du département de « Génie de l'environnement », le technicien et la secrétaire pour leurs encouragements et conseils.

Je remercie mes collègues de la promotion 2000-2001 « Râchida, Nadia, Oum Essaad et Noura » pour leur soutien moral ainsi que pour les meilleurs moments qu'on a passé ensemble et également mes collègues du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement Dalila, Amel, Soumia et très vivement mademoiselle A. Dalila.

Je garde la fin pour remercier cordialement mes ami(e)s Hamida, Farida, Madjid, Taous et Nadia ainsi que tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

LISTE D'ABREVIATIONS

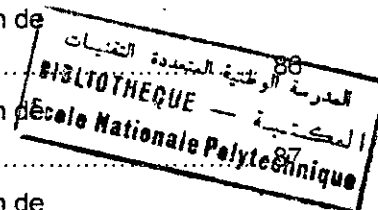
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PE	: polyéthylène
PEBD	: polyéthylène basse densité
EPDM	: copolymère éthylène-propylène-diene-méthylène
EVA	: copolymère éthylène acétate de vinyle
PA	: polyamide
PS	: polystyrène
PVC	: polychlorure de vinyle
PU	: polyuréthane
PP	: polypropylène
PC	: polycarbonate
PES	: polyester
PCI	: pouvoir calorifique inférieur
PCS	: pouvoir calorifique supérieur
PEBDr	: polyéthylène basse densité radicalaire
PEBDl	: polyéthylène basse densité linéaire
TPO	: thermoplastiques oléfines
TPE	: thermoplastiques élastomères
PMMA	: polyméthacrylate de méthyle
PF	: polyformaldehyde

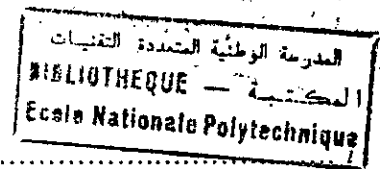
LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Collecte des déchets de matières plastiques.....	8
Figure I.2 : Recyclage des déchets de matières plastiques.....	10
Figure II.1 : Polymérisation sous haute pression de l'éthylène « Procédé Atochem ».....	21
Figure III.1 : Mécanisme de stabilisation par les Hals.....	45
Figure IV.1 : Appareil pour la détermination de l'indice de fluidité à chaud.....	50
Figure IV.2 : Représentation schématique de l'analyse thermique différentielle.....	51
Figure IV.3 : Présentation des pics endothermique et exothermique.....	52
Figure IV.4 : Schéma d'un spectrophotomètre IRTF.....	53
Figure IV.5 : Schéma d'un spectrophotomètre UV de type séquentie à optique normale.....	54
Figure IV.6 : Eprouvette haltère pour essai de traction.....	55
Figure IV.7 : Courbes de traction types des matières plastiques.....	55
Figure IV.8 : Pénétrateur pour le duromètre du type D.....	57
Figure V.1 : Schéma global de l'unité de recyclage TP1/R de Rouiba.....	62
Figure VI.1 : Spectres UV-visible du PEBD vierge et des PEBD régénérés.....	70
Figure VI.2 : Spectres Infrarouge du PEBD vierge et des régénérés après purification.....	72
Figure IV.3 : Variation de la contrainte en fonction de l'allongement.....	74
Figure VI.4 : Variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100°C.....	76
Figure VI.5 : Variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100°C.....	77
Figure VI.6 : Evolution du taux de variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement.....	78
Figure VI.7 : Evolution du taux de variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement.....	78
Figure VI.8 : Variation de la dureté Shore D en fonction du temps de vieillissement.....	79
Figure VI.9 : Evolution de la température et du couple en fonction du temps d'écoulement dans un rhéomètre à disque oscillant dans les mélanges R/EPDM en général.....	80
Figure VI.10 : Variation du couple maximum en fonction du taux de peroxyde dans le cas du PEBD régénéré R1.....	81
Figure VI.11 : Variation du couple maximum en fonction du taux de peroxyde dans le cas du PEBD régénéré R2.....	81
Figure VI.12 : Variation du couple maximum en fonction du taux de peroxyde dans le cas du PEBD régénéré R2.....	82
Figure VI.13 : Variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de peroxyde dans le cas du PEBD régénéré R1.....	82
Figure VI.14 : Variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de peroxyde dans le cas du PEBD régénéré R2.....	83

Figure VI.15 : Variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de peroxyde dans le cas du PEBD régénéré R3.....	83
Figure VI.16 : Variation de la masse volumique des mélanges PEBD régénérés/EPDM en fonction du taux d'EPDM.....	85
Figure VI.17 : Variation de la quantité d'eau absorbée à 23°C par les mélanges PEBD régénérés/EPDM en fonction du taux d'EPDM.....	85
Figure VI.18 : Variation de la contrainte des mélanges R1/EPDM en fonction de l'allongement.....	86
Figure VI.19 : Variation de la contrainte des mélanges R2/EPDM en fonction de l'allongement.....	87
Figure VI.20 : Variation de la contrainte des mélanges R3/EPDM en fonction de l'allongement.....	87
Figure VI.21 : Variation de l'allongement à la rupture des mélanges PEBD régénérés/EPDM en fonction du taux d'EPDM.....	88
Figure VI.22 : Variation de la contrainte à la rupture des mélanges PEBD régénérés/EPDM en fonction du taux d'EPDM.....	89
Figure VI.23 : Variation du module d'élasticité en fonction du taux d'EPDM.....	89
Figure VI.24 : Variation de la dureté Shore D en fonction du taux d'EPDM.....	90



SOMMAIRE



DEDICACE	
REMERCIEMENTS.....	ii
LISTE D'ABREVIATIONS	iv
LISTE DES FIGURES.....	v
LISTE DES TABLEAUX	vii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
I- DECHETS DES MATIERES PLASTIQUES ET METHODES DE VALORISATION	
I.1. ORIGINE DES DECHETS DE MATIERES PLASTIQUES	
I.1.1. DECHETS INDUSTRIELS.....	5
I.1.1.1. Production.....	5
I.1.1.2. Transformation.....	5
I.1.2. DECHETS DE DISTRIBUTION	5
I.1.3. DECHETS DES CONSOMMATEURS FINAUX	5
I.1.3.1. Déchets d'emballages plastiques dans les ordures ménagères	5
I.1.3.2. Déchets des plastiques du bâtiment et des travaux publics	6
I.1.3.3. Déchets de l'automobile et du secteur des pièces industrielles	6
I.1.3.4. Déchets dans le domaine de l'agriculture.....	6
I. 2. PROCESSUS DE COLLECTE ET DE TRI	
I.2.1. COLLECTE	
I.2.1.1. Collecte globale.....	6
I.2.1.2. Collectes sélectives.....	6
I.2.2. TECHNIQUES DE SEPARATION	
I.2.2.1. Procédés physiques secs.....	7
I.2.2.2. Procédés physiques humides.....	7
I.2.2.3. Procédés chimiques.....	7
I. 3. METHODES DE VALORISATION	
I.3.1. VALORISATION MATIERE	
I.3.1.1. Recyclage primaire.....	8
I.3.1.2. Recyclage secondaire.....	9
I.3.2. VALORISATION CHIMIQUE (RECYCLAGE TERTIAIRE)	
I.3.2. 1. Pyrolyse.....	11
I.3.2. 2. Gazéification.....	12
I.3.2. 3. Hydrogénation.....	12
I.3.2. 4. Décomposition chimique proprement dite.....	13
I.3.3. VALORISATION ENERGETIQUE (RECYCLAGE QUATERNAIRE)	
I.3.3.1. Principe et définitions.....	13
I.3.3.2. Fours et chaudières spécialisées.....	14
I.3.3.3. Écobilans.....	15
I.3.3.4. Les avantages de l'incinération.....	16
I.3.3.5. Les avantages de la récupération d'énergie en utilisant des incinérateurs spéciaux	16

I. 4. DOMAINE D'UTILISATION DES PLASTIQUES RECYCLES	16
---	----

II. GENERALITES SUR LES MATERIAUX UTILISES

II.1. LE POLYETHYLENE BASSE DENSITE

II.1.1. HISTORIQUE	19
II.1.2. OBTENTION DU MONOMERE.....	19
II.1.3. PROCEDES DE FABRICATION.....	20
II.1.3.1. Polyéthylène basse densité radicalaire (Procédés Haute Pression).....	20
II.1.3.2. Polyéthylène basse densité linéaire.....	21
II.1.4. NATURE CHIMIQUE.....	22
II.1.5. PROPRIETES DU PEBD.....	23
II.1.5.1. Propriétés mécaniques.....	23
II.1.5.2. Propriétés électriques.....	24
II.1.5.3. Propriétés chimiques.....	24
II.1.5.4. Propriétés rhéologiques.....	25
II.1.5.5. Propriétés thermiques.....	25
II.1.6. ADDITIFS DU POLYETHYLENE	
II.1.6.1. Les stabilisants.....	26
II.1.6.2. Les pigments et colorants.....	26
II.1.6.3. Les lubrifiants.....	26
II.1.7. APPLICATIONS	
II.1.7.1. Extrusion- Soufflage de gaines.....	27
II.1.7.2. Extrusion- Lamination.....	27
II.1.7.3. Extrusion- Gainage (Câblerie).....	28
II.1.7.4. Extrusion- soufflage de corps creux.....	28
II.1.7.5. Extrusion de tubes, profilés, plaques.....	28
II.1.7.6. Injection.....	28
II.1.8. ETUDE ECONOMIQUE ET STATISTIQUES INTERNATIONALES	28

II.2. ETHYLENE- PROPYLENE -DIENE -MONOMERE

II.2.1. HISTORIQUE.....	29
II.2.2. CHIMIE DE POLYMERISATION.....	29
II.2.3. CONFIGURATION MOLECULAIRE.....	29
II.2.4. CATALYSEURS.....	30
II.2.5. PROCEDES DE POLYMERISATION	30
II.2.5.1. Procédés en solution.....	30
II.2.5.2. Procédé en suspension.....	30
II.2.6. PROPRIETES.....	31
II.2.7. APPLICATIONS.....	32
II.2.7. 1. Application classique en tant que caoutchouc.....	32
II.2.7. 2. Application de l'EPDM dans la modification des plastiques.....	33

III- DEGRADATION ET STABILISATION DU POLYETHYLENE

III.1. INTRODUCTION.....	35
III.2. MECANISMES CHIMIQUES DE LA DEGRADATION.....	35
III.2.1. DEGRADATION THERMIQUE.....	35
III.2.2. DEGRADATION THERMO-OXYDANTE	36
III.2.2.1. Initiation (amorçage).....	37
III.2.2.2. Propagation.....	37
III.2.2.3. Décomposition des hydroperoxydes et ramification des chaînes.....	37
III.2.2.4. Terminaison.....	38

III.2.3. DEGRADATION PHOTO-OXYDANTE.....	39
III.2.4. DEGRADATION BIOLOGIQUE.....	41
III.3. STABILISATION.....	41
III.3.1. STABILISANTS THERMIQUES	
III.3.1.1. Stabilisants primaires : antioxydants.....	42
III.3.1.2. Stabilisants secondaires : décomposeurs de peroxydes.....	43
III.3.2. STABILISANTS LUMIERE (PHOTOSTABILISANTS).....	43
III.3.2.1. Absorbants UV et stabilisants écrans.....	43
III.3.2.2. Agents bloquants à l'état excité (Quenchers).....	44
III.3.2.3. les amines bloquées stériquement « Hals ».....	44
III.4. ASPECTS PHYSIQUES DU VIEILLISSEMENT.....	45
III.4.1. DEGRADATION A DIFFUSION-CONTROLEE.....	46
III.4.2. CARACTERISTIQUES DE TRANSMISSION UV.....	46
III.4.3- EFFET DE LA CONTRAINTE SUR LA VITESSE DE DEGRADATION.....	46
III.5. PROCEDURES D'ESSAIS.....	47
III.5.1. VIEILLISSEMENT NATUREL.....	47
III.5.2. VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL.....	47
III.6. CARACTERISATION DES POLYMERES VIEILLIS.....	48
III.6.1. METHODES CHIMIQUE.....	49
III.6.2. METHODES PHYSIQUES.....	49
III.6.3. METHODES MECANQUES.....	49
IV- METHODES DE CARACTERISATION UTILISEES	
IV.1. ESSAIS PHYSICO-CHIMIQUES.....	50
IV.1.1. MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE.....	50
IV.1.2. MESURE DE L'INDICE DE FLUIDITE A CHAUD.....	50
IV.1.3. ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE.....	51
IV.1.4. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER.....	52
IV.1.5. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE.....	54
IV.2. ESSAIS MECANQUES	
IV.2.1. ESSAI DE TRACTION.....	55
IV.2.2. DURETE.....	56
IV.2.2. 1. Dureté Brinell.....	57
IV.2.2. 2. Dureté Rockwell.....	57
IV.2.2. 3. Dureté Shore.....	57
V. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	
V.1. PRESENTATION DE L'UNITE DE RECYCLAGE TP1/R DE ROUBA.....	59
V.2. DESCRIPTION GLOBALE DE LA LIGNE DE REGENERATION.....	60
V.3. MATERIAUX UTILISES.....	63
V.4. PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	63
V.4.1. CARACTERISATION PRELIMINAIRE DES REGENERES BRUTS.....	63
V.4.2. OPTIMISATION DU TAUX DE PEROXYDE.....	64
V.4.3. COUPLAGE PEBD/EPDM.....	64
V.4.4. CARACTERISATION DES MELANGES PEBD/EPDM.....	65

V.5. METHODES D'ANALYSE ET APPAREILS UTILISES	
V.5.1. MASSE VOLUMIQUE.....	65
V.5.2. INDICE DE FLUIDITE A CHAUD.....	65
V.5.3. ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE.....	66
V.5.4. ABSORPTION DE L'EAU.....	66
V.5.5. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE	67
V.5.6. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER.....	67
V.5.7. PROPRIETES EN TRACTION.....	67
V.5.8. DURETE SHORE D.....	68
V.5.9. VIEILLISSEMENT THERMO-OXYDANT.....	68
V.5.10. RESISTANCE A L'EAU.....	68
VI- RESULTATS ET INTERPRETATIONS	
VI.1- CARACTERISATION DES REGENERES BRUTS.....	70
VI.1.1. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE	70
VI.1.2. CARACTERISATION MECANIQUE.....	74
VI.1.3. VIEILLISSEMENT THERMO-OXYDANT.....	76
VI.2- ETUDE DES MELANGES PEBD REGENERES/EPDM	80
VI.2.1. OPTIMISATION DU TAUX DE PEROXYDE.....	80
VI.2.1.1. Essais au Rhéomètre.....	80
VI.2.1.2. Essais de traction.....	83
VI.2.2. CARACTERISATION DES MELANGES PEBD REGENERES/EPDM	85
VI.2.2.1. Caractérisation physique.....	85
VI.2.2.2. Caractérisation mécanique.....	87
VI.2.2.3. Essai de résistance à l'eau.....	91
VI.3- RENTABILITE ECONOMIQUE DU PROCEDE	93
CONCLUSION GENERALE.....	95
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	98
ANNEXES.....	105



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Comme le monde moderne se développe à une vitesse sans cesse croissante, l'homme se trouve confronté aux conséquences de ce développement : diminution des ressources naturelles, dégradation de la planète (pollution de l'eau et de l'air, diminution de l'eau potable, accroissement du taux de gaz à effet de serre, disparition des espèces et changements climatiques). De plus, la civilisation moderne produit des masses colossales de déchets solides de diverses origines (domestique, industrielle, hospitalière et agricole) et si, souvent, les déchets ne sont nuisibles qu'en raison de leur caractère encombrant ou inesthétique, ils peuvent également être toxiques et causer de graves pollutions [1, 2].

Parmi les déchets solides, les matières plastiques prennent une part de plus en plus importante, notamment sous forme d'emballages, de plus en plus diversifiés, dont la durée de vie en utilisation est plus courte que la durée de vie effective de ces matériaux. Ainsi, ces dernières années, les matières plastiques sont devenues synonymes des termes « pollution » et « déchets » [1]. Ce qui fait la qualité de ces matériaux lors de leurs utilisations, pose problème lors de leur rejet. Les plastiques légers, flottent dans l'eau, sont rejetés sur les plages et transportés par le vent. Leur résistance à l'humidité, aux agents chimiques et à la biodégradation est la cause de leur persistance en tant que déchets solides. De plus, leurs couleurs vives et claires attirent l'attention. Ils sont donc des polluants esthétiques. Ainsi, leur recyclage se justifie aux plans à la fois écologique et économique, d'autant plus qu'il sont des dérivés du pétrole ou du gaz naturel qui constituent des ressources non renouvelables [3, 4].

Les matières plastiques se prêtent à trois modes de valorisations [5] :

- Valorisation matière qui consiste à refondre les déchets pour obtenir un matériau utilisable dans de nouvelles pièces.
- Valorisation chimique qui consiste à transformer les déchets en des fractions réutilisables.
- Valorisation énergétique qui consiste à récupérer l'énergie contenue dans la matière. Une tonne de ces matériaux est énergiquement équivalente à deux tonnes de pétrole.

Les différentes étapes de la collecte et du traitement des déchets de matières plastiques, étapes préalable à la valorisation, peuvent être décomposées comme suit [5, 6] :

- collecte
- stockage

- identification du type de matières plastiques
- broyage
- lavage
- regranulation

Les plastiques ne sont pas tous recyclables dans des conditions économiquement rentables. Il existe encore peu de techniques (au stade industriel) de recyclage des plastiques mélangés, malgré l'accroissement des budgets de recherche et développement dans ce domaine. Les techniques d'identification et de tri restent encore balbutiantes pour ce type de mélanges [6, 7]. Bien que le recyclage exige de nouvelles ressources pour le transport et les procédés de fabrication, les bénéfices économiques et environnementaux sont considérables [8].

Le recyclage et la réutilisation des produits usés en polyéthylène (PE) prennent de plus en plus d'importance. Grâce à sa structure chimique simple ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), le polyéthylène prime sur la plupart des autres matériaux en ce qui concerne son aptitude à être réutilisé [9].

Le présent travail consiste en la valorisation matière du polyéthylène basse densité (PEBD) régénéré produit par l'unité TP1/R de l'Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs (ENPC) de Rouiba. Il s'agit d'un recyclage matière. Un travail précédent [10, 11], a porté sur la valorisation du PEBD régénéré par recyclage matière avec du PEBD brut. Dans ce travail, le PEBD régénéré est couplé avec un élastomère ou caoutchouc synthétique (Éthylène-Propylène-Diène-Méthylène ou EPDM). Ce choix est fait en vue d'améliorer les propriétés non seulement mécaniques mais aussi la résistance au vieillissement [12, 13]. Trois échantillons de PEBD régénérés provenant de déchets sales ont été considérés. Dans le but d'évaluer leur niveau de dégradation, ils ont d'abord été caractérisés en termes de :

- propriétés physiques (masse volumique, indice de fluidité à chaud, température de fusion par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et absorption de l'eau) ;
- structure chimique (spectroscopie UV visible, Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)) ;
- propriétés mécaniques (essais de traction et dureté) ;
- comportement en vieillissement thermo-oxydant ;
- comportement en vieillissement dans l'eau (résistance à l'eau) ;

Après cette caractérisation préliminaire, les régénérés ont été valorisés et ce en les couplant avec de petites quantités d'EPDM. Les mélanges obtenus ont été caractérisés par

différentes techniques qui sont : l'essai de traction, l'essai de dureté, la masse volumique, l'absorption de l'eau et le comportement en vieillissement dans l'eau (résistance à l'eau) ;

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) avec la collaboration de :

- l'unité de régénération TP1/R de l'Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs (ENPC) de Rouiba.
- Le laboratoire de contrôle qualité de l'Entreprise Nationale de Câbleries (CABEL) de Gué de Constantine.
- Le laboratoire de chimie de l'unité TP1/G de l'entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs d'El Mohammadia.
- Le laboratoire des polymères du Centre de Recherche et Développement (CRD)-Sonatrach de Dar-El-Beida (ex-CERHYD).
- Le laboratoire de la Société d'Application d'Elastomères (SAEL) de Oued-Smar.

Le présent mémoire comporte six chapitres. Dans le premier chapitre, les déchets des matières plastiques et les méthodes de valorisation sont présentés. Le deuxième chapitre comporte des généralités sur les matériaux utilisés (PEBD et EPDM) alors que le troisième chapitre présente les modes de dégradation du polyéthylène ainsi que sa stabilisation. Les techniques d'analyse utilisées dans cette étude sont décrites dans le quatrième chapitre et la méthodologie expérimentale dans le cinquième. Enfin, le sixième et dernier chapitre est consacré aux résultats expérimentaux ainsi qu'à leur interprétation.

CHAPITRE. I

*DECHETS DES MATIERES
PLASTIQUES ET METHODES DE
VALORISATION*



I- DECHETS DES MATIERES PLASTIQUES ET METHODES DE VALORISATION

I.1. ORIGINE DES DECHETS DE MATIERES PLASTIQUES

I.1.1. DECHETS INDUSTRIELS

I.1.1.1. Production

Ces déchets sont le plus souvent homogènes, bien identifiés et peu souillés ; ils sont vendus à des récupérateurs ou recycleurs.

Exemples : produits hors spécification correspondant à des démarrages ou des arrêts lors des opérations de fabrication, chutes de granulés à l'ensachage, ...

I.1.1.2. Transformation

Les déchets provenant de la transformation peuvent être importants mais sont propres, bien identifiés et recyclables in situ du point de vue économique.

- *Cas des thermoplastiques homogènes :*

Il s'agit des carottes d'injection, chutes de découpage de films ou de profilés, qui sont obtenus lors des mises en marche et des arrêts des machines. En cas de produits souillés ou oxydés, ils sont réintégrés dans le procédé de transformation après broyage et granulation.

- *Cas des thermoplastiques complexés, imprimés ou collés :*

Il s'agit des produits, identifiable mais multicouches, donc hétérogènes (exemple : 5 couches PE- EVA-PA-EVA-PE). Ce genre de déchets est vendu à l'extérieur pour une valorisation thermique ou pour fabriquer une matière ultérieure. Les nouvelles techniques de coextrusion (extrusion des complexes) permettent d'envisager leur réincorporation dans les couches intermédiaires [5].

I.1.2. DECHETS DE DISTRIBUTION (TRANSPORT, SUREMBALLAGE)

Ces déchets arrivent dans les grands magasins de distribution et chez les industriels (films et housses de suremballage en PE rétractable ou étirable, casiers, emballages de protection en PS,...). Ils sont assez bien localisés, peu souillés et susceptibles d'être collectés sans grande difficulté.

I.1.3. DECHETS DES CONSOMMATEURS FINAUX :

I.1.3.1. Déchets d'emballages plastiques dans les ordures ménagères :

La durée de vie de ces produits à l'utilisation est courte et varie de quelques jours à quelques mois.

I.1.3.2. Déchets des plastiques du bâtiment et des travaux publics :

Ces produits sont caractérisés par des durées de vie importantes (30 à 50 ans et plus).

I.1.3.3. Déchets de l'automobile et du secteur des pièces industrielles :

Les plastiques sont très utilisés dans le domaine automobile (tableau de bord, mousse de sièges, bas de caisse, bouclier de pare-chocs), on peut trouver divers matériaux : PU, PVC, PP, PA, PC, etc.

I.1.3. 4. Déchets dans le domaine de l'agriculture :

Les durées de vie des plastiques utilisés dans le domaine de l'agriculture sont très diverses : par exemple, un film de paillage doit être changé à chaque récolte, un film de couverture de serre dure de 4 à 5 ans. Les matériaux sont bien localisés et identifiés, mais le plus souvent très souillés.

- Un film de paillage (15 μm d'épaisseur) collecté après utilisation peut comporter 20 % de polyéthylène et 80 % de terre.
- Les films plus épais (couverture de serre 200 à 300 μm) comportent moins de terre (30% en moyenne), une proportion de ces films est collectée puis régénérée pour la production des sacs poubelles [5].

I. 2. PROCESSUS DE COLLECTE ET DE TRI

Tout traitement des déchets de matières plastiques est précédé par les étapes de collecte et de tri [5, 14].

I.2.1. COLLECTE

I.2.1.1. Collecte globale:

Il s'agit d'une collecte multimatériaux où la phase organique des ordures ménagères est mélangée avec les autres déchets des ménages.

I.2.1.2. Collectes sélectives:

Elles ont pour but de sélectionner les matériaux afin de faciliter leur valorisation et leur élimination ultérieure. Les méthodes de collecte et de ramassage diffèrent et dépendent :

- des choix des collecteurs locaux pour le ramassage,
- des conditions d'habitat,
- des procédés et unités de traitement de déchets installés pour une valorisation ou élimination optimale.

- a) **collecte par apport volontaire** : Dans ce type de collecte, les objets sont triés par les usagers et apportés dans des conteneurs dans les communes ou dans des centres de récupération. Les collectes peuvent être mono ou bimatériaux pour limiter le nombre de conteneurs.
- b) **collecte porte-à-porte** : se divise en
- collecte de substitution : réalisée en place d'une tournée classique de ramassage ; principe d'Eco-poubelle
 - collecte simultanée : un seul véhicule assure le ramassage des ordures ménagères et des matériaux recyclables
 - collecte additionnelle : une tournée spéciale de collecte et de ramassage est organisée.

La collecte des déchets plastiques est schématisée dans la figure I.1.

I.2.2. TECHNIQUES DE SEPARATION

Elles sont appliquées lorsque les plastiques ont des formes particulières ou se présentent sous forme d'objets [5].

I.2.2.1. Procédés physiques secs

- Classification par air : elle permet de séparer les fractions légères du type fibres de papier/plastiques par soufflage ou aspiration.
- Procédé thermique : les particules sont plus ou moins fondues sur des tapis mobiles en fonction de leur température de fusion.
- Utilisation de la tribo-électricité : les particules sont chargées électrostatiquement par une friction induisant des charges positives ou négatives selon la nature des plastiques (un réactif de surface est incorporé pour augmenter la différence du potentiel). Les particules chargées chutent entre des électrodes à haut voltage : 120 000 V, et sont plus ou moins déviées de leur trajectoire.

I.2.2.2. Procédés physiques humides

Ce sont des procédés qui permettent une séparation selon la densité. Parmi ces procédés on cite la flottation et l'hydrocyclone.

Exemple : séparation du PVC du PE.

I.2.2.3. Procédés chimiques

Ils sont très coûteux. Il s'agit de la dissolution d'une des fractions constituantes dans un solvant donné.

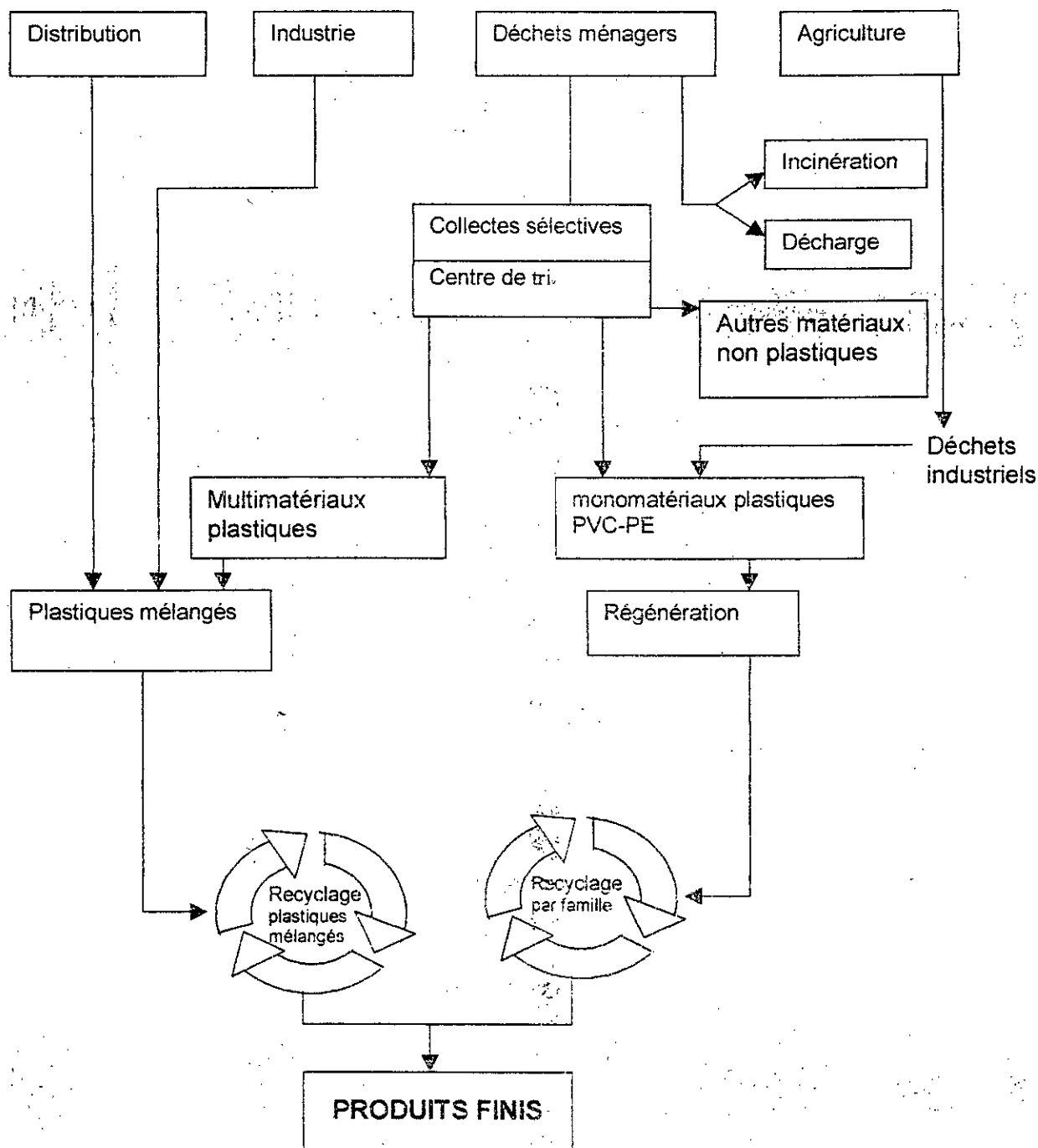


Figure I.1. Collecte des déchets de matières plastiques [5]

I. 3. METHODES DE VALORISATION

I.3.1. VALORISATION MATIERE

I.3.1.1. Recyclage primaire

Il s'agit du recyclage d'un seul type de déchets non contaminés. Ce genre de recyclage est très populaire à cause de sa simplicité et son coût, surtout s'il est effectué sur le plan de production. Les fragments (ou restes) recyclés sont mélangés avec la matière vierge pour

assurer la qualité du produit fini, comme ils peuvent être utilisés comme un matériau de second choix [1, 6, 15].

Durant la transformation les plastiques subissent des réactions chimiques qui peuvent affecter leurs propriétés physiques. Si le changement de ces propriétés-là atteint un point critique, le plastique ne sera pas conforme à son utilisation. Lors d'une extrusion, par exemple le polymère subit des scissions mécaniques des chaînes polymériques, ce qui produit des macroradicaux avec des bouts très actifs qui ne peuvent se relier, alors ils forment des radicaux peroxydes et des hydroperoxydes.

1.3.1.2. Recyclage secondaire

Les déchets de matières plastiques de différentes origines peuvent être considérés comme système d'alimentation pour les procédés du recyclage secondaire. Du point de vue transformation, ces déchets peuvent être classés comme suit :

- Déchets de distribution (transport, suremballage)
- Déchets des consommateurs finaux :
 - Déchets du bâtiment et des travaux publics
 - Déchets de l'automobile et du secteur des pièces industrielles
 - Déchets dans le domaine de l'agriculture

Il existe deux approches pour ce genre de recyclage et cela dépend du marché du matériau recyclé et de la nature et composition des déchets transformés [1]. Le recyclage secondaire est encore dans son début pour les raisons suivantes :

- les déchets de matières plastiques sont considérablement contaminés, par d'autres matériaux (métaux, sable) posant un danger pour l'équipement de recyclage.
- Les différents plastiques présents dans les déchets sont mutuellement incompatibles ce qui conduit à un produit avec des propriétés mécaniques vulnérables.
- L'alimentation n'est pas toujours disponible avec la même composition et consistance.

a) Reproduction mécanique des déchets plastiques mélangés

Une partie des déchets plastiques issus de l'industrie, de la distribution, des collectes sélectives et des déchetteries est directement prise en charge par la filière d'origine (ex. PVC). Les autres plastiques ainsi que ceux contenus dans les ordures ménagères constituent le gisement à traiter par la filière du recyclage des plastiques mélangés. Certains transformateurs utilisent ces technologies avec les seuls déchets plastiques contenus dans les ordures ménagères. Le traitement des déchets plastiques, avant recyclage, nécessite une préparation selon le schéma de la figure I.2.

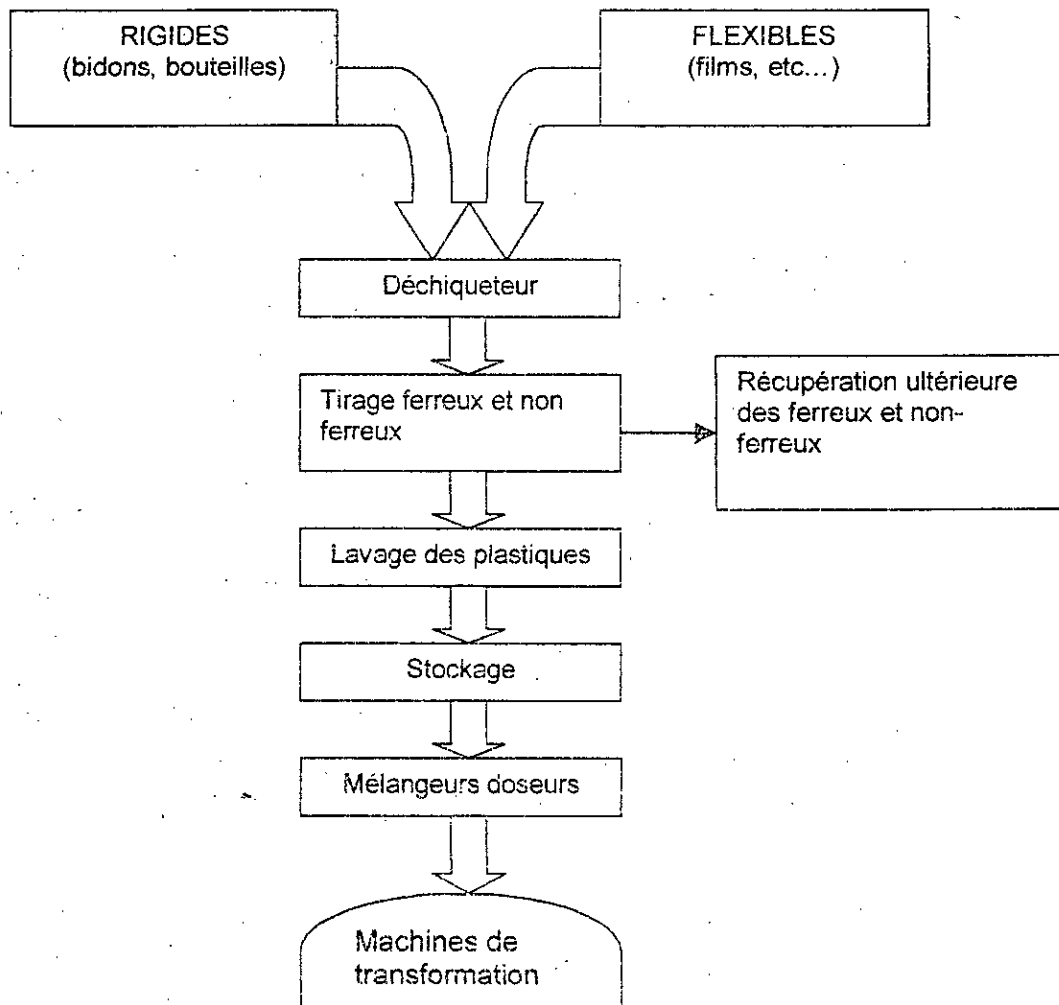


Figure I.2. Recyclage des déchets de matières plastiques [5]

Une fois lavés, séchés, déchiquetés et broyés, les déchets de matières plastiques vont subir un procédé de régénération établi d'après les techniques utilisées pour la mise en forme des produits finis. Il s'agit de :

- l'extrusion ;
- l'extrusion puis le moulage par intrusion basse pression ;
- l'extrusion puis le moulage par compression.

b) Modification chimique des déchets plastiques mélangés

Les mélanges des déchets de matières plastiques provenant des décharges sont des mélanges mécaniques incompatibles avec des propriétés mécaniques vulnérables [16, 17], à cause du problème d'adhésion et de la dispersion des phases [18]. Par conséquent, il doit y avoir une amélioration de leurs propriétés par une des méthodes suivantes [6]:

◆ Utilisation des compatibilisants

Les plastiques provenant des décharges publiques sont principalement : le PVC, le PE et le PS, qui sont tous incompatibles entre eux. Le compatibilisant idéal pour chaque paire de ces polymères doit être un polymère à chaîne longue dont un bout est compatible avec l'un et le second bout est compatible avec l'autre. Par exemple, le PE chloré a été proposé comme compatibilisant pour le couple PE/PVC.

◆ Réticulation chimique

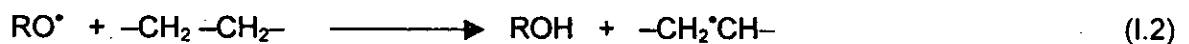
On provoque ce genre de réticulation par utilisation de peroxydes à haute température améliorant ainsi les propriétés mécaniques d'une façon très efficace. Le PE qui constitue un grand pourcentage des déchets municipaux peut être réticulé par compounding avec un peroxyde comme le «dicumyl peroxyde» ou le «di-t-butyl peroxyde». La réticulation du PE élargit la gamme de température dans laquelle le plastique peut être utilisé. Le PE réticulé est solide à des températures où le PE non réticulé fond et s'écoule.

Cette réticulation aura lieu comme suit [6]:

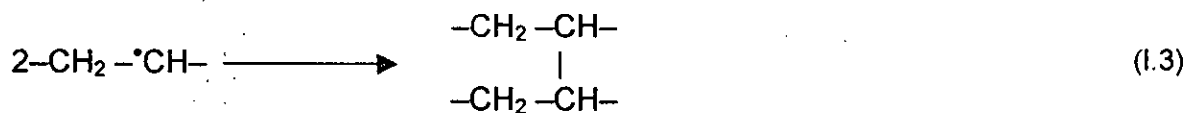
- Décomposition du peroxyde



- Abstraction d'hydrogène de la chaîne de PE



- Réticulation par couplage des radicaux polymériques.



1.3.2. VALORISATION CHIMIQUE (RECYCLAGE TERTIAIRE)

Le recyclage tertiaire ou «recyclage chimique» est la décomposition des déchets polymériques en des fractions réutilisables comme : les monomères, les huiles ou les produits chimiques. Dans ce type de recyclage on peut citer la pyrolyse, la gazéification, l'hydrogénation, l'hydrolyse, la glycolyse et la dépolymérisation [1].

1.3.2. 1. Pyrolyse

Il s'agit d'une décomposition thermique du polymère à des températures élevées en absence d'oxygène. Cette opération mène à une variété de produits gazeux, liquides ou solides selon la matière première, le procédé et les conditions de réaction [1, 19]. La pyrolyse est une réaction endothermique, la chaleur est appliquée pour distiller les produits volatiles. Les réactions ayant lieu pendant la pyrolyse sont [6] :

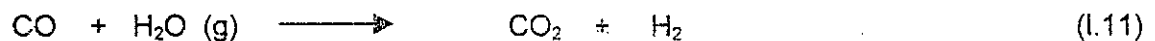


Réactions secondaires :



L'augmentation de la température de pyrolyse affecte le produit comme suit :

- Le résidu diminue car si la température croît, la conversion du carbone en produits gazeux augmente.
- Le taux d' H_2O diminue car le méthane réagit avec le monoxyde de carbone quand la température augmente.



- Le taux d'huiles légères condensées diminue car les réactions de raffinage produisent des produits avec un bas poids moléculaire quand la température augmente.

1.3.2. 2. Gazéification

Cette technique transforme les déchets plastiques en des gaz de synthèse. Les plastiques sont chauffés en présence d'air ou d'oxygène sous des pressions comprises entre 50 et 70 bars, ensuite le reste est soumis à des températures de gazéification de 1300 à 1500 °C. Le gaz de synthèse résultant est constitué de CO_2 , CO , H_2O , et H_2 . L'hydrogène peut être utilisé dans la production de méthanol ou d'ammoniac ou encore comme agent réducteur dans la production d'acier [1, 5].

1.3.2. 3. Hydrogénation

L'hydrogénation est un traitement de macromolécules craquées en huiles hydrocarbonées par hydrogène et chauffage. Quand les combustibles liquides sont produits par l'hydrogénation du carbone (les plastiques sont aussi des composés du carbone), on peut les hydrogéner. L'avantage spécifique de cette technique est que les macromolécules sont principalement converties en huile avec obtention d'un peu de gaz, et une quantité infime de coke. Après broyage, les déchets de matières plastiques sont mis dans un réacteur où ils sont traités avec l'hydrogène à une pression de 400 bars et une température de 500 °C. Le plastique réagit, en absence d'oxygène, et avec un taux élevé d'hydrogène [1, 5, 6].

Dans ce type de recyclage, il s'agit de régénérer le taux d'énergie contenu dans les déchets de matières plastiques. L'incinération (combustion) qui tend à la régénération énergétique (récupération de chaleur, production de vapeur, d'eau chaude ou d'électricité) est généralement la façon la plus appropriée pour réduire le volume des matériaux organiques, surtout que les matières plastiques sont d'autant plus intéressantes à brûler que leur pouvoir calorifique est élevé. Le PE, PP et PS qui représentent 70 % des déchets de plastiques dans les ordures ménagères ont un PCI (pouvoir calorifique inférieur) élevé [1, 5, 6].

◆ Définition du pouvoir calorifique

C'est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète de l'unité de masse (combustibles solides ou liquides). Le combustible et le carburant sont pris à une température et à une pression de référence et les produits de combustion ramenés à la même température. Le pouvoir calorifique s'exprime en énergie par unité de masse ou en joule. On distingue :

- Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) : si on suppose que l'eau provenant du combustible est totalement à l'état liquide dans les produits de combustion.
- Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) : si on suppose que l'eau provenant du combustible reste au stade final à l'état de vapeur.

Le PCS est mesuré ou calculé directement, et le PCI en est déduit par calcul

$PCS = PCI + 5,83 W$, dans les conditions standards de pression et de température.

Avec, W est le pourcentage en poids d'eau dans les produits de combustion.

Si l'on estime le PCI moyen des matières plastiques contenues dans les ordures ménagères à 36,5 GJ/t ou (MJ/kg) et qu'on le compare à celui des ordures ménagères dans leur ensemble qui est égal à 8,5 GJ/t, on s'aperçoit que 10 % de matières plastiques apportent 48,6 % de l'énergie récupérable [5].

L'incinération propre des déchets solides municipaux est largement acceptée dans les pays suivants : la Suède et l'Allemagne (50 % du total de déchets), le Danemark (65 %), la Suisse (80 %) et le Japon (70 %) [1].

I.3.3.2. Fours et chaudières spécialisées

Ils permettent de traiter les produits à PCI élevé soit en cocombustion (plusieurs combustibles associés) soit en monocombustion.

- Fours à lit fluidisé : ce procédé consiste à mettre en suspension un solide pulvérulent dans un courant de gaz fluide ascendant puis à injecter le combustible qui est brûlé à l'intérieur de la couche fluidisée.
- Fours tournants (le four à ciment) : le four à ciment est bien adapté pour capter les produits soufrés qui sont complexés dans le clinker (produit intermédiaire de la fabrication

du ciment) et les émissions polluantes seront particulièrement faibles si on limite la quantité de déchets introduite.

- Incinérateurs à plasma : ces incinérateurs atteignent des températures de 5000°C. Le plasma est un mélange d'électrons, d'ions, de molécules et d'atomes non ionisés à l'état gazeux, beaucoup plus réactifs qu'un gaz ordinaire. Cette technique est réservée aux cas difficiles vu son coût et la rareté de ses installations.
- Combustibles solides à base de plastiques : la technique RDF (Refuse Derived Fuel) consiste, à partir de la source de déchets, en la séparation de certaines fractions à PCI élevé. On peut créer ainsi un combustible solide, stockable, transportable et utilisable comme substitut au charbon. A partir de déchets d'ordures ménagères, il serait possible de produire un combustible solide ayant un pouvoir calorifique de 18,5 MJ/kg (4400 kcal/kg) et qui représenterait 1/3 du volume initial traité [5].

1.3.3.3. Écobilans :

L'écobilan est un bilan matière/énergie relatif à un système donné. Il prend en compte les flux entrants quantifiés et les diverses émissions. Pour une interprétation valide de l'écobilan, il doit y avoir une vision globale des impacts sur l'environnement qui oblige à considérer toutes les phases de la vie d'un produit [5].

◆ Méthodologie :

Plusieurs étapes sont à envisager ;

- établissement du bilan matière et d'énergie utilisées dans la chaîne de produit ;
- définition des limites du système en précisant les omissions faites et les hypothèses adoptées ;
- sélection des paramètres considérés : énergie, émissions atmosphériques, ... ;
- recueil des données et spécification des unités utilisées pour les énergies (kW/h), masse (kg), volume (m³) ;
- calculs avec agrégation de certains résultats, utilisation de coefficients de pondération et analyse de sensibilité (simulation d'évolution de certains paramètres et mesures de leurs impacts sur les résultats) ;
- analyse des résultats, critique et interprétation.

◆ Utilités et possibilités des écobilans

Ils permettent de comparer entre eux des produits ou des procédés ; ils permettent aussi de mesurer périodiquement les progrès réalisés par une unité industrielle ou une entreprise. On peut aussi établir des écobilans de progrès.

Exemples :

- traitement et valorisation d'un déchet de film plastique par recyclage mécanique ou par combustion avec récupération d'énergie ;
- comparaison d'un traitement de déchets plastiques par pyrolyse, gazéification ou combustion directe.

L'interprétation d'un écobilan est variable dans le temps et dans l'espace, les résultats et les conclusions dépendent des facteurs de pondération attribués aux risques considérés [5].

I.3.3.4. Les avantages de l'incinération

- ◆ Une chaleur maximale est extraite des déchets ;
- ◆ Les gaz dégagés de l'incinération des déchets de matières plastiques sont moins polluants que ceux dégagés par d'autres incinérations ;
- ◆ Les coûts de production d'énergie sont réduits ;
- ◆ Ce procédé demeure le plus approprié pour les déchets solides du point de vue environnement.

I.3.3.5. Les avantages de la récupération d'énergie en utilisant des incinérateurs spéciaux

- ◆ Un incinérateur avec une bonne conception peut consommer plusieurs genres de déchets ;
- ◆ Un site central bien localisé est possible pour réduire le coût de transport ;
- ◆ Les incinérateurs sont flexibles vis à vis de la variation du taux d'ordures.

I.3.3.6. Les inconvénients de l'incinération

- ◆ Le capital d'investissement requis est très grand ;
- ◆ Le coût de l'opération est effectivement grand ;
- ◆ Il est difficile de trouver un site adéquat pour l'incinération, plus spécialement à proximité des zones résidentielles ;
- ◆ L'émission à l'air doit être contrôlée [6].

I. 4. DOMAINE D'UTILISATION DES PLASTIQUES RECYCLES

Le recyclage des déchets de matières plastiques ne trouvera de légitimité économique que lorsque les tonnages traités seront considérables au point de générer, par leur importance, un véritable marché. La multiplicité des débouchés permettront également de déconnecter en partie ou en totalité le prix des matières plastiques régénérées de celui des matières vierges et de créer un véritable marché économique [20].

A titre d'exemples, les applications employant déjà des matières plastiques régénérées peuvent être citées [7]:

- Secteur automobile : pièces de pare-chocs et dessous de capots, hayons de coffres ;

- Secteur de l'ameublement, du loisir : mobiliers extérieurs, assises et pieds de chaises, piquets de clôture, dalles ;
- Secteur agricole : conteneurs, bacs à fleurs, composteurs, piquets ;
- Secteur maritime : pontons, dalles ;
- Secteur routier : bornes et panneaux signalétiques, bornes antistationnement ;
- Secteur de l'habillement : textiles ;
- Secteur du bâtiment : tuyauteries, revêtements de sols, cadres de fenêtres, murs antibruit.

En ce qui concerne le PEBD, il est converti en [8]:

- Enveloppes de livraison,
- boîtes à ordures et matériel de plantation,
- carrelage,
- meubles,
- composteurs,
- lambris de revêtement,
- bois synthétique pour aménagement paysager.



CHAPITRE. II

***GENERALITES SUR LES MATERIAUX
UTILISES***

II. GENERALITES SUR LES MATERIAUX UTILISES

II.1. LE POLYETHYLENE BASSE DENSITE

II.1.1. HISTORIQUE :

Ce polymère dont la première nomenclature fut «polyéthylène haute pression» était un résultat intéressant dans les réactions ultra haute pression effectuées par N.L.R. Robinson, un consultant de l'ICI (Imperial Chemical Industry). En 1933, E.W.Faucett et R.O.Gibson voulaient réaliser la combinaison de l'éthylène et du benzaldéhyde à 170°C et 1400 atmosphères. Ils ont pu recouvrir à la fin 1 gramme de résidu qu'ils ont reconnu comme étant du PE. Quand ils ont refait l'expérience sans le benzaldéhyde, le réacteur avait explosé [21].

Une quantité plus grande de PEBD (8g) a été produite en 1935 par M.W. Perrin, qui a utilisé accidentellement les traces d'oxygène présentes dans l'éthylène comme catalyseur.

Le PEBD produit en 1930 avait les propriétés suivantes :

- Point de fusion : 115°C
- Densité : 0,91 g/ cm³
- Poids moléculaire : 2000-24000
- Semi-cristallin

La détection par spectroscopie infrarouge d'un nombre élevé de groupements méthyles (plus que prévus dans un polymère linéaire) a permis de conclure que le PEBD était ramifié [21].

II.1.2. OBTENTION DU MONOMERE

Pendant un certain temps, l'éthylène ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) avait été extrait de la mélasse, qui est un résidu de l'industrie du sucre. Des mélasses, on peut extraire l'alcool éthylique qui à son tour peut être déshydraté pour obtenir de l'éthylène. De nos jours, l'éthylène est obtenu à partir du pétrole.

Le monomère est aussi produit avec un rendement élevé par le craquage de l'éthane et du propane à des températures élevées. L'éthylène est un gaz ayant une température critique de 10°C sous une pression normale (760 mmHg) et un point d'ébullition de -103,71°C [22]. De plus, il possède une très haute enthalpie de polymérisation (3350 - 4185 J/g). Cette dernière doit être soigneusement contrôlée lors des réactions de

polymérisation parce que les réactions de décomposition qui se produisent à des températures élevées sont aussi exothermiques et il y aurait un risque d'explosion [23].

L'éthylène doit être soigneusement purifié car les impuretés affectent la réaction de polymérisation et la qualité du produit fini surtout en termes d'isolation électrique et de vieillissement.

II.1.3. PROCÉDES DE FABRICATION

II.1.3.1. Polyéthylène basse densité radicalaire (Procédés Haute Pression)

Le PEBD radicalaire (PEBDr) est produit en continu sous haute pression et à une température de 150 à 300°C, et ce en présence d'un générateur de radicaux libres (initiateur). La réaction est très exothermique. Il s'agit d'un mécanisme radicalaire en chaîne. L'enthalpie de polymérisation est de l'ordre de $3,6 \times 10^6$ Joules par kilogramme de polymère formé. La conversion de l'éthylène est de 10 à 25 % [24]. Le temps de séjour dans le réacteur est très court (environ 30 s) [25].

Ces procédés hautes pression ont lieu dans des réacteurs en batch (autoclaves) ou bien dans des réacteurs tubulaires (figure II.1). La pression est comprise entre 1000 et 3000 atmosphères et la température varie entre 80 et 300°C. Les catalyseurs utilisés sont souvent des radicaux libres comme le peroxyde de benzoyle, l'azo-di-isobutyronitrile ou l'oxygène [26]. 45 % de la production totale du PEBD provient de réacteurs en batch et 55 % de réacteurs tubulaires.

❖ Procédé en masse (réacteur autoclave):

Procédé en continu ; pression : 1500 atmosphères; température : 190-200°C; catalyseur : oxygène (de 0,01 à 0,1 %) dans l'éthylène.

- L'éthylène pur à 90-95 % arrive dans une colonne de déméthanisation où le méthane est éliminé.
- L'éthylène pur obtenu va au compresseur, puis au réacteur.
- Après initiation, la réaction de polymérisation se développe rapidement.
- L'éthylène converti (i.e. polymère de poids moléculaire, 18.000 à 30.000) est conduit vers un séparateur pour extraire toute trace d'éthylène non converti.
- Le polymère liquide sortant du séparateur est refroidi rapidement, puis granulé.
- Le rendement total est de 95 % [27].

❖ Procédé en émulsion (réacteur tubulaire):

- L'éthylène est comprimé à 1000 atmosphères, et mélangé à 20 ppm d'oxygène.
- L'éthylène est, ensuite, dissout dans un mélange d'eau et de benzène à 190°C.

- Le mélange est introduit dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable.
- La réaction est initiée grâce à l'oxygène dissout dans l'éthylène.
- La séparation de l'éthylène se fait comme dans le procédé en masse.
- Le benzène et l'eau sont séparés du polymère par distillation.
- Le polymère liquide est refroidi, puis granulé.

Le rendement total est de 95 %. Poids moléculaire 18.000 à 30.000 [27].

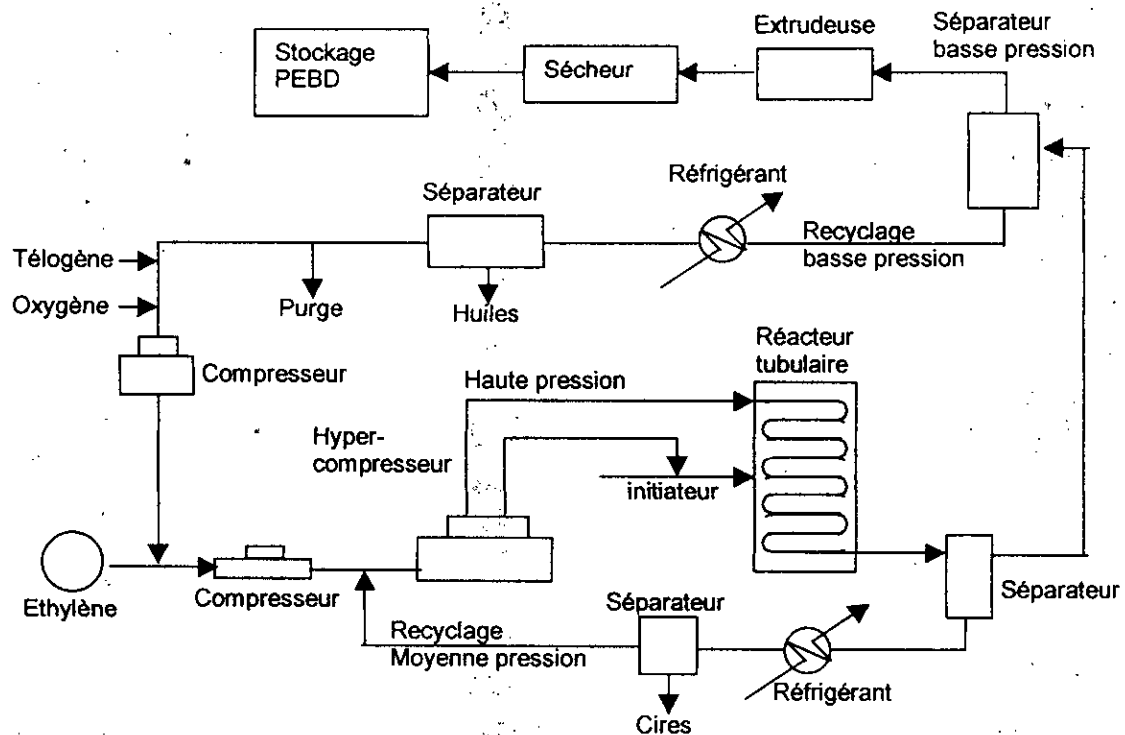


Figure II.1. Polymérisation sous haute pression de l'éthylène « Procédé Atochem » [28].

II.1.3.2. Polyéthylène basse densité linéaire

Divers procédés basse ou haute pression ont été développés pour fabriquer des polyéthylènes linéaires (PEBDI) de masse volumique comprise entre 0,860 et 0,935 g/cm³. La caractéristique commune de tous ces procédés est que l'éthylène est copolymérisé avec des α -oléfines à l'aide de catalyseurs de type Ziegler ou Phillips, ou récemment à l'aide de catalyseurs de type « métallocène » [24].

❖ Catalyseurs

Les PEBDL sont produits à l'aide de catalyseurs organométalliques à base de chlorure de titane associé à un dérivé chlorure d'aluminium (procédé Ziegler), ou à base d'oxyde de chrome (CrO₃) sur un support inerte silice-alumine. Depuis 1975, des catalyseurs superactifs

ont été développés : pour 1g de titane, on produisait quelques kilogrammes de PE en 1950, de nos jours, on peut atteindre plus d'une tonne [24].

❖ Procédé haute pression

La réaction a lieu à haute température (200 à 250°C) et à pression élevée (environ 10 MPa), à l'aide de catalyseurs de type Ziegler. L'éthylène est polymérisé avec du butène-1 ou de l'hexène-1. Le polymère est obtenu à l'état fondu et il est granulé après extrusion.

❖ Procédés basse pression

☞ polymérisation en solution

En présence d'un catalyseur de type Ziegler ou bien « métallocène », l'éthylène et le comonomère sont polymérisés à une pression de 2,5 à 4,2 MPa et une température élevée (180 à 250°C) pour assurer la solubilité du polymère dans un solvant (par exemple le cyclohexane). Après séparation du solvant, le PE est dégazé dans une extrudeuse, puis mis sous forme de granulés.

☞ Procédés en lit fluidisé ou en phase gazeuse

La réaction se produit dans des particules de catalyseur autour desquelles se forme le polymère, et ce en présence d'un mélange gazeux d'éthylène, d' α -oléfinés (butène-1 ou hexène-1) et d'hydrogène pour contrôler la masse molaire par réaction de transfert. La polymérisation a lieu à une pression de 2 MPa et une température de 95°C et ce en présence d'un catalyseur chromé

- La chaleur de réaction est évacuée par le mélange gazeux non polymérisé.
- Les particules de polymère sont dégazées et purgées périodiquement par un courant d'azote.
- Le polymère obtenu a la forme d'une poudre grossière (grains de moins de 1mm).

☞ L'association de deux réacteurs en séries.

L'association de deux réacteurs en série ou l'emploi de deux catalyseurs dans un même réacteur permet d'obtenir un polymère à distribution bimodale comprenant de longues macromolécules pour améliorer les propriétés mécaniques des chaînes plus courtes et favoriser les propriétés d'écoulement.

II.1.4. NATURE CHIMIQUE

Le PE est un hydrocarbure aliphatique à chaîne longue et à structure fortement cristalline. Chaque molécule contient entre 1000 et 2000 atomes de carbone avec une seule double liaison. Cette structure paraffinique explique le haut degré de stabilité et l'inertie chimique de ces produits [29]. Les chaînes de PE sont ramifiées ; le degré de ramification

influe sur les propriétés du PE : densité, indice de fluidité, dureté, transparence et résistance à l'oxydation [30].

Le PEBD se présente sous forme translucide, opaque (sous forte épaisseur), flexible, inodore, et non toxique. Il est doté d'une densité de 0,91 à 0,93. Après sa fabrication, il est livré aux unités de transformation sous forme de granulés dont le poids moléculaire moyen (M_w) est différent. Ce dernier est défini par le facteur "grade" ou indice de fluidité (IF) [2, 27]. L'indice de fluidité varie dans le même sens que la fluidité et en sens inverse de la viscosité (tableau II.1), il affecte aussi les propriétés d'écoulement. En réduisant l'IF (augmentant le poids moléculaire) la résistance augmente et en même temps l'écoulement devient difficile.

Tableau II.1. Variation de l'indice de fluidité selon le poids moléculaire [27]

Indice de fluidité	Poids moléculaire
0,2	48000
2	32000
20	24000
70	21000
200	19000

Le degré de cristallinité du PEBD est fonction du taux des courtes ramifications dans la résine. Il est de 30 à 40 % dans le PEBD et de 75 % et plus dans le PEHD qui possède un taux inférieur de courtes ramifications. Plus la cristallinité augmente plus le polymère est rigide et plus sa résistance chimique, sa résistance à la traction et celle à la chaleur sont améliorées [30 - 32].

II.1.5. PROPRIÉTÉS DU PEBD

II.1.5.1. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques dépendent du poids moléculaire et du degré de ramification du polymère. Ces propriétés dépendent aussi de la vitesse et de la température de l'essai, la méthode de préparation de l'échantillon, sa taille et sa forme [23].

- Le fluage du PEBD est faible à température ordinaire, mais appréciable à température élevée (70°C).
- Le PEBD est très sensible à l'orientation c'est à dire que les propriétés mécaniques sont améliorées si les macromolécules ont été orientées dans le sens de l'effort.
 - Soit dès la mise en œuvre par extrusion par exemple. Cette orientation des macromolécules à l'état fondu peut alors conduire aussi à une augmentation de

cristallinité.

- Soit par étirage mécanique des fils ou des bandelettes afin de les rendre plus résistantes
- L'allongement à la rupture du PEBD dépend strictement de la densité ; plus le matériau cristallin est dense, moins il est ductile et donc plus cassant.
- Sous un poids, le PEBD se déforme d'une façon continue avec le temps (creep) [23, 27, 32, 33].

Les différentes propriétés mécaniques du PEBD sont résumées dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Propriétés mécaniques du PEBD [2].

Propriétés	Unité	PEBD			
		PEBDr	PEBDI	PEBDI	PEBDI
Masse volumique	g/cm ³	0,918-0,935	0,918-0,927	0,915-0,940	0,923-0,950
Indice de fluidité (190°C)	g/10min	0,2-6	2-70	0,9-4	4-50
Contrainte au seuil d'écoulement (traction)	MPa	8-15,5	7-10	9-20 ^(a)	10-20 ^(b)
Résistance à la rupture	MPa	9-23	8-10	20-30 ^(a)	10-13 ^(b)
Allongement à la rupture	%	150-1000	300-800	600-1200 ^(a)	500-700 ^(b)
Module d'élasticité en traction	MPa	200-500	190-280	200-600	210-550 ^(c)
Dureté shore D	-	40-47	40-47	46-63	46-63

(a) film 50 microns ; (b) plaquette injectée ; (c) module en flexion.

II.1.5.2. Propriétés électriques

Le PEBD est un excellent isolant électrique dans des conditions variées d'ambiance.

- Il a une faible résistivité et une rigidité diélectrique élevée.
- Le faible facteur de pertes diélectriques ($\tan \delta$) qui représente l'énergie perdue, transformée en chaleur dans le diélectrique interdit le soudage haute fréquence.

II.1.5.3. Propriétés chimiques

Les polyéthylènes possèdent une très bonne stabilité chimique et sont pratiquement insolubles à des températures inférieures à 60 °C. Ils ont les caractéristiques suivantes [27, 33,-35] :

- Le PEBD est insoluble dans l'eau (absorption de 0,1 % à température ordinaire) même sous forme de films d'emballage. Cette résistance à l'absorption d'eau implique une stabilité dans leurs dimensions lors des changements climatiques.

- Faible perméabilité à la vapeur d'eau: $4 \cdot 10^{-9}$ g/cm² par mm/Hg de différence de pression entre les parois.
- L'absorption des liquides dépend du poids moléculaire moyen et de la structure moléculaire.
- Ils ne sont attaqués ni par les acides, ni par les bases, non plus par les solutions de sels (d'où leur utilisation en vaisselle de chimie)
- Ils sont utilisables dans des applications alimentaires (bouteilles de lait)
- Ils sont sensibles à la fissuration sous contraintes en présence de détergents, alcools...
- A l'état naturel, ils sont très sensibles à l'action des rayons ultraviolets, et ce en présence d'oxygène d'où la nécessité d'agents anti-U.V.
- La résistance du PEBD aux réactifs suivants est excellente: eau oxygénée à 3 %, acides fluorhydriques gazeux et solution aqueuse à 50 %, acides chlorhydriques gazeux et solution aqueuse à 32 %, acide bromhydrique en solution aqueuse à 40 %, acide sulfurique à 10 %, acide nitrique à 10 %, alcools primaires légers (jusqu'à 30°C)...

II.1.5.4. Propriétés rhéologiques

- Le PEBD fondu se comporte comme un liquide non newtonien.
- La viscosité décroît lorsque la pression, et par conséquent le débit d'écoulement par un orifice, croît. Elle décroît naturellement aussi, lorsque la température croît.
- Pendant l'écoulement par un orifice (extrusion, injection) les molécules sont partiellement orientées. Cette orientation cesse si le produit reste à l'état liquide, mais persiste dans le solide si le refroidissement est rapide [27].

II.1.5.5. Propriétés thermiques

- La chaleur spécifique du PE est supérieure à celle des autres thermoplastiques, elle est strictement dépendante de la température. Pour le PEBD, elle est de l'ordre de 2,3 J/g à température ambiante et de l'ordre de 2,9 J/g à des températures comprises entre 120-140°C [23].
- Le PEBD fond de 104 à 120°C, suivant son grade. Au froid, il devient de plus en plus dur et cassant.
- Le PEBD refroidi brusquement a une densité légèrement plus faible et un taux de cristallinité plus bas que lorsqu'il est solidifié lentement: il en résulte qu'un tel produit est plus flexible et plus résistant à la craquelure.
- Le PEBD est très stable à la chaleur et possède une très grande inertie chimique.
 - ✓ En absence d'oxygène, il se décompose vers 300°C, avec formation d'éthylène, de cire et de thermoplastique de poids moléculaire inférieur.
 - ✓ En présence d'oxygène, la stabilité à la chaleur diminue.

- Le processus de l'oxydation est auto-catalytique : la vitesse d'oxydation augmente au fur et à mesure que la quantité d'oxygène absorbée augmente. Cette oxydation se produit sous l'action des rayons U.V. : cela se traduit, après plusieurs mois d'exposition aux intempéries, par la fragilité des films de polymère. Elle ne peut être atténuée que par dispersion de 2% de noir de carbone dans la matière plastique [23, 27, 33].
- Le PEBD (comme les autres polyoléfines) brûle de manière lente et progressive, sans dégager de gaz toxique ou corrosif.

II.1.6. ADDITIFS DU POLYETHYLENE

II.1.6.1. Les stabilisants

Ce sont des produits ajoutés aux mélanges polymériques à de faibles pourcentages pour les protéger contre la dégradation photo-oxydante, thermique ou contre la formation de groupements chromophores (pour les composés incolores).

Un stabilisant idéal devrait être à la fois antioxydant, absorbeur d'U.V., accepteur des produits de dégradation ou de décomposition de la résine, inodore, résistant à la chaleur et non toxique [36]. Une présentation plus détaillée des stabilisants est donnée dans le chapitre III.

II.1.6.2. Les pigments et colorants

Les colorants peuvent être minéraux ou organiques. On appelle pigments les colorants minéraux ou organiques insolubles dans les solvants, plastifiants, ou résines auxquelles ils confèrent un pouvoir opacifiant et colorant. Parfois les colorants organiques se solubilisent dans les solvants, plastifiants, résines et dans ce cas ils conservent la transparence ou translucidité. Le choix du pigment n'est pas aléatoire mais, doit répondre aux propriétés suivantes [36]:

- Dispersion aisée dans la résine sèche, pâteuse ou en solution, à l'état pulvérulent ou sec
- Résistance à la chaleur
- Résistance à la lumière et aux agents atmosphériques
- Compatibilité avec le milieu qu'il colore.

Exemples de pigments : blanc de Meudon, bleu de cobalt, noir de carbone, chromate de zinc, jaune de cadmium, ocre, oxyde de fer naturel, oxyde de titane, oxyde de zinc, rouge lithol, rouge de para, sulfate de baryum...

II.1.6.3. Les lubrifiants

Ils facilitent le traitement des mélanges sur les machines (calandres, extrudeuse, presse,...etc.).

Il existe des lubrifiants internes (qui sont mélangés avec la résine) et des lubrifiants externes appliqués à la surface des outillages (moules, machines).

- Quelques lubrifiants internes : les savons métalliques et polyglycols, les stéarates d'alcoyle, les palmitates ou phosphates d'aryle, les cires synthétiques, le graphite colloïdal.
- Quelques lubrifiants externes : stéarates de barium, calcium, lithium, les acides gras, les éthers de cellulose, les fluides silicones, les huiles végétales [36].

II.1.7. APPLICATIONS

Le polyéthylène basse densité est largement utilisé dans différentes applications [23 - 25, 27, 30] :

II.1.7.1. Extrusion- Soufflage de gaines :

Cette transformation représente le débouché le plus important du PEBD.

- Films d'emballage : ils sont de faible épaisseur (environ 30 microns) et se subdivisent en conventionnels, moyenne et haute clarté.
- Sacs de grande contenance : destinés aux produits pondéreux (engrais et produits chimiques divers), épaisseur : 0,1mm.
- Films à usage agricole : servent de couverture de serres (épaisseur : 0,15 à 0,25 mm), films noirs de paillage (épaisseur : 0,05 mm destinés à réchauffer le sol et diminuer l'évaporation d'eau)
- Films rétractables : épaisseur de 0,15 mm, par passage dans un four à air chaud, ils se rétractent sur l'objet emballé.

pour sacs-cabas, sacs- poubelle : épaisseur de 0,05 à 0,08 mm. Ils doivent avoir un aspect de surface et une bonne résistance mécanique. Ils doivent être pré-traités pour permettre l'impression.

II.1.7.2. Extrusion- Lamination :

Cette application du PEBD est faite sur papier Kraft, afin de l'imperméabiliser et de le rendre thermosoudable (sacs, emballage de lait) et sur feuille d'aluminium pour rendre ce matériau plus imperméable et thermosoudable. Les feuilles d'aluminium revêtues de PE sont très appréciées pour les emballages du matériel militaire qui doivent répondre à des cahiers de charges bien établis.

II.1.7.3. Extrusion- Gainage (Câblerie) :

Le PEBD est largement utilisé dans la fabrication des isolants pour câbles (câbles téléphoniques, câbles de transport de courant aussi bien en cuivre qu'en aluminium) et ce à cause de ses bonnes propriétés d'isolant électrique.

II.1.7.4. Extrusion- soufflage de corps creux :

Dans cette application le PEBD est peu utilisé par rapport au PEHD

- Jerricans, fûts, bidons
- Réservoirs de liquides de freins et de liquide de refroidissement (pour les voitures)
- Flacons et tubes à presser

II.1.7.5. Extrusion de tubes, profilés, plaques :

Il s'agit principalement de tuyaux de diamètre inférieur à 100 mm soit pour des conduites électriques, soit pour véhiculer l'eau d'irrigation.

II.1.7.6. Injection :

Le PEBD peut être injecté sur toutes les machines à injection

- Objets domestiques : seaux, cuvettes, bassines, bacs, arrosoirs, entonnoirs, capsules et joints pour fermeture de récipients, articles ménagers divers.
- Matériel d'hôpital : urinoirs, vases de nuit, cuvettes,...
- Jouets miniatures, pelles et sceaux de plage.
- Pièces industrielles diverses.

II.1.8. ÉTUDE ECONOMIQUE ET STATISTIQUES INTERNATIONALES

Le PE est un produit multiforme à qui chaque révolution technologique ouvre de nouvelles perspectives. Premier plastique au monde en volume, le PE est véritablement un matériau universel. En 1997, l'Amérique du nord représentait environ 36 % de sa consommation mondiale et l'Europe de l'ouest 27 %. La production mondiale de PE a atteint 38,5 Mt en 1996 et 49,1 Mt en 2001. De nombreux experts estiment que le marché représentera plus de 70 Mt vers 2010. La production pourrait dépasser 60 Mt dès 2005 (tableau II.3) [37].

Tableau II.3. Production du PE dans le monde en milliers des tonnes [37]

Zone géographique	1987	1996	2001	Croissance annuelle (%)	
				1987/1996	1996/2001
Monde	24713	38500	49100	≈ 05,0	≈ 05,0
Amérique du Nord	9685	13786	16600	04,0	03,8
Amérique du sud	1097	2152	2900	07,8	06,1
Europe de l'Ouest	6873	9755	11330	04,0	03,0
Europe de l'Est	2177	1720	2120	-02,6	04,3
Afrique/Moyen orient	767	1702	3110	09,3	12,8
Japon	2061	3135	3650	04,8	03,1
Asie-Pacifique (Hors Japon)	2053	6250	9390	13,2	08,5

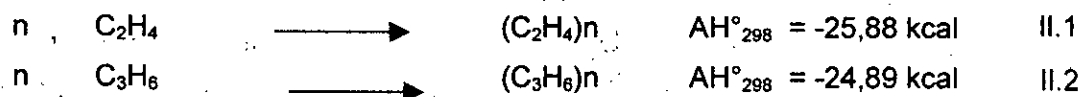
II.2. ETHYLENE- PROPYLENE-DIENE- METHYLENE

II.2.1. HISTORIQUE

Les caoutchoucs Ethylène-Propylène sont généralement représentés par le sigle « EPDM », où E représente l'éthylène, P le propylène, D le diène requis en faible pourcentage pour la vulcanisation et M les unités méthylènes (CH_2), qui constituent le squelette hydrocarboné du copolymère. Si le copolymère ne contient pas de diène, on l'appellera donc EPM. La nature élastomérique et la résistance chimique des EPM étaient reconnues dès 1950 et depuis, leur production a connu une croissance substantielle. Entre 1994 et 1998 seulement, leur croissance a dépassé les 16 % [38, 39].

II.2.2. CHIMIE DE POLYMERISATION

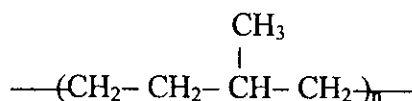
L'éthylène et le propylène sont copolymérisés dans un solvant organique en phase liquide. La chaleur de polymérisation dépend de la composition du copolymère. Les données pour le polyéthylène et le polypropylène sont les suivantes [38] :



La masse moléculaire moyenne en poids est comprise entre 10^5 et $2 \cdot 10^5$.

II.2.3. Configuration moléculaire

La structure des copolymères alternés éthylène-propylène s'écrit comme suit :



La linéarité de ces macromolécules est imparfaite, car elles sont constituées par des ramifications de chaînes courtes et longues. Ces variations de structure sont influencées par : les conditions de polymérisation, la composition en éthylène-propylène et la composition en diène pour les terpolymères EPDM.

La composition des produits industriels est donnée en termes de pourcentage en poids. Les produits varient en composition de 50/50 à 75/25 éthylène/propylène. Ceux qui ont le contenu le plus élevé en propylène sont plus faciles à mettre en œuvre, tandis que, dans le cas inverse, les propriétés physiques de la gomme sont améliorées [38].

II.2.4. CATALYSEURS :

Les systèmes catalytiques sont dérivés des catalyseurs Ziegler. Les catalyseurs les plus typiques sont basés sur un chlorure d'un métal de transition, le vanadium, et à un cocatalyseur, qui est un alkylaluminium [38] :



Ces catalyseurs sont des liquides transportables dans des citernes ou réservoirs ; ils doivent être manipulés en absence totale d'air.

II.2.5. PROCÉDES DE POLYMERISATION

Deux types de procédés qui dépendent du milieu réactionnel sont utilisés.

II.2.5.1. Procédés en solution

- Le solvant utilisé dans ce procédé est l'hexane
- Catalyseur : combinaison du catalyseur VOCl_3 et le cocatalyseur $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$

La solution (catalyseurs plus monomères dans l'hexane) est introduite dans un réacteur à double enveloppe dans lequel la température est maintenue entre 30 et 40 °C sous 15 bars au cours de la réaction. L'hexane sert à réduire la viscosité du milieu. L'eau chaude acide est ensuite introduite afin de faciliter l'extraction des résidus catalytiques, opération importante pour diminuer le taux de cendres du polymère en vue d'éviter ultérieurement le vieillissement accéléré de la gomme [38].

- La conversion est de 50 % pour l'éthylène, 10 % pour le propylène et 80 % pour le diène.
- Par injection d'eau chaude et de vapeur, la solution déminéralisée est dirigée vers deux évaporateurs où sont récupérés les monomères n'ayant pas réagi.
- Le polymère se trouve dispersé dans l'eau sous formes de petites particules. l'hexane, l'éthylène, le propylène et le diène son redistillés, séchés puis recyclés.

A la sortie, les grains de caoutchouc tombent dans une trémie qui alimente une presse dans laquelle ils sont pesés et comprimés sous formes de balies.

II.2.5.2. Procédé en suspension

Il comprend aussi les cinq étapes : polymérisation, élimination des résidus catalytiques, traitement à la vapeur pour récupérer le solvant et les monomères n'ayant pas réagi, recyclage des monomères et solvant (toluène), et séchage.

La différence entre ce procédé et celui en solution porte sur l'évacuation de la chaleur de polymérisation et sur la quantité du solvant-diluant à recycler [38].

II.2.6. PROPRIETES

Les propriétés de l'EPDM sont déterminées par la nature saturée de l'unité principale, le taux relatif de l'éthylène, du propylène et du diène ainsi que du poids moléculaire. Il y a également d'autres facteurs comme la distribution du poids moléculaire, la distribution de la composition et du type de diène. Les élastomères purs sont rarement utilisés seuls, mais mélangés avec des huiles, additifs et sont réticulés, par la suite, par utilisation d'un système de vulcanisation à base de soufre ou de peroxyde [39]. Les EPDM vulcanisés présentent :

- une excellente résistance à l'air, à l'ozone et aux produits chimiques corrosifs,
- une bonne résistance à l'abrasion,
- d'excellentes caractéristiques d'isolants électriques,
- une mauvaise résistance à la combustion, mais bonne à la chaleur (jusqu'à 100°C)
- Un gonflement infime dans l'eau,

Une autre importante caractéristique qui est économique est que ces élastomères acceptent des pourcentages élevés de charge (noir de carbone, silice et l'huile) [38, 39].

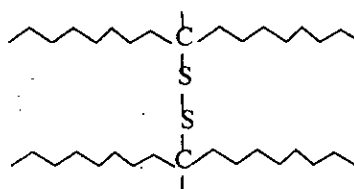
❖ VULCANISATION DE L'EPDM

Un caoutchouc vulcanisé présente une structure idéale, et ce à cause de sa grande élasticité, force, résistance à l'abrasion, imperméabilité aux gaz et sa résistance aux solvants et aux produits chimiques. La vulcanisation d'un caoutchouc comprend une réaction chimique très complexe qui le rend plus élastique et lui confère les caractéristiques requises d'un vulcanisat [40].

Pour obtenir des élastomères satisfaisants, la vulcanisation nécessite le soufre, un accélérateur organique (le peroxyde), ou un métal organique divalent (ZnO) [41]. Les trois mécanismes de vulcanisation sont définis comme suit :

□ Vulcanisation à base de soufre

Caractérisée par une rapide vulcanisation, un coût bas, et un excellent équilibre des propriétés du vulcanisat. Le taux de réticulation et les propriétés finales du vulcanisat peuvent être changés en changeant le type et les proportions d'additifs [40]. Un schéma structural de vulcanisation à base de soufre est représenté comme suit [42] :



□ Vulcanisation à base de peroxyde

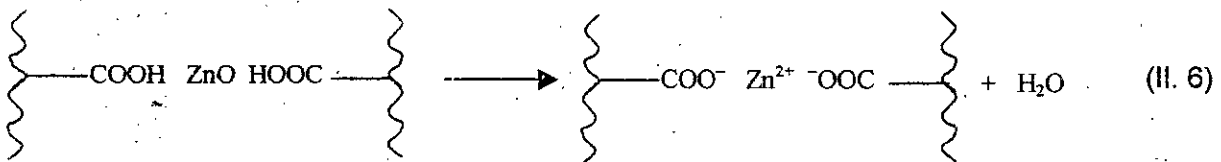
Il s'agit de la méthode du radical libre qui utilise les peroxydes organiques. Les vulcanisats à base de peroxydes ont une très bonne résistance au retrait, une bonne résistance au vieillissement et d'excellentes propriétés à hautes températures.

Le mécanisme de vulcanisation est décrit comme suit [40]:



□ Vulcanisation par les métaux :

Elle a lieu uniquement avec un caoutchouc qui contient des groupements acides tels que l'acide carboxylique. La vulcanisation est achevée par un oxyde de métal divalent [42].



II.2.7. APPLICATIONS

II.2.7. 1. Application classique en tant que caoutchouc :

Ces matériaux sont utilisés pour leur bonne résistance au vieillissement (lumière, ozone, chaleur) et leur bon comportement à la fatigue dynamique dans :

- L'industrie automobile (joints de pare-brise et de portes) ;
- Les joints et bouchons ;
- La tuyauterie ;
- Les câbles d'isolation ;
- Les semelles des chaussures ;
- Les outillages accessoires pour postes de soudage, poignets et pieds amortisseurs
- Les articles de sport ;
- Le revêtement des réservoirs

L'EPDM peut être mélangé avec les polymères insaturés pour améliorer leur résistance à l'ozone et à l'environnement extérieur [38, 40, 41, 43].

II.2.7. 2. Application de l'EPDM dans la modification des plastiques

Récemment l'EPDM a été mélangé avec les thermoplastiques et ce, bien sur, pour obtenir des matériaux avec des propriétés désirables. En raison de sa compatibilité, l'EPDM se mélange bien avec le PP et le PE. Deux classes de mélanges plastomère/élastomère ont été définies : TPOs (thermoplastiques oléfines) et les TPEs (thermoplastiques élastomères). Les TPOs sont rigides aux températures de travail, mais leur fragilité se réduit par addition de l'EPDM, dans le but d'obtenir un plastique malléable dont l'utilité est diverse.

Les thermoplastiques élastomères montrent des propriétés de caoutchoucs aux températures de service mais leur transformation est celle des thermoplastiques. Les deux classes citées ont des applications dans l'industrie automobile [39].

CHAPITRE. III

***DEGRADATION ET STABILISATION
DU POLYETHYLENE***



III- DEGRADATION ET STABILISATION DU POLYETHYLENE

III. 1. INTRODUCTION

Les polymères se détériorent souvent rapidement dans les applications extérieures. La plus importante cause de dégradation est la radiation solaire ultraviolette, et la durée de vie des plastiques varie selon le climat. Plus la température est élevée plus les réactions chimiques sont accélérées, ce qui rend les plastiques vulnérables dans les climats chauds. L'averse peut également contribuer à la dégradation, particulièrement si la pluie réagit avec les polluants pour former des acides. Les polluants peuvent causer une dégradation même en absence de pluie. Les réactions chimiques impliquées dans la dégradation sont complexes et différents polymères sont sujets à cette dégradation.

Des systèmes de stabilisation ont été développés dans le but d'améliorer la durée de vie des polymères. Pour étudier le vieillissement de ces derniers et l'efficacité de leurs systèmes de stabilisation, il existe des procédures d'essais accélérés, mais leur fiabilité n'est pas toujours sûre [44].

III.2. MECANISMES CHIMIQUES DE LA DEGRADATION

La dégradation des polymères causée par l'environnement extérieur entraîne des réactions chimiques complexes. L'oxydation est le type de dégradation chimique le plus important dans les polymères. Elle peut avoir lieu à des températures élevées ou être amorcée photolytiquement. La photo-oxydation est le processus dominant dans le cas de la dégradation environnementale. Ce n'est pas le cas de la thermo-oxydation qui peut se présenter durant la transformation des polymères (le processing), mais les produits de la thermo-oxydation peuvent mener à une photodégradation accélérée [44].

III.2.1. DEGRADATION THERMIQUE

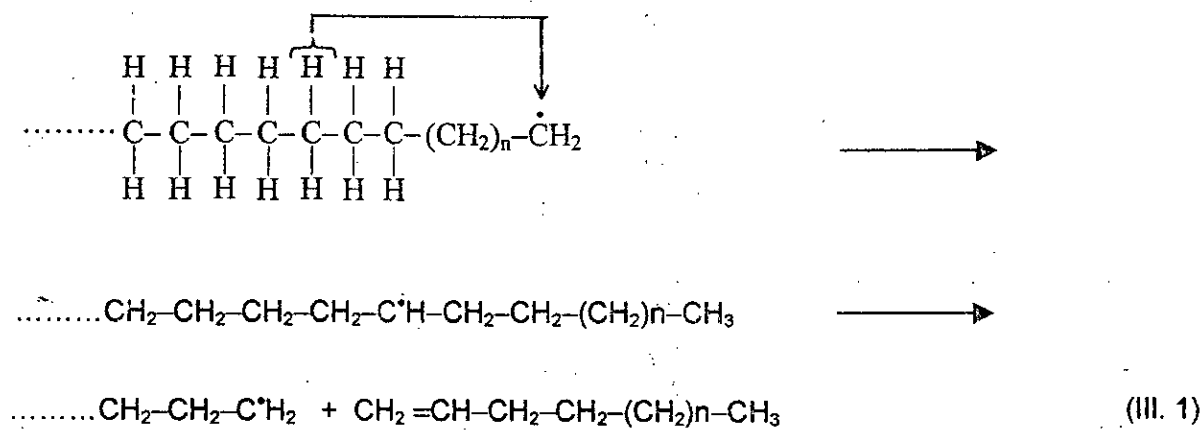
Elle est caractérisée par la rupture de la plus faible liaison, et par conséquent, elle est déterminée par l'énergie de dissociation [45]. A la température de décomposition (T_d), il y a formation d'extrémités actives radicalaires par scission. Il est indispensable de citer aussi $T_{1/2}$ (température de demi vie) qui est la température à laquelle il faut chauffer un échantillon pour que la moitié en soit décomposée après 30 minutes de chauffage. $T_{1/2}$ est déterminée par la relation suivante [22]:

$$T_{1/2} = 1,6 E + 140 \quad (\text{III. 1})$$

Où, E est la valeur de l'énergie de rupture, en kJ/mol, pour la scission primaire.

Bien que les polyéthylènes soient stables à la chaleur en absence d'oxygène, une haute température peut causer leur décomposition. Les polyéthylènes linéaires sont légèrement sensibles à une température inférieure à 290 °C ; et les vitesses de volatilisation du polyéthylène linéaire et ramifié à une température de 350 °C sont respectivement 0,004 et 0,008 %/min. L'énergie d'activation, calculée à partir de la vitesse de décomposition, est de l'ordre de 60 à 68 kcal.mole⁻¹ [46].

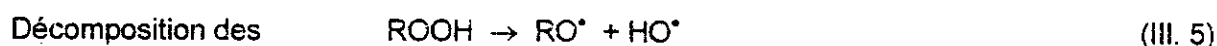
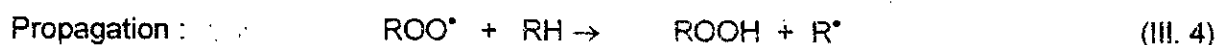
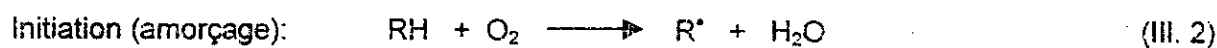
Wall et Straus selon Pinner [46] ont suggéré que le transfert intramoléculaire d'hydrogène est stériquement favori dans les structures branchées. Donc, après la rupture primaire des chaînes, un transfert répété entraîne toute la chaîne (ou une moitié) à se décomposer en de petits fragments [43].



III.2.2. DEGRADATION THERMO-OXYDANTE

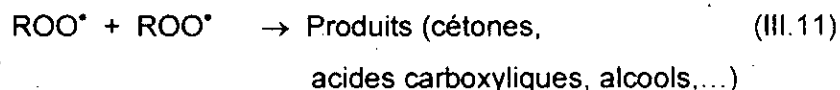
Plusieurs polymères tels que les polyamides, polyuréthanes et polyesters, sont sujets à la thermo-oxydation (oxydation thermique), mais le cas des polyoléfines est particulièrement important. Le vieillissement par thermo-oxydation peut être dû à une exposition prolongée du polymère à des températures modérées.

Dans ce type de dégradation, on trouve, en plus de l'oxydation directe par l'oxygène, d'autres étapes qui sont [22] :



ramification des chaînes :

les radicaux formés dans les réactions (III. 5) et (III. 6) entrent en phase de propagation avec les réactions (III. 7) et (III. 8) :



III.2.2.1. Initiation (amorçage)

Pour la plupart des polymères, cette réaction est thermodynamiquement et cinétiquement défavorisée car elle est fortement endothermique et très lente aux basses températures. Elle consiste en un arrachement d'un atome d'hydrogène de la chaîne du polymère qui conduit à la formation d'un radical libre alkyle.

Le processus peut être accéléré par la présence d'amorceurs spécifiques (peroxydes, composés azoïques) présents comme impuretés ou introduits volontairement ; dans ce cas, la production de radicaux libres se fait à vitesse constante et la vitesse d'amorçage est mesurable.

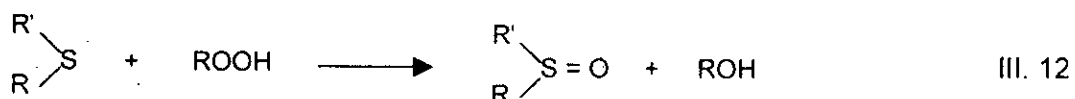
III.2.2.2. Propagation

Cette réaction consiste en la transformation des radicaux primaires R^\bullet en des radicaux peroxydes ROO^\bullet . Elle est la plus rapide du processus. La formation des hydroperoxydes est le plus souvent intramoléculaire.

III.2.2.3. Décomposition des hydroperoxydes et ramification des chaînes

Elle est essentielle dans la dégradation oxydante et doit être considérée comme un amorçage. La décomposition des hydroperoxydes peut être unimoléculaire et/ou bimoléculaire.

Les radicaux RO^\bullet et HO^\bullet peuvent à leur tour réagir avec le polymère (voir réactions III.7 et III.8). Il est donc essentiel de neutraliser ces hydroperoxydes par action d'antioxydants tels que les thioéthers :



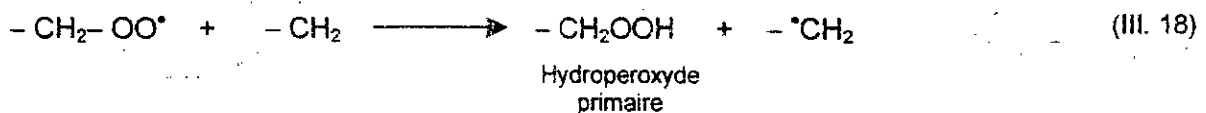
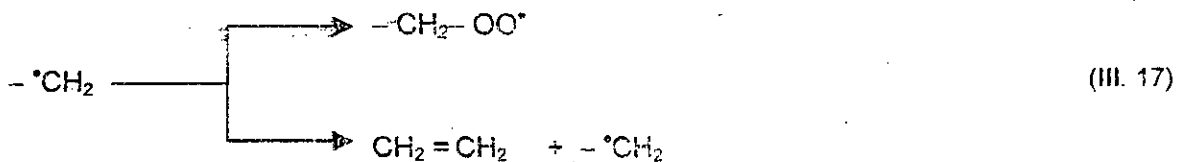
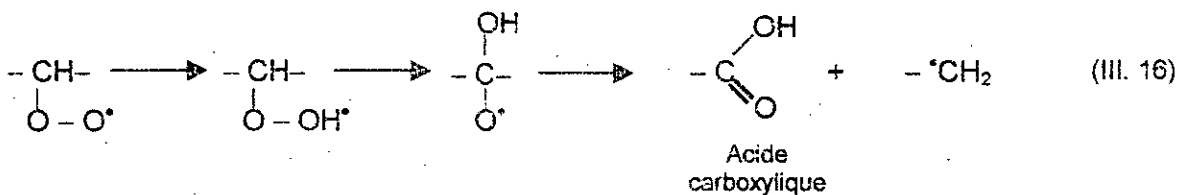
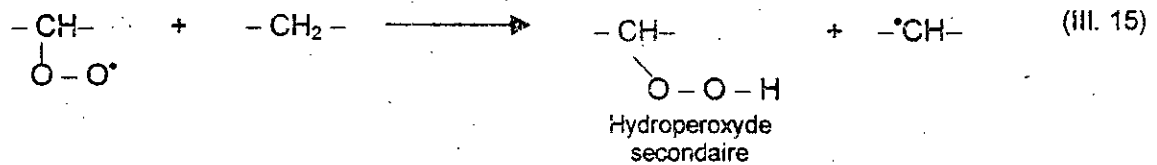
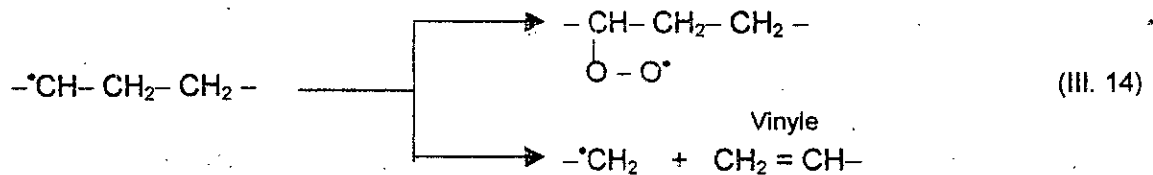
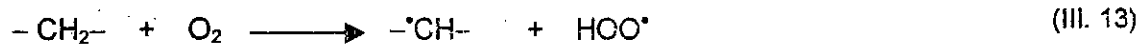
Les réactions (III.5) et (III.8) créent des branchements en produisant des radicaux libres latéraux qui peuvent, soit amorcer la polymérisation de monomère libre, soit réagir avec d'autres macroradicaux.

III.2.2.4. Terminaison

Si la pression en oxygène est suffisante, les terminaisons se font surtout par rencontre de radicaux ROO^{*} et RO^{*} car la réaction de R^{*} avec O₂ est très rapide. Si la pression en oxygène est faible, les terminaisons par rencontre de radicaux R^{*} deviennent importantes.

La recombinaison de deux radicaux peroxydes secondaires terminera la réaction de propagation en donnant naissance à une cétone et un alcool. Les radicaux peroxydes tertiaires forment des peroxydes.

Un mécanisme détaillé de l'oxydation thermique du polyéthylène est donné comme suit :



III.2.3. DEGRADATION PHOTO-OXYDANTE

Les résultats d'une photodégradation dépendent des conditions dans lesquelles elle est menée [22]:

- A l'abri de l'oxygène : bien que souvent désignée par photodégradation, ce type de dégradation est nommé photolyse.
- En présence d'oxygène , il s'agit alors de la dégradation photo-oxydante.

La plupart des polymères contiennent des groupements fonctionnels qui absorbent la lumière U.V. Le plus fréquemment mentionné est le groupement carbonyle C=O, dont l'absorption U.V. a été observée à 270-360 nm dans différents composés. Les cycles aromatiques absorbent au dessus de 350 nm, et en combinaison avec le groupement C=O, ils absorbent jusqu'à des longueurs d'ondes plus élevées. Une double liaison carbone-carbone C=C absorbe en dessous de 200-250 nm, mais plusieurs insaturations C=C absorbent à des longueurs d'ondes relativement plus élevées (elles atteignent le domaine du visible).

Quand un polymère absorbe la lumière UV, cette énergie transforme l'état stable du polymère en un état excité instable ; cette excitation peut décharger l'excès en énergie de différentes manières [47 - 49] :

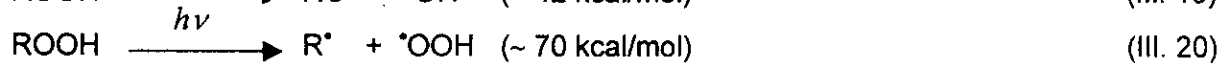
- transférer cette excitation à une autre molécule et donc se restabiliser .
- convertir l'excès d'énergie en des vibrations thermiques (chaleur).
- produire les vibrations Raman des électrons , atomes et molécules.
- subir un réarrangement moléculaire structurel en libérant l'excès d'énergie sous forme de chaleur.
- si la molécule excitée ne peut dépenser l'excès d'énergie selon aucun de ces cas elle va se dissocier et initier des ruptures de liaisons (breakdown).

Le Tableau III.1 illustre les longueurs d'ondes UV de sensibilité maximum pour quelques polymères usuels [47].

Tableau III.1. Longueurs d'ondes UV de sensibilité maximum pour quelques polymères commerciaux [47].

Polymère	Longueur d'onde UV de sensibilité maximum (nm)
PES	325
PS	318
PE	300
PP	310
PVC	310
PC	295
PMMA	290-315
PF	300-320

L'énergie UV est suffisante pour causer les décompositions suivantes [50] :

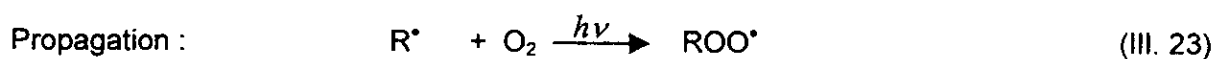
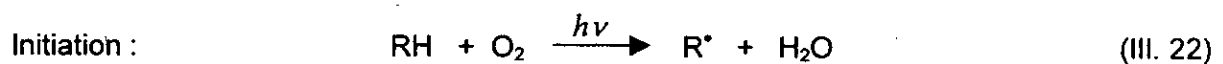


Dans le cas du polyéthylène et d'autres polymères avec des fragments hydrocarbonés, la dégradation oxydante se déroule selon un mécanisme radicalaire [22]. La facilité de sa photodégradation est liée à la présence d'impuretés chromophores : hydroperoxydes, dérivés des métaux de transition, TiO_2 (pigment), carbures aromatiques multinoyaux,...[22]. L'absorption de la lumière mène à :

- Une hydroperoxydation de la chaîne normale
- Une décomposition photochimique des hydroperoxydes en groupements cétoniques ou alcooliques.
- Des phototransformations des groupements cétoniques selon deux processus qui conduisent soit à des groupements acides, soit à d'autres groupement cétoniques et à des insaturations du type vinyle [51, 52].

Une grande partie de produits d'oxydation (qui favorisent l'absorption des rayons UV) est présente initialement dans les polyoléfines, ce qui explique que la vitesse de dégradation photochimique puisse être élevée à des températures très faibles par rapport aux températures de dégradation thermique [22].

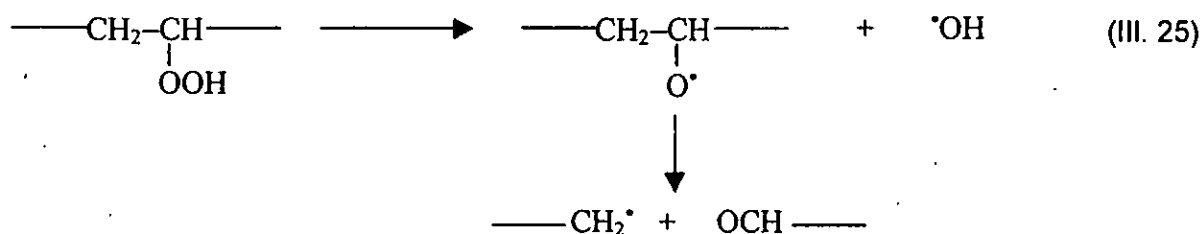
L'énergie ultraviolette initie la rupture par dissociation d'une liaison covalente en des radicaux libres et suit le même mécanisme inclus dans la dégradation thermo-oxydante, excepte les différences au niveau de l'initiation (dans la thermo-oxydation, la décomposition des hydroperoxydes et celle des groupements carbonyles se fait par énergie thermique alors qu'en photo-oxydation, elle se fait par irradiation photonique) [50].



L'effet le plus important de toutes ces réactions est que l'oxygène se lie aux chaînes du polymère pour former des groupements carbonyles qui vont s'accumuler pour participer à la

décoloration (en jaune et marron). De plus, durant la propagation, une décomposition des hydroperoxydes peut avoir lieu produisant ainsi des réactions de rupture de chaînes [53].

La recombinaison des radicaux polymériques dans l'étape de terminaison peut produire un pontage dans la structure du polymère.



III.2.4. DEGRADATION BIOLOGIQUE

Les polymères naturels et synthétiques sont attaqués soit chimiquement soit mécaniquement par les organismes vivants. Les enzymes sont fréquemment incluses dans les processus de dégradation biologique. De telles réactions peuvent avoir lieu tout au long de la chaîne polymérique résultant en une rupture totale, ou par attaque des bouts de chaînes. Une dégradation biologique secondaire peut aussi résulter d'une excrétion de substances à partir de micro-organismes qui peut agir sur le polymère ou altérer les conditions du milieu environnant tel que le pH. L'endommagement mécanique peut être causé par le gonflement et l'éclatement dus à l'accroissement des cellules de micro-organismes envahisseurs. Il peut aussi être causé par des micro-organismes tels que les insectes [54 - 56].

Les polymères naturels tels que l'amidon et la cellulose sont biodégradables. Les poly(amino acides) et le poly(acide lactique) sont des exemples de polymères complètement biodégradables. Les polyesters sont généralement sujets à la biodégradation. La biodégradabilité du polyéthylène est limitée. Il a été démontré que ce dernier est affecté par les micro-organismes, mais très peu de changements ont lieu [57].

III.3. STABILISATION

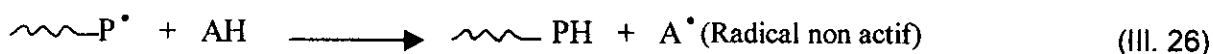
Quand un polymère est exposé au rayonnement solaire, il se détériore physiquement et chimiquement s'il n'est pas protégé au préalable par des agents stabilisants. Cette détérioration se manifeste par une perte de résistance, une érosion de surface, un gauchissement, un fendillement, une diminution de transparence et par d'autres phénomènes [58]. Un stabilisant est donc un additif ajouté au polymère dans le but d'empêcher les réactions chimiques de dégradation ce qui mène parallèlement à une amélioration de la durée de vie du polymère durant son application extérieure. Parmi les stabilisants requis dans ce cas, on en définit :

III.3.1. STABILISANTS THERMIQUES

La vulnérabilité du polymère augmente avec la température, ce qui nécessite des antioxydants et des stabilisants thermiques. Les stabilisants thermiques ne protègent pas directement le polymère contre le vieillissement naturel, mais ils limitent la dégradation pendant la mise en œuvre qui se fait à haute température [44].

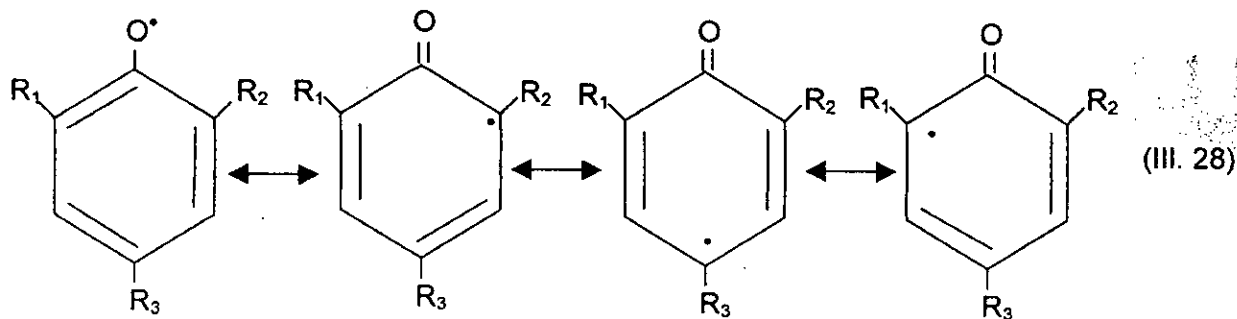
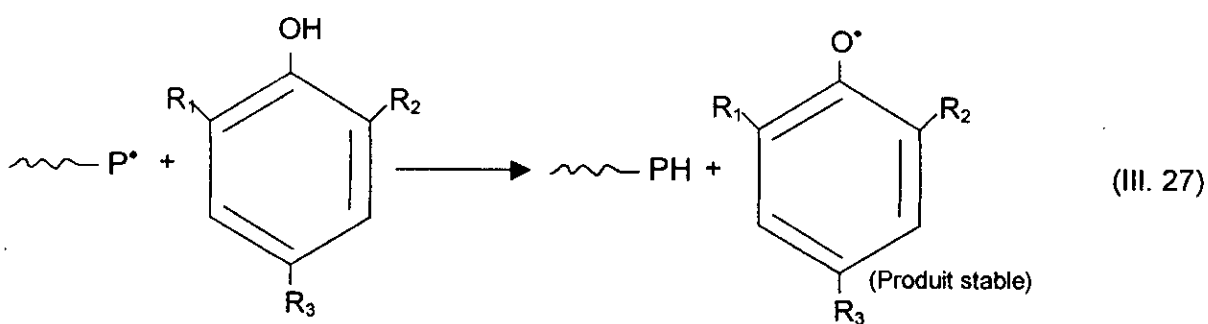
III.3.1.1. Stabilisants primaires : antioxydants

L'action des antioxydants est complexe et son interprétation est souvent controversée. Les antioxydants interrompent les réactions de la chaîne par combinaison avec les radicaux libres en propagation et donc entraînent la formation de produits non réactifs [6, 52]. Ils agissent selon le mécanisme décrit par la réaction (III. 26) [53].



Où $\sim\text{P}^\bullet$ est le radical en propagation, il peut être un CH_2^\bullet , CHR^\bullet , CR^\bullet , $\text{CH}_2\text{O}^\bullet$, OH^\bullet , ...

La plupart des antioxydants commerciaux sont des phénols ou des amines aromatiques. Pour que l'activité des produits de réaction soit minime, il doit y avoir une stabilisation de résonance et /ou dimerisation avec d'autres espèces. Donc en présence des composés phénoliques on a :



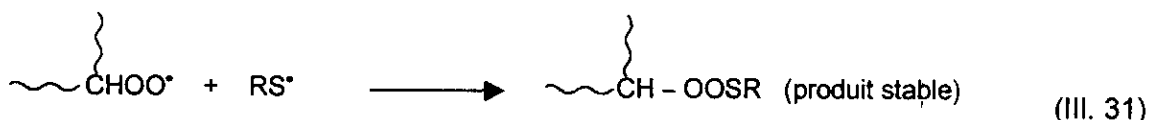
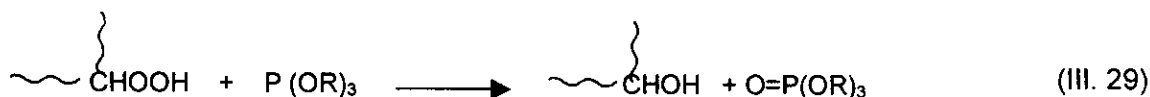
Stabilisation en résonance [53]

Le même mécanisme est valable pour les amines aromatiques. Suivant ce mécanisme la protection du polymère contre l'oxydation thermique cesse quand tous les antioxydants sont captés par les radicaux libres (actifs) [53].

III.3.1.2. Stabilisants secondaires : décomposeurs de peroxydes

C'est une autre façon pour protéger le polymère contre la dégradation, il s'agit d'enlever les radicaux peroxydes et de décomposer les hydroperoxydes une fois formés. La décomposition des hydroperoxydes en des produits inactifs est une méthode importante de stabilisation dans les polyoléfines parce qu'elle empêche la génération de radicaux libres. Les hydroperoxydes sont des photoinitiateurs très puissants par rapport aux groupements carbonyles et peuvent être produits durant la transformation comme ils peuvent l'être par photooxydation. La décomposition peut être initiée par réaction avec les phosphites esters par exemple [44].

Les types les plus connus sont : les sulphites, thioethers, phosphites et phosphanates tertiaires. Le mécanisme d'action est complexe, mais le plus probable est que ces peroxydes sont réduits en alcools et sont donc désactivés suivant le mécanisme [53] :



III.3.2. STABILISANTS LUMIERE : PHOTOSTABILISANTS

Les caractéristiques de la photodégradation permettent l'application de méthodes supplémentaires qui consistent en l'absorption des photons et de transfert d'énergie électronique [59]. Donc un photostabilisant est un agent qui a pour but d'absorber les rayons UV (sans qu'il se décompose) ou de réagir avec les radicaux libres et les désactiver dès qu'ils sont formés. Les additifs capables d'absorber les radiations UV sont dits « absorbeurs UV », ceux qui réagissent avec les radicaux libres sont dits « quenchers à l'état excité » [53].

III.3.2.1. Absorbeurs UV et stabilisants écrans

- **Stabilisants écrans**

Ce sont des pigments qui absorbent rigoureusement les rayons UV et donnent une très bonne protection au polymère. Le noir de carbone est très efficace, il est utilisé pour

stabiliser plusieurs polymères destinés à des applications extérieures. Sa concentration peut aller de 0,05 % jusqu'à 5 % en poids. L'altération touche uniquement la surface, car la pénétration de l'UV est limitée à de faibles épaisseurs. Quelques pigments anti-UV donnent souvent un moins bel aspect et certains pigments photo-sensibilisent le polymère. Le dioxyde de titane (TiO₂) est un additif qui protège le polymère et peut parfois induire une photodégradation [44, 53, 59].

L'application des pigments est très limitée à cause du problème d'incompatibilité qui est souvent rencontré. La taille des particules de pigments et leur degré de dispersion dans le polymère sont importants.

▪ Absorbteurs UV

Puisque l'utilisation des pigments est limitée, l'absorption des UV peut être accomplie par des additifs transparents à la lumière visible et qui n'altèrent pas l'apparence du produit fini. La transmittance doit être, idéalement, 100 % dans le rang du visible et 0 % à des longueurs d'onde de 400 nm au dessus de la limite du visible. Quelques stabilisants conviennent remarquablement à ces conditions. La présence d'absorbteurs UV réduit rapidement l'intensité des radiations UV, donc la dégradation est concentrée sur la surface. Par conséquent, il sera très économique de situer ces additifs à la surface [44, 53].

III.3.2.2. Agents bloquants à l'état excité (Quenchers)

Ces additifs réagissent avec les molécules photo-excitées d'un polymère et les désactivent par dissipation d'énergie en radiation infrarouge. Seuls les composés du nickel ont trouvé une application industrielle [53]. Les groupements carbonyles et les composés aromatiques polynucléaires ont été étudiés vis à vis de ce phénomène car le quenching d'un peroxyde excité ou d'un hydroperoxyde est impossible vu la dissociation rapide et instantanée de la liaison O—O lors d'une absorption UV [60].

Le quenching s'annonce par une molécule excitée du quencher [61] :



Ou bien par formation d'un complexe excité :



III.3.2.3. les amines bloquées stériquement « Hals »

Elles sont connues mondialement sous le nom de Hals (Hindered Amine Light Stabilizers). Elles n'absorbent pas la lumière au-delà de 250 nm, et n'agissent donc pas tant qu'absorbteurs d'U.V. ou agents bloquants [62].

des facteurs physiques. L'effet de la température est, bien sûr, essentiel, mais une influence importante est également exercée par des processus de diffusion, les caractéristiques de la transmission UV du matériel, et par d'éventuelles contraintes.

III.4.1. DEGRADATION A DIFFUSION-CONTROLEE

La vitesse de photooxydation à l'intérieur de la matière plastique est souvent limitée, et ce à cause d'un manque d'oxygène. Cela arrive quand la réaction ayant lieu près de la surface procède si rapidement que l'oxygène est épuisé avant qu'il ne puisse se répandre profondément à l'intérieur. Des taux élevés d'UV favorisent ce phénomène. Si une période d'obscurité suit (la nuit par exemple) la photooxydation cesse et les taux d'oxygène à l'intérieur peuvent partiellement se remettre. Cela n'aura pas lieu dans le vieillissement artificiel si l'irradiation UV est maintenue 24 heures par jour [44].

III.4.2. CARACTERISTIQUES DE TRANSMISSION UV

Un polymère totalement transparent à l'U.V. implique une non interaction, et donc il n'y a pas de photodégradation. Si une photodégradation a lieu, il y aurait une extraction d'énergie et une diminution de l'intensité UV. Quand l'énergie est absorbée, le groupement actif devient excité, ce qui mène à une rupture de chaînes. Parfois, il existe des mécanismes de relaxation qui permettent une dissipation d'énergie sans endommager la macromolécule. D'autres fois l'énergie UV est absorbée par un additif (stabilisant, pigment, ou impureté (résidu de catalyseur par exemple) [44].

III.4.3- EFFET DE LA CONTRAINTE SUR LA VITESSE DE DEGRADATION

La contrainte peut altérer la vitesse de réaction chimique selon l'équation suivante [44].

$$r = A \exp [- (\Delta G - B\sigma) / RT] \quad (\text{III. 34})$$

Où r : la vitesse du processus avec énergie d'activation ΔG

σ : la contrainte

R : la constante des gaz parfaits

T : la température absolue

A et B : constantes

La contrainte peut influencer la vitesse de diffusion de l'oxygène (ou autres réactifs), elle peut aussi influencer la vitesse de recombinaison des radicaux formés par les réactions photochimiques de rupture, les séparant avant que les molécules n'aient la chance de se reliair [44].

III.5. PROCEDURES D'ESSAIS

Des procédures d'essai accélérées sont nécessaires pour vérifier le comportement des polymères au grand air. Ces procédures sont employées pour :

- identifier les matériaux convenants aux applications extérieures,
- déterminer l'efficacité des systèmes de stabilisation,
- fournir des données sur lesquelles les prédictions de durée de vie peuvent être basées.

III.5.1. VIEILLISSEMENT NATUREL

Le vieillissement naturel se passe généralement dans des climats agressifs (avec température et UV élevés). Une nouvelle dégradation accélérée peut être produite par des miroirs concentrant le soleil (sun-concentrating mirrors). Les conditions d'exposition doivent être soigneusement contrôlées. La dose UV doit être mesurée et sa distribution spectrale vérifiée; la température et l'humidité doivent être contrôlées continûment et le modèle d'averse doit être enregistré. Pour certaines applications spécialisées, une procédure modifiée peut être adoptée pour s'approcher le plus des conditions d'usage [44].

III.5.2. VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL

Pour étudier le comportement d'un produit sur une longue durée de vie (des années ou des dizaines d'années), il n'est pas pratique de faire un essai complet, alors il peut être opté pour un essai accéléré. Ceci est réalisé dans un laboratoire en exposant le produit à une température et un rayonnement UV donnés. De même, dans le laboratoire, les conditions peuvent être contrôlées ce qui permet d'identifier les différentes sources de dégradation présentes dans l'environnement.

Cependant l'utilisation de températures supérieures à celles trouvées dans l'environnement naturel ou un rayonnement UV avec des longueurs d'ondes plus basses que celles présentes dans la radiation solaire peut provoquer des réactions chimiques qui n'ont pas lieu dans le vieillissement naturel, infirmant ainsi l'essai [44].

III.6. CARACTERISATION DES POLYMERES VIEILLIS

Il existe des méthodes chimiques, physiques et mécaniques pour la caractérisation des polymères vieillis [44] :

III.6.1. METHODES CHIMIQUE

Elles sont utilisées pour déterminer la nature chimique de la dégradation et elles montrent souvent que le matériau a subi un changement. L'absorption de l'oxygène peut être directement mesurée par des méthodes manométriques, mais elle est le plus souvent

observée par spectroscopie Infrarouge grâce au suivi des signaux des produits d'oxydation (groupements carbonyles et hydroxyles). Avec des procédures appropriées pour la préparation des échantillons, il est possible d'établir un profil de dégradation. Cela a été proposé en plus des techniques plus spécifiques telles que la spectroscopie photoacoustique et la spectroscopie rayons X- photoelectrons (XPS).

La mesure du poids moléculaire est aussi utilisée pour déterminer le niveau de ruptures des chaînes et elle est encore plus efficace si les échantillons employés sont extraits d'épaisseurs choisies.

III.6.2. METHODES PHYSIQUES

Ces méthodes visent la morphologie de l'échantillon. La microscopie optique et/ou la microscopie à balayage d'électrons sont utilisées pour vérifier l'endommagement de la surface. La cristallinité peut également changer et peut être étudiée par diffraction des rayons X et/ou l'analyse enthalpique différentielle à balayage (differential scanning calorimetry ou DSC). Les essais de transparence et la couleur figurent aussi dans cette catégorie.

III.6.3. METHODES MECANIQUES

On peut citer les essais mécaniques tels que l'essai de traction, et la résistance au choc qui sont réalisés selon des méthodes normalisées. Dans l'essai de traction, la force et l'allongement à la rupture sont notés; l'allongement à la rupture est souvent l'élément le plus sensible au vieillissement. Dans l'essai de résistance au choc qui spécifie l'entaille de l'échantillon on doit s'assurer que la surface entaillée correspond à la face exposée et aussi si l'entaille est faite avant ou après exposition. Après l'essai dans lequel l'échantillon se casse, il est conseillé de voir la surface de fracture par microscopie photonique et/ou par DSC et ce pour déterminer le mécanisme de rupture et donc en déduire le rôle du vieillissement dans le changement du comportement.



CHAPITRE. IV

***METHODES DE CARACTERISATION
UTILISEES***

IV- METHODES DE CARACTERISATION UTILISEES

IV.1. ESSAIS PHYSICO-CHIMIQUES

IV.1.1. MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE

La masse volumique ρ est la masse par unité de volume d'une matière à une température donnée T ($^{\circ}\text{C}$). La masse volumique d'un plastique pris dans un état physico-chimique donné est fréquemment utilisée pour suivre les variations de la structure physique de différents lots d'un même plastique, ainsi que pour le calcul de la quantité de matière nécessaire pour obtenir un objet de volume donné.

Suivant l'état physique dans lequel peut se trouver un même plastique (état compact, poudre ou granulé, structure alvéolaire), sa masse volumique peut varier de façon considérable, il est donc nécessaire de distinguer entre :

- la masse volumique réelle ρ : masse volumique de la matière à l'état compact.
- la masse volumique apparente ρ_0 : masse volumique de la matière sous forme de granulé ou de poudre [65].

IV.1.2. MESURE DE L'INDICE DE FLUIDITE A CHAUD

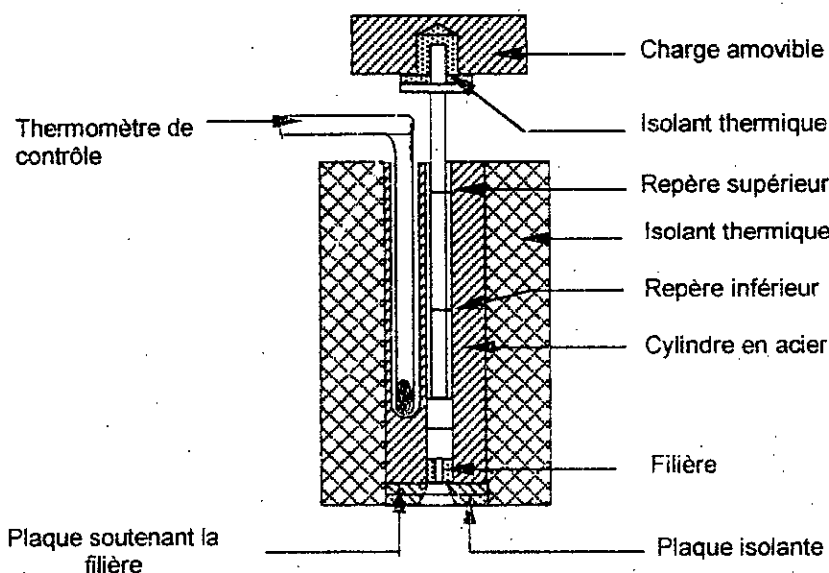


Figure IV. 1. Appareil pour la détermination de l'indice de fluidité à chaud [66]

La fluidité régit l'aptitude de la résine à couler dans le moule dans des conditions bien définies de température et de pression. Dans le cas des thermoplastiques la fluidité augmente très vite quand la température s'élève, et pour une température donnée elle ne

varie plus quelle que soit la durée d'application. Les thermoplastiques peuvent, donc, subir des cycles successifs de chauffage et de refroidissement sans altérer leurs propriétés.

Dans le cas du polyéthylène, on mesure l'indice de fluidité à l'aide d'un plastomètre à extrusion de caractéristiques bien définies (figure IV. 1). L'indice de fluidité est la masse du produit qui s'écoule en 10 mn à 190°C à travers ce plastomètre [67].

IV.1.3. ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFÉRENTIELLE A BALAYAGE :

L'analyse enthalpique différentielle à balayage ou differential scanning calorimetry (DSC) est la technique la plus courante pour la caractérisation des polymères [68]. Dans cet appareil, le flux de chaleur (puissance thermique) de l'échantillon est mesuré en fonction du temps ou de la température de cet ensemble programmé, dans une atmosphère contrôlée.

En pratique, on mesure la différence de flux de chaleur entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset référence [69]. On maintient à la même température l'échantillon et la référence et on mesure la vitesse du flux de chaleur nécessaire pour maintenir cette température constante. Ceci est réalisé en plaçant séparément des éléments de chauffage dans les compartiments réservés à l'échantillon et la référence (figure IV. 2). Donc on mesure :

$$\frac{d(\Delta H)}{dt} = \frac{dq_{ec}}{dt} - \frac{dq_{re}}{dt} \quad (\text{IV. 1})$$

q_{ec} et q_{re} représentent respectivement l'énergie transférée de l'échantillon et du témoin vers l'enceinte [70 - 72] .

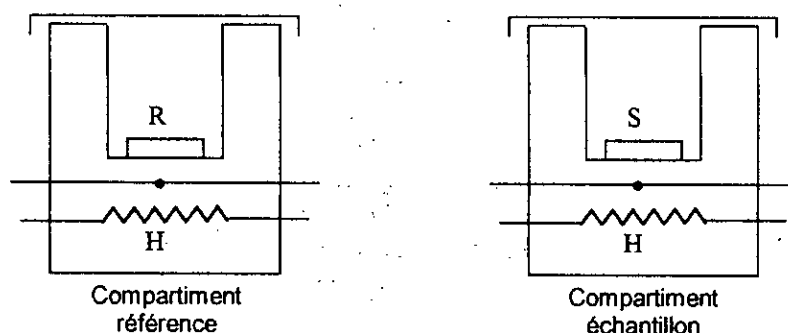


Figure IV. 2. Représentation schématique de l'analyse thermique différentielle [70].

Pour les applications classiques de cette technique, on peut citer [68] :

- La détermination de la température de transition vitreuse ;
- Les mesures de taux de cristallinité ;

- La détermination de la température de fusion ;
- Les mesures de taux de polymérisation ;
- Le suivi de la dégradation des polymères.

Bien que le DSC soit rapide et nécessite peu de produit, elle demande beaucoup de soins lors de la préparation et de la mise en place des échantillons [69].

Sur un thermogramme (DSC), on distingue deux types de phénomènes :

- 1- Les phénomènes endothermiques : fusion, transition vitreuse, évaporation,...
- 2- Les phénomènes exothermiques : cristallisation, décomposition, oxydation, polymérisation,...

Conventionnellement, on oriente les pics endothermique vers le bas du thermogramme, et les pics exothermiques vers le haut (figure IV. 3).

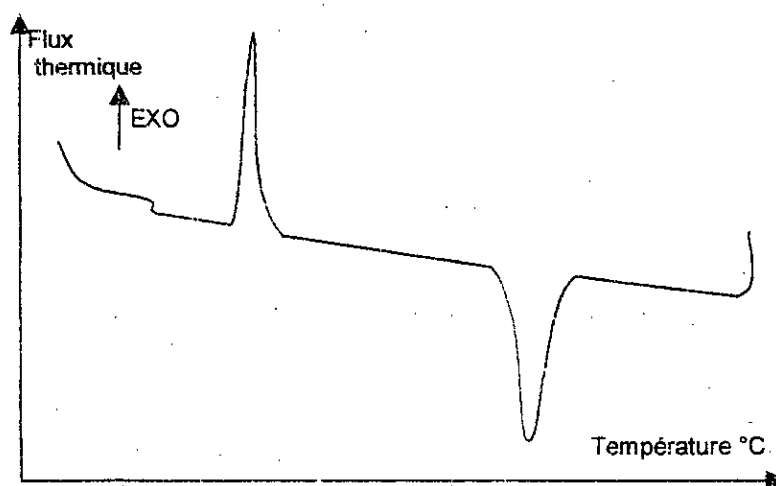


Figure IV. 3. Présentation des pics endothermique et exothermique.

IV.1.4. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER :

Les radiations infrarouges se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région visible et celle des micro-ondes. La région limitée entre 4000 et 400 cm^{-1} est la plus utile du point de vue pratique [73]. Il s'agit de l'infrarouge moyen correspondant à des énergies de transition entre niveaux vibrationnels. On distingue les vibrations de valence ou d'élongation (stretching), des vibrations de déformation (bending) [74].

L'analyse infrarouge permet l'identification des composés organiques, l'analyse fonctionnelle (groupements fonctionnels) et l'analyse quantitative (loi de Beer-Lambert) [74]. Elle permet aussi l'identification des groupements chimiques trouvés dans un polymère ou ceux induits par la dégradation, en plus de détecter les changements structuraux et conformations (taux de cristallinité, ramifications), la compatibilité mutuelle de différents polymères en cas de couplage, la transformation chimique et la dégradation des polymères ainsi que l'étude des propriétés de surface (orientation des molécules) [75, 76].

La méthode IRTF possède plusieurs avantages :

- 1- comme on n'utilise pas de monochromateur, la gamme complète de radiations passe à travers l'échantillon simultanément, d'où un gain de temps appréciable.
- 2- Les instrument IRTF possèdent un très grand pouvoir de résolution ($\leq 0.001 \text{ cm}^{-1}$).
- 3- Les données subissent une conversion analogique-numérique, les résultats sont faciles à traiter [73, 77].

Un schéma d'un spectrophotomètre IRTF est représenté dans la figure VI. 4.

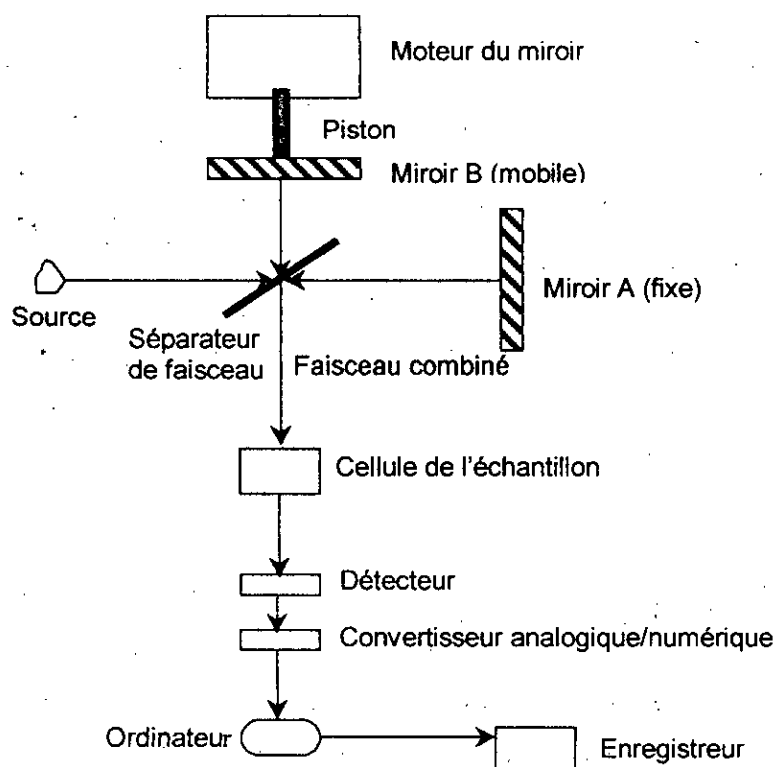


Figure IV.4. Schéma d'un spectrophotomètre IRTF [73]

L'absorption de la radiation infrarouge suit la loi de Beer-Lambert qui donne la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la distance parcourue dans un milieu transparent, donc on définit l'absorbance par la loi ci-dessus comme suit [78] :

$$A = \log (I_0 / I_t) = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

I_0 : intensité du rayonnement incident.

I_t : intensité du rayonnement transmis.

ε : coefficient d'extinction molaire (l/cm. mol).

C : concentration de l'espèce absorbante (mol/l).

l : épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau (cm).

IV.1.5. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE :

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 200 à 400 nm (proche UV) alors que le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm [79].

L'importance dans la spectroscopie UV est que plusieurs matériaux absorbent les radiations dans la région de l'UV autant que dans la région du visible, ce qui permet au spectrophotomètre de mesurer les concentrations locales des espèces contenues dans l'échantillon. La majorité des polymères sont transparents dans l'UV ce qui permet d'observer les espèces minimes comme les impuretés et les additifs [80].

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue [81]. Un schéma descriptif d'un spectrophotomètre UV est représenté dans la figure VI .5.

La lumière arrivant à un échantillon peut être transmise, réfléchi, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert utilisée en IR permet de calculer la quantité de lumière transmise à travers une épaisseur donnée [77, 82].

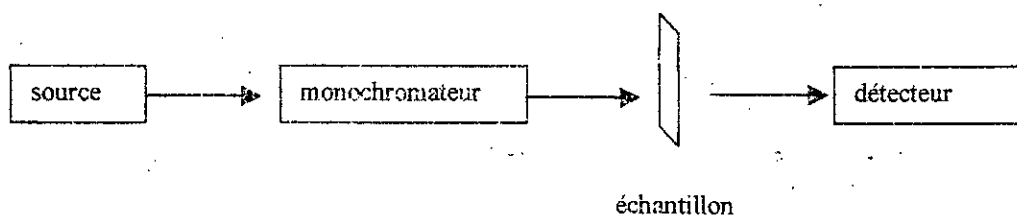


Figure IV .5. Schéma d'un spectrophotomètre UV de type séquentiel à optique normale [77].

IV.2. ESSAIS MECANQUES

Les essais mécaniques des matières plastiques sont proches de ceux des métaux bien que ces deux matériaux se comportent différemment.

IV.2.1. ESSAI DE TRACTION

L'essai de traction s'effectue sur des éprouvettes en forme d'haltères (figure VI. 6) dont les têtes sont fixées entre les mors d'un dynamomètre. L'éprouvette est soumise à des efforts de traction croissants jusqu'à la rupture. L'éprouvette utilisée peut être soit moulée (par injection ou par compression), soit découpée au moyen d'un emporte-pièce sous forme d'haltère avec des dimensions variées normalisées [83].

L'enregistrement de la force de traction et de l'allongement correspondant appelé courbe de traction (figure VI. 7) fournit un tracé caractéristique selon que le plastique est un réseau tridimensionnel (thermodurcissable) ou non (thermoplastique) [65].

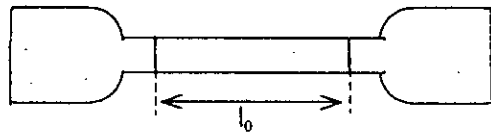


Figure IV. 6. Eprouvette haltère pour essai de traction [65].

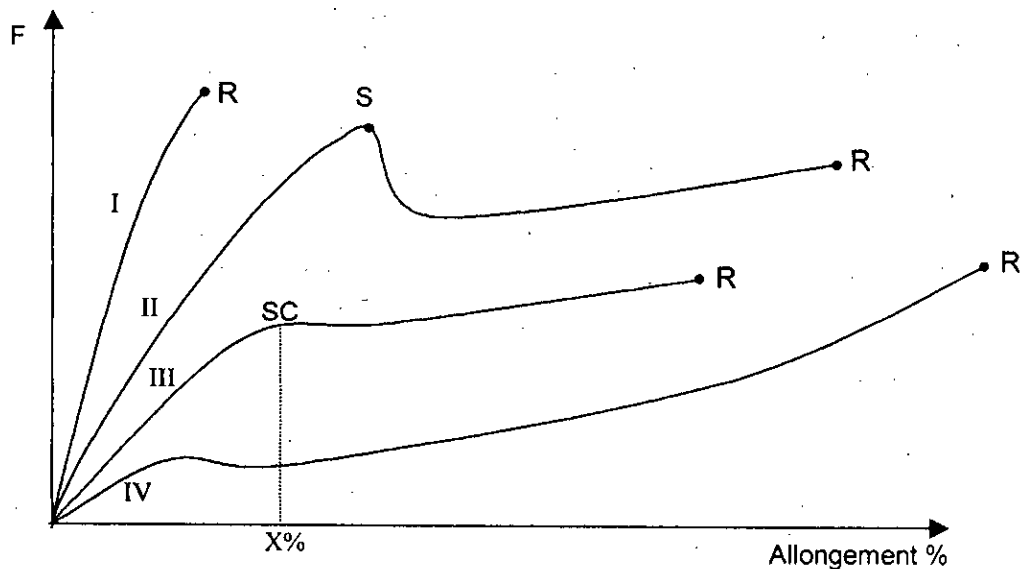


Figure IV. 7. Courbes de traction types des matières plastiques [84].

R : rupture.

S : seuil d'écoulement.

SC : seuil conventionnel pour la déformation.

I : matériau fragile.

II, III : matériaux plastiques.

IV : matériaux caoutchoutiques

La valeur de l'effort au point R permet de calculer la charge de rupture. C'est l'effort maximum rapporté à la section initiale de l'éprouvette [80].

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (\text{IV. 2})$$

σ : contrainte à la rupture [MPa].

F : force de traction à la rupture [N].

S_0 : la section transversale initiale de l'éprouvette [m²].

L'allongement à la rupture est défini comme étant :

$$\varepsilon (\%) = \Delta l / l_0 \times 100. \quad (\text{IV. 3})$$

$$\text{Avec } \Delta l = l - l_0 \quad (\text{IV. 4})$$

l = longueur finale de la partie calibrée de l'éprouvette.

l_0 = longueur initiale de la partie calibrée de l'éprouvette.

- la contrainte au seuil de l'écoulement est égale à la charge au seuil de l'écoulement (ou contrainte à la charge maximale) divisée par la section droite minimale initiale de l'éprouvette [83].
- l'allongement au seuil de l'écoulement est égal à l'allongement au seuil de l'écoulement divisé par la distance initiale entre les repères, le quotient est multiplié par 100 [83].

L'élasticité est caractérisée par la réversibilité de la déformation selon le sens dans lequel évolue la contrainte.

Le module d'élasticité E ou module d'Young est le rapport de variation de l'effort à la variation relative de la déformation élastique qu'il produit [66] :

$$E = \frac{F/S}{(l - l_0) / l_0} \quad (\text{IV. 5})$$

Où, N : l'effort appliqué (N)

S : section en m²

E, module d'élasticité en MPa.

l_0 : longueur initiale en m.

l : longueur après application de la charge N.

IV.2.2. DURETE

La dureté ou rigidité superficielle est une grandeur qui permet d'apprécier la déformabilité de la surface lorsqu'elle est sollicitée par un poinçon ou pénétrateur de géométrie bien définie. Il existe trois méthodes principales pour la mesure de la dureté :

IV.2.2. 1. Dureté Brinell

Une bille de 5 mm de diamètre est appliquée sous une charge de 50 kgf. Le diamètre de l'empreinte est mesuré, au micromètre, après dix secondes, puis après soixante secondes d'application. La dureté de Brinell est donnée par la formule : $H_B = F / S$ (IV. 6)

F : la charge exprimée en kilogrammes

S : la surface de l'empreinte carrée, calotte d'une sphère dont le micromètre donne le diamètre.

IV.2.2. 2. Dureté Rockwell

Les degrés de Rockwell sont une unité arbitraire correspondant à la différence d'enfoncement en un temps donné d'un cône de 90° au sommet, d'abord sous une charge relativement faible, puis sous une charge maximum.

IV.2.2. 3. Dureté Shore

Elle se mesure à l'aide d'un appareil simple, peu encombrant, utilisable en atelier. Une pointe de diamètre défini est pressée par un ressort sur la surface. La pénétration amplifiée par un système de levier est mesurée par le déplacement d'une aiguille qui la traduit en degré Shore. Le chiffre lu est d'autant plus élevé que la matière est plus dure [67].

Deux gammes de dureté Shore existent suivant la forme du pénétrateur, on définit [85] :

- la dureté Shore A : pour les produits souples.
- la dureté Shore D : pour les produits rigides.

Un duromètre du type D est schématisé dans la figure IV.8.

Les dimensions des éprouvettes à analyser doivent être telles qu'elles permettent d'effectuer des mesurages à au moins 12 mm de chaque bord. La surface de l'éprouvette doit être plane sur une surface suffisante pour permettre au pied presseur de prendre appui sur l'éprouvette [85].

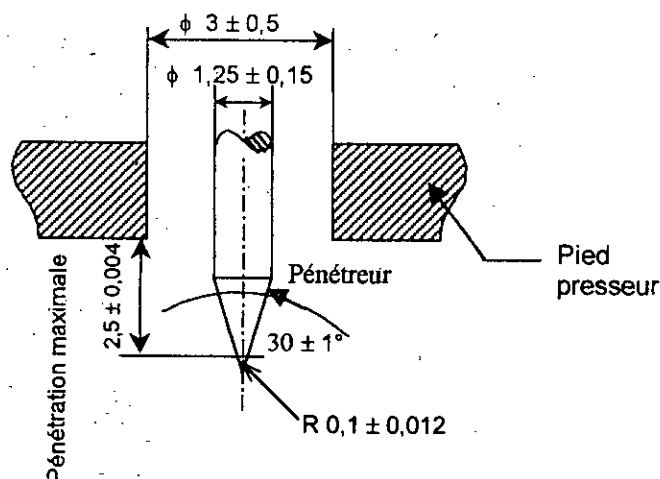


Figure IV.8. Pénétrateur pour le duromètre du type D [85]

CHAPITRE. V

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE





V. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

V.1. PRESENTATION DE L'UNITE DE RECYCLAGE TP1/R DE ROUBA

L'unité de recyclage de Rouiba est une des unités de l'Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs (ENPC). Elle s'étend sur une superficie de 10000 m² et a été mise en service en 1990. Elle comprend deux unités, l'une pour la transformation des plastiques, l'autre pour celle des caoutchoucs. Elle produit divers objets (casiers à bouteilles, caisses de manutention, films agricoles...).

Dans la transformation des plastiques, il y a une ligne de production de films agricoles pour serres et ensilage. Il y a aussi une ligne de recyclage des déchets plastiques.

Le mode de recyclage adopté par l'unité est le recyclage mécanique (ou recyclage matière) de déchets de PEBD de différentes provenances :

- Déchets de films agricoles stabilisés et non stabilisés (représentent 90% de la production du régénéré).
- Déchets de pochettes de lait.
- Chutes et carottes de production qui représentent une quantité infime des régénérés et parfois inexistante.

La collecte, le tri et le compactage des déchets se font par des personnes spécialisées qui les revendent (au kilogramme) à cette unité. Un second tri est effectué au niveau de l'unité dans le but de faire une séparation des déchets par famille et par couleur aussi. Ainsi, on sépare les déchets de films agricoles stabilisés (au noir de carbone) de ceux non stabilisés (transparents) et on met à part les pochettes de lait ainsi que la sacherie diverse.

Sur la ligne de recyclage, les déchets sales passent d'abord par une étape de déchiquetage. Cette étape est suivie par un pré-lavage, ensuite un broyage. Finalement, les déchets broyés subissent un lavage puis séchage.

Le lavage s'effectue sans utilisation de détergents, car la ligne de recyclage n'est pas conçue pour cette utilisation. La durée de lavage est de 20 minutes. Elle se fait de manière automatique. L'eau de lavage est épurée localement dans la station d'épuration de l'unité avec un rendement de 80%.

Bien que la capacité de production de cette unité de recyclage est de 5 tonnes par jour (1990), aujourd'hui elle ne produit que deux tonnes/jour. Cette baisse de production est due à

l'usure du matériel et au manque de pièces de rechanges. L'unité accuse un déficit de production puisque la demande est considérablement supérieure à l'offre.

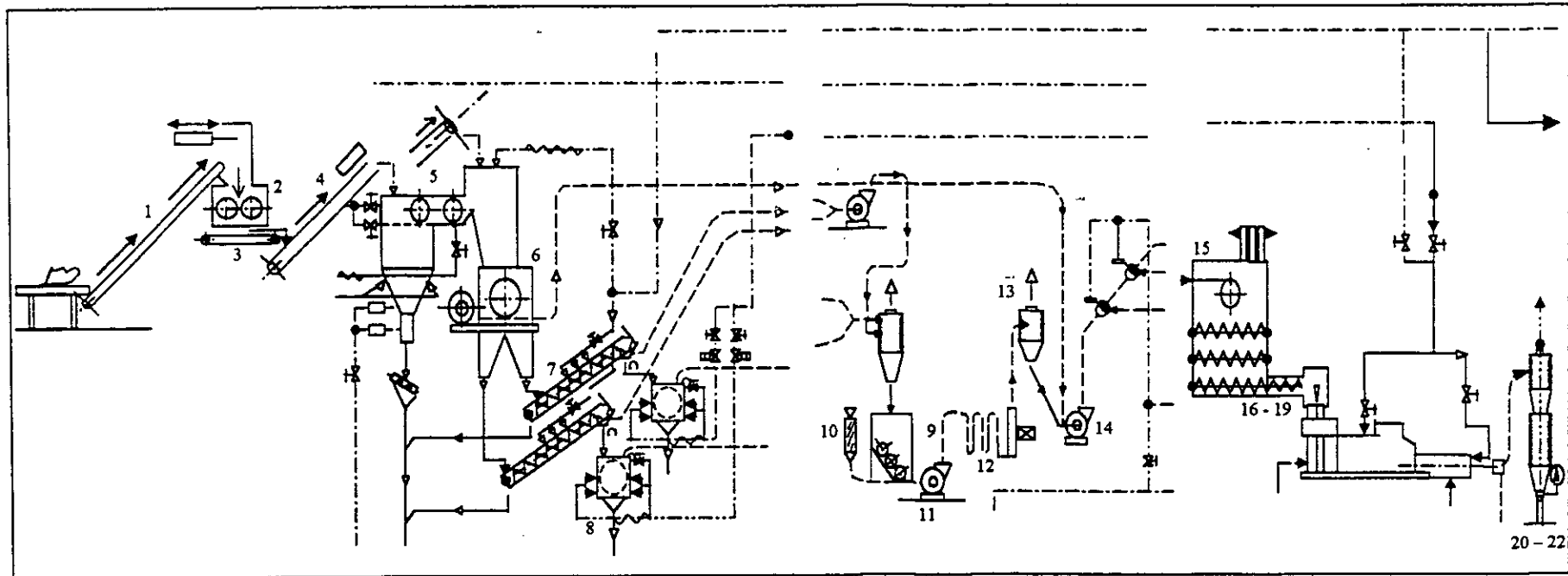
Le prix du PEBD régénéré représente 50% de celui du PEBD vierge. Il est souvent mélangé avec le PEBD vierge jusqu'à un taux de 50%, selon l'application du produit fini.

V.2. DESCRIPTION GLOBALE DE LA LIGNE DE REGENERATION :

La ligne de recyclage de l'unité de Rouiba comprend les éléments suivants qui sont schématisés sur la figure V.1 :

1. Table de réception : cet élément, qui est le premier de la chaîne de recyclage, sert à recevoir les déchets du PEBD en forme de ballot pour faciliter la manipulation et l'alimentation.
2. Tapis roulant incliné : il sert à transporter les ballots qui alimentent le déchiqueteur.
3. Déchiqueteur : possède une capacité de déchiquetage de 1000 kg/h. Deux cylindres rotatifs découpent la matière et la préparent au lavage.
4. Tapis roulant d'évacuation : son rôle est d'évacuer la matière déchiquetée vers le deuxième tapis roulant incliné.
5. Deuxième tapis roulant incliné : il sert à transporter la matière vers la station de lavage. Il est équipé d'un détecteur de métaux qui a pour fonction de détecter les pièces métalliques qui peuvent causer des dommages au matériel.
6. Station de lavage : elle est constituée d'un bac de lavage qui contient de l'eau. De l'air comprimé est soufflé à travers des vannes se trouvant en bas du bac de lavage dans le but de créer des turbulences et d'assurer ainsi un meilleur lavage du matériau. La station de lavage est constituée aussi de deux cylindres rotatifs dotés d'ailettes (ambes). Ils ont la fonction d'évacuer les matériaux flottants et de les amener dans le broyeur.
7. Broyeur : il assure un broyage humide du matériau de telle sorte qu'on obtienne un meilleur calibrage.
8. Laveur par friction : il sert à conduire le matériau broyé qui tombe du broyeur et alimente avec le sécheur
9. Sécheur : il est constitué d'une turbine rotative et d'une grille. Ce système assure un séchage mécanique du matériau.

10. Silo tampon de dosage : il est équipé de deux tiges rotatives. Il sert à éviter le compactage du matériau.
11. Réchauffeur d'air : un réchauffeur d'air électrique chauffe l'air jusqu'à une température de 80°C. L'air chaud est aspiré à l'aide d'un ventilateur qui a aussi la fonction d'évacuer le matériau vers le cyclone.
12. Le cyclone : il sert à donner plus de temps au séchage du matériau.
13. Silos à paillettes : ils servent à accumuler et emmagasiner le matériau traité sous forme de paillettes. En bas de chaque silo, il y a deux transporteurs rotatifs à vis qui servent à alimenter, en matériau, l'extrudeuse.
14. Extrudeuses : les deux extrudeuses de cette ligne de recyclage ont, un système d'alimentation spécial. C'est un broyeur constitué d'un cylindre. En bas de ce cylindre, on trouve un disque rotatif équipé de couteaux. Quand le disque tourne, il coupe le matériau en forme de paillettes et le contraint à avancer horizontalement vers l'entrée du système de refroidissement. L'extrudeuse est aussi équipée d'un moule de granulation.
15. Système de refroidissement : ce système sert à refroidir les granulés provenant de l'extrudeuse. le refroidissement se fait par circulation d'eau.
16. Système de sachage : il est constitué d'une nervure qui sert à transférer les granulés refroidis des tuyaux vers un silo. Des sacs en plastique sont placés manuellement et remplis avec les granulés. Quand les sacs atteignent un poids de 25 kg, le remplissage s'arrête automatiquement et les sacs sont relevés, scellés et mis en dépôt.



POSTES	DESIGNATION	POSTES	DESIGNATION	POSTES	DESIGNATION	POSTES	DESIGNATION
1	Tapis convoyeur	6	Broyeur	11	Ventilateur de transport	16-19	Extrudeuse
2	Déchetueur	7	Laveur par friction	12	Ligne de séchage thermique		
3	Tapis convoyeur	8	Sécheur	13	Cyclone		
4	Tapis convoyeur	9	Silo-tampon de dosage	14	Ventilateur de transport	20-22	Dispositif d'ensachage
5	Bac de lavage	10	Réchauffeur d'air	15	Silo à paillettes		

Figure V.1. Schéma global de l'unité de recyclage TP1/R de Rouiba

V.3. MATERIAUX UTILISES :

Les différents matériaux utilisés sont regroupés dans les deux tableaux suivants :

- Le tableau V.1. regroupe différents polyéthylènes basse densité régénérés au niveau de l'unité TP1/R de l'ENPC de Rouiba, la provenance des déchets ayant servi à leur obtention et leur état ainsi que l'aspect final des régénérés obtenus. Les pochettes de lait contiennent un durcisseur qui permet d'améliorer leur résistance au déchirement.
 - Le tableau V.2. regroupe les autres matériaux utilisés pour le couplage et la valorisation.
- Tableau V.1. Polyéthylènes régénérés.

Désignation des régénérés utilisés	Provenance	Etat des déchets	Aspect final
R1	Déchets multiples de sacherie et de films agricoles non stabilisés	Salé	Granulés miels
R2	Déchets de pochettes de lait	Salé	Granulés gris
R3	Déchets de films agricoles stabilisés au noir de carbone utilisés pour l'ensilage	Salé	Granulés noirs

- Tableau V.2. Autres matériaux (ou produits) utilisés.

Produit	Nature	Formule chimique	Nom commercial	Fournisseur	Aspect
Caoutchouc synthétique	Ethylène-propylène diène monomère	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2)_n \end{array}$	NORDEL IP 4640	UMAC-MIDWEST (USA)	Masse transparente
Agent vulcanisant	di-tertio-butyle peroxyde	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OO}-\text{C} \quad \text{C} \quad \text{C}-\text{OO}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Luperox F40MGEVT	ATOFINA (France)	Granulés de couleur orange
Lubrifiant interne	acide stéarique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	Loxiol G20	HENKEL (Allemagne)	Poudre blanche
PEBD vierge	Polyéthylène basse densité	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	B24/2	ENIP Skikda (Algérie)	Granulés transparents

V.4. PROTOCOLE EXPERIMENTAL :

Le travail expérimental a compris quatre étapes essentielles qui se résument en :

V.4.1. CARACTERISATION PRELIMINAIRE DES REGENERES BRUTS

Les PEBD régénérés et le PEBD vierge, à titre de comparaison, ont été d'abord caractérisés en termes de :

- Propriétés physico-chimiques : masse volumique, indice de fluidité à chaud, température de fusion par analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC), , absorption de l'eau, spectroscopie IRTF, spectroscopie UV-visible.

- Propriétés mécaniques : propriétés en traction, dureté Shore D, vieillissement thermo-oxydant.

V.4.2. OPTIMISATION DU TAUX DE PEROXYDE

L'EPDM est un caoutchouc, il nécessite donc une vulcanisation. Pour cela, une optimisation du taux de peroxyde adéquat, pour le mélange PEBD/EPDM, est requise pour avoir de meilleures propriétés mécaniques. Cinq concentrations de peroxyde (0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 et 3 % en poids de mélange) ont été utilisées pour deux gammes de mélange PEBD/EPDM (respectivement 98/2 et 90/10 % en poids). L'opération a été appliquée sur les trois régénérés considérés.

1. Le malaxage des différents produits (PEBD, EPDM, peroxyde et acide stéarique) a été effectué dans un mélangeur à deux cylindres du type A80 LESCUYER (France) au niveau du laboratoire de contrôle technique de l'Entreprise Nationale des Industries des Câbles (CABEL) de Gué de Constantine. On mélange d'abord le PEBD, l'EPDM et l'acide stéarique pendant 10 mn à une température de 110°C, puis on rajoute le peroxyde et on mélange pendant 5 mn à la même température.
2. De petites quantités des mélanges ainsi obtenus ont été traitées dans un rhéomètre à disque oscillant de marque MONSANTO type ODR100 selon la norme ISO 3417 (F) (1991) [86] au niveau du laboratoire de la Société d'Applications d'Elastomères (SAEL) située à Oued Smar, et ce pour déterminer la température et le temps de vulcanisation et aussi le couple nécessaire pour l'écoulement du mélange (indication sur rigidité).
3. Les mélanges ont été ensuite vulcanisés dans une presse de table de marque FONTIJNE (Hollande) sous une température de 170°C et une pression de 10 kN pendant 7 mn. Dans les plaquettes obtenues des éprouvettes haltères ont été découpées à l'aide d'un emporte-pièce pour subir l'essai de traction. Selon les résultats de ce dernier, la concentration du peroxyde était optimisée.
4. La concentration optimale de peroxyde trouvée est appropriée pour les mélanges dont l'EPDM varie entre 2 et 10% en poids. L'essai mécanique de traction et le rhéomètre ont servi à réaliser cette optimisation.

V.4.3. COUPLAGE PEBD/EPDM

Une fois la concentration optimale du peroxyde déterminée, le pourcentage de l'EPDM a été varié comme suit : 2, 4, 6, 8 et 10 % (intervalle d'optimisation) et ce avec les trois types de PEBD régénérés R1, R2 et R3. Un autre pourcentage en dehors de l'intervalle d'optimisation qui est 15% a été rajouté à titre de comparaison. Le malaxage a été effectué comme décrit dans le paragraphe ci-dessus.

V.4.4. CARACTERISATION DES MELANGES PEBD/EPDM

Les mélanges obtenus ont subi une caractérisation physique (masse volumique, absorption de l'eau et résistance à l'eau) ainsi qu'une caractérisation mécanique (essai de traction et dureté shore D).

V.5. METHODES D'ANALYSE ET APPAREILS UTILISES

V.5.1. MASSE VOLUMIQUE :

La méthode de détermination utilisée est basée sur le principe d'Archimède utilisant une poussée hydrostatique dans un liquide de masse volumique connue à la température de mesure. L'éprouvette est pesée seule dans l'air. Le porte éprouvette immergé dans le liquide d'immersion est pesé seul, puis avec l'éprouvette.

La masse volumique ρ du plastique à la température d'essai pour les plastiques de densités inférieures à celle du liquide d'immersion est calculée au moyen de la formule :

$$\rho = \frac{m_E \rho_L}{m_E - (m_F - m_P)} \quad (V. 1)$$

ρ_L : la masse volumique du liquide d'immersion à la température d'essai (kg/m^3).

m_E : la masse de l'éprouvette dans l'air (g).

m_P : la masse du porte éprouvette dans le liquide d'immersion (g).

m_F : la masse de l'ensemble porte éprouvette et éprouvette dans le liquide d'immersion (g).

L'analyse a été faite selon la norme ISO /R 1183- 1970 (F) « méthode A » [87], au niveau du laboratoire de chimie de l'unité TP1/G d'El Mohammadia, à l'aide d'une balance graduée de marque LHOMARGY (France) permettant de faire les deux pesées, dans l'air et dans l'eau d'une façon successive.

Les échantillons à analyser peuvent être des plaques, feuilles minces, tubes , objets moules... Ils doivent être d'une taille convenable pour rester durant l'immersion, à une distance suffisante de la paroi du bûcher (entre 1 et 5 g environ). Dans cette étude les échantillons utilisés sont des rectangles pesant de 3 à 4 g. Pour chaque mesure, l'essai a été effectué sur cinq échantillons. La masse volumique est la moyenne des valeurs obtenus avec les cinq échantillons.

V.5.2. INDICE DE FLUIDITE A CHAUD :

On mesure la fluidité du polyéthylène à l'aide d'un plastomètre à extrusion et on détermine la quantité du produit qui s'écoule en 10 mn à 190°C. La moyenne des poids trouvés

est par définition l'indice de fluidité à chaud (IF) ou Melt Flow Index (MFI) dans la terminologie anglo-saxonne.

$$IF(T,M) = (S \times m) / t \quad (V. 2)$$

L'essai a été effectué selon la norme ISO 1133-1981 (F) [67], dans le laboratoire des polymères du CRD de Dar El Beida, à l'aide d'un plastomètre de marque ZWICK type 4105.01/03 (Allemagne).

Les conditions opératoires sont :

- La température de l'essai, $T = 190^{\circ}\text{C}$;
- La charge nominale, $M = 2,16 \text{ kg}$ (PEBD vierge, R2 et R3) et $M = 5 \text{ kg}$ (R1) ;
- Le temps de référence, $S = 600 \text{ sec}$ (10 mn) ;
- m : la masse moyenne des extrudats obtenus, en grammes ;
- t : est l'intervalle de temps les deux coupes d'un extrudat, en secondes.

t et m sont à calculer quant à M , elle est choisie selon la norme, et ce en fonction de la difficulté d'écoulement. Pour le polyéthylène dans les conditions $T = 190^{\circ}\text{C}$ et $S = 600 \text{ sec}$, on peut prendre $M = 2,16 \text{ kg}$; $M = 5 \text{ kg}$ ou $M = 21 \text{ kg}$.

Le nombre d'extrudats doit être au minimum trois ; dans cette étude cinq extrudats ont été considérés et l'indice de fluidité représente la moyenne des cinq extrudats obtenus.

V.5.3. ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE :

L'analyse a été faite directement sur les granulés bruts de PEBD régénérés au niveau du laboratoire des polymères du CRD de Dar El Beida à l'aide d'un appareil de marque DuPont TA instruments type 910 Differential Scanning Calorimeter. Les thermogrammes ont été enregistrés de 0 à 300°C avec une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

V.5.4. ABSORPTION DE L'EAU :

Sous l'action de l'eau le plastique peut être le siège de deux phénomènes plus ou moins simultanés :

- une absorption d'eau qui peut être parfois accompagnée de gonflement,
- une extraction de ses constituants solubles dans l'eau.

L'essai a été effectué selon la norme ISO 62-1980 [88], au niveau du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique dans un bain thermostaté de marque MEMMERT.

- Principe :

Sécher trois éprouvettes durant $24 \pm 1 \text{ h}$ dans l'étuve réglée à $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$, laisser refroidir jusqu'à la température ambiante dans le dessiccateur et peser chaque éprouvette (m_1). Placer ensuite les éprouvettes dans un récipient contenant de l'eau distillée maintenue à $23 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

L'eau d'immersion doit couvrir toutes les éprouvettes. Puisque le PEBD flotte à la surface, les éprouvettes ont été fixées par un fil galvanisé de telle façon qu'elles restent immergées.

Après une immersion de 24 ± 1 h, retirer les éprouvettes de l'eau et enlever toute l'eau superficielle qui les recouvre à l'aide d'un linge propre et sec ou à l'aide d'un papier filtre. Peser à nouveau chaque éprouvette dans la minute qui suit leur retrait de l'eau (m^2). Une balance de marque SARTORIUS et de précision 0,0001 g a été utilisée.

V.5.5. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE :

Les échantillons analysés sont des films de faible épaisseur obtenus par dissolution à chaud du PEBD purifié dans le p-xylène avec agitation. Ce mélange est versé, puis étalé dans un verre de montre qui est par la suite séché dans une étuve à 40°C pendant 24 heures pour enlever toute trace de solvant. Après séchage, le film est extrait délicatement du verre de montre.

L'analyse a compris ainsi les PEBDs purifiés. Ils sont obtenus par dissolution à chaud des PEBDs bruts dans le p-xylène puis une précipitation par le méthanol ensuite filtration et séchage.

L'analyse spectroscopique UV-visible a été effectuée au niveau du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque SHIMADZU type UV mini1240.

V.5.6. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER :

Les échantillons analysés sont les films obtenus comme décrit en V.5. 5.

L'analyse spectroscopique a été effectuée au niveau du laboratoire de l'Institut Algérien du Pétrole (IAP) à l'aide d'un spectrophotomètre Infrarouge à Transformée de Fourier de marque PERKIN-ELMER PARAGON 1000PC avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de balayage égal à 10.

V.5.7. PROPRIETES EN TRACTION :

L'essai a été effectué selon la norme ISO /R 527-1966 [79], dans le laboratoire de contrôle de qualité de la société CABEL à Gué de Constantine à l'aide d'un extensomètre de marque ADAMEL-LHOMARGY (France) à force nominale de 500 daN.

Les éprouvettes utilisées sont des éprouvettes haltères de type 5 A [84] obtenues à l'aide d'un emporte pièce. La vitesse de traction utilisée est 250 mm/mn avec cinq éprouvettes pour chaque essai.

V.5.8. DURETE SHORE D :

Dans notre cas, un duromètre du type D qui est utilisé pour les thermoplastiques a été employé.

L'essai a été effectué selon la norme ISO 868-1978 (F) [85], dans le laboratoire de contrôle de qualité de la société CABEL à Gué de Constantine à l'aide d'un duromètre de marque BAREISS (Allemagne). L'essai a été effectué sur une éprouvette de forme carrée de 30 mm de côté. Cinq lectures sont faites en cinq points différents sur la même éprouvette.

V.5.9. VIEILLISSEMENT THERMO-OXYDANT :

L'essai a été effectué selon la norme ISO 188 - 1976 [89], dans le laboratoire des sciences et techniques de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique dans une étuve à circulation d'air de marque MEMMERT.

Des éprouvettes haltères suspendues dans des fils métalliques galvanisés ont été mises dans une étuve à circulation d'air réglée à 100°C pendant 14 jours. Des prélèvements ont été effectués chaque jour durant les cinq premiers jours, puis après tous les deux jours.

Les éprouvettes prélevées ont subi ensuite une caractérisation mécanique (dureté Shore D et essai de traction).

V.5.10. RESISTANCE A L'EAU :

L'essai a été effectué selon la norme ISO 1817-1975 [90], au niveau du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique dans un bain thermostaté de marque MEMMERT.

Il consiste à immerger 5 éprouvettes de traction de chaque mélange PEBD/EPDM à la température de 70°C dans l'eau distillée pendant une durée de 7 jours. Les éprouvettes retirées de l'eau ont été soumises à l'essai de traction et à la détermination de la dureté Shore D.



CHAPITRE. VI

***RESULTATS
ET INTERPRETATIONS***

VI- RESULTATS ET INTERPRETATIONS

VI.1- CARACTERISATION DES REGENERES BRUTS

VI.1.1. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE

Les trois PEBD régénérés ont subi une caractérisation physico-chimique en termes de : masse volumique, indice de fluidité, température de fusion, absorption de l'eau et analyses spectroscopiques U.V-visible et IRTF.

Le tableau VI.1. regroupe les résultats de la caractérisation physique effectuée.

- **Tableau VI.1. Caractéristiques physiques du PEBD vierge et des régénérés.**

	Masse volumique (g/cm ³)	Indice de Fluidité (g)	Tf (°C)	Absorption d'eau à 23°C [%]
PEBD vierge	0,924	1,06 (M = 2,16 kg)	110-115	0,0210
R1	0,927	0,51 (M = 5 kg)	125,70	0,0483
R2	0,922	0,54 (M = 2,16 kg)	122,60	0,0482
R3	0,930	0,70 (M = 2,16 kg)	120,34	0,0534

Les masses volumiques des PEBD régénérés et celle du PEBD vierge sont pratiquement identiques, et comparables à celles de la littérature [2, 24, 28, 91].

L'indice de fluidité varie dans le même sens que la fluidité et en sens inverse de la viscosité. Une valeur élevée de IF signifie une faible viscosité à l'état fondu et une faible masse moléculaire [27]. D'après les résultats du tableau VI.1 le régénéré R1 possède la masse moléculaire la plus élevée, il est suivi par le régénéré R2 et ensuite par le régénéré R3. Ainsi on peut dire que le régénéré R1 est le plus réticulé car il provient des déchets de films agricoles non stabilisés dont le niveau de dégradation photo- et thermo-oxydante est élevé. La réticulation augmente par la suite le poids moléculaire et donc diminue la fluidité [22]. En revanche, le régénéré R3 possède l'indice de fluidité le plus élevé parmi les PEBD régénérés, d'où la facilité de son écoulement. Ceci est probablement dû au fait qu'il provient de déchets de films agricoles stabilisés qui ont subi des réactions de rupture de chaînes lors de leur utilisation [22, 50].

L'absorption d'eau (présentée en %), bien que très faible pour les trois régénérés, est relativement plus élevée pour le régénéré R3 par rapport aux régénérés R1 et R2 qui ont présenté le même ordre de grandeur. Ceci est en accord avec les résultats de l'indice de fluidité vu que le R3 possède un volume libre (volume inoccupé existant entre les macromolécules) plus élevé par rapport aux régénérés R1 et R2 à cause des coupures de

chaînes que les déchets correspondants ont subi et qui se traduisent par des chaînes plus courtes [92].

La température de fusion mesurée par DSC varie au sens inverse de l'indice de fluidité. Le régénéré qui possède l'indice de fluidité le plus élevé (R3) possède la température de fusion relative la plus faible, ce qui correspond à la masse moléculaire la plus petite et confirme donc que c'est l'échantillon qui possède les chaînes polymériques les plus courtes. Ainsi l'ensemble des résultats de la caractérisation physique présentés dans le tableau VI.1 permet de classer les trois régénérés considérés du point de vue de la masse moléculaire de la façon suivante : $R1 > R2 > R3$.

La figure VI.1. représente les spectres UV-visible du PEBD vierge et des régénérés après purification.

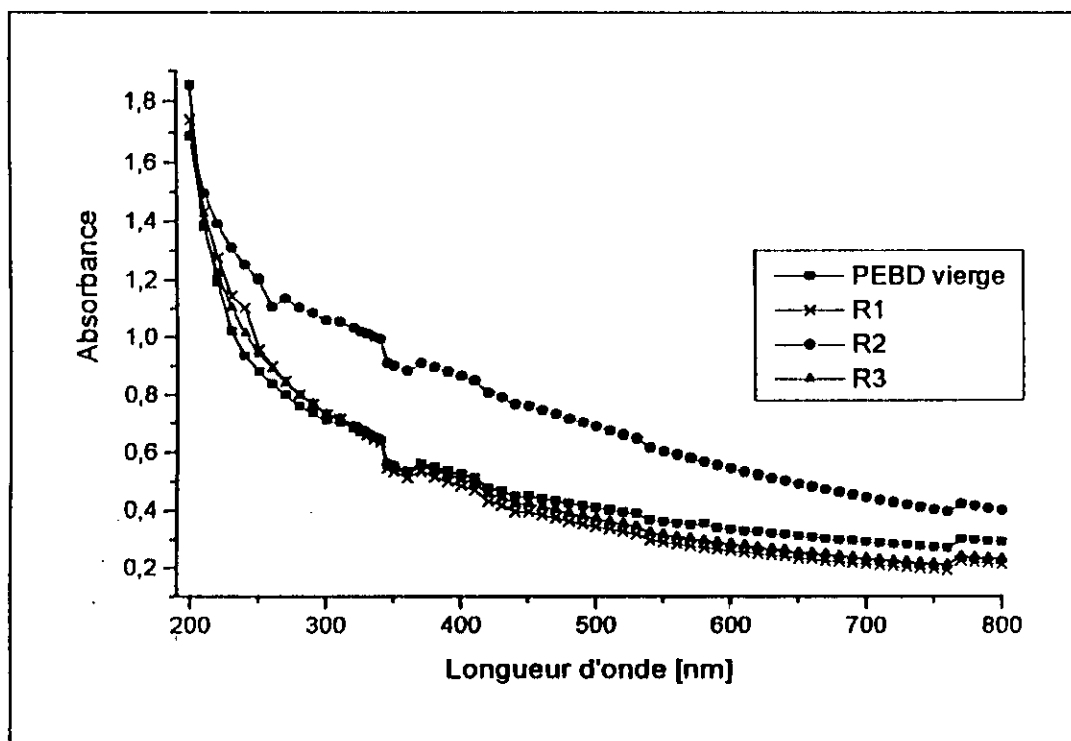


Figure VI.1. Spectres UV-visible du PEBD vierge et des PEBD régénérés

A partir de la figure VI.1, on peut noter la présence de faibles bandes d'absorption dont les maximums se situent à :

- 230 et 260 nm (pour les régénérés R1 et R2) : ces bandes peuvent être dues à la présence d'insaturations $C = C$ qui absorbent dans le domaine (200-250 nm) ou à celle de groupements carbonyles. Ce genre d'insaturations résulte souvent des coupures de chaînes qui ont lieu au cours de l'oxydation du polymère soit au cours de la mise en œuvre soit au cours de l'utilisation [46, 47, 51].

- 345 nm (pour le PEBD vierge et les régénérés R1, R2 et R3) : cette bande peut être due à la présence de cétones conjuguées liées à l'oxydation du polymère [46]. Dans le cas du PEBD vierge, les groupements carbonyles ont été formés lors de la mise en œuvre. En ce qui concerne les régénérés, comme ils proviennent de déchets sales qui ont subi des agressions extérieures sous l'action conjuguée de la lumière solaire et de l'oxygène, les groupes carbonyles sont liés aux coupures de chaînes qui ont eu lieu [47, 48, 51].
- 370 nm (pour le PEBD vierge et les régénérés R1, R2 et R3) : cette bande d'absorption peut aussi être attribuée à la présence de cétones conjuguées liées à l'oxydation du polymère [47] ou de stabilisant résiduel [92]. En effet, le régénéré R3 a été obtenu à partir de déchets de films agricoles stabilisés au noir de carbone. Ce dernier pourrait ne pas avoir été éliminé complètement lors du processus de purification.

Afin d'identifier les groupements chimiques trouvés dans les produits régénérés, ou les groupements induits par la dégradation, les films de PEBD régénérés purifiés ont subi aussi une analyse IRTF ainsi que le PEBD vierge à titre de comparaison.

La figure VI.2 illustre les spectres IRTF pour le PEBD vierge et les régénérés après purification. Le tableau VI.2 regroupe les groupements fonctionnels caractéristiques d'après la littérature [73, 91, 94, 95].

- **Tableau VI.2.** Groupements fonctionnels caractéristiques du PEBD vierge et des PEBD régénérés après purification [73, 91, 94, 95].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de bande	Groupement
729	Faible	-CH ₂ - (méthylène)
1083*	Très faible	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - \text{C} - \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array}$ ou $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array}$
1375**	Très faible	C-H (groupes méthyles)
1462	Faible	-CH ₂ - (méthylène)
1739***	Très faible	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} = \text{O}$ (aldéhyde aliphatique ou cétone)
2848	Intense	-CH ₂ - (méthylène)
2914	Intense	-CH ₂ - (méthylène)

1083* : spécifique aux régénérés R1 et R2.

1375** : spécifique aux régénérés R1, R2 et R3.

1739*** : spécifique au régénéré R1.

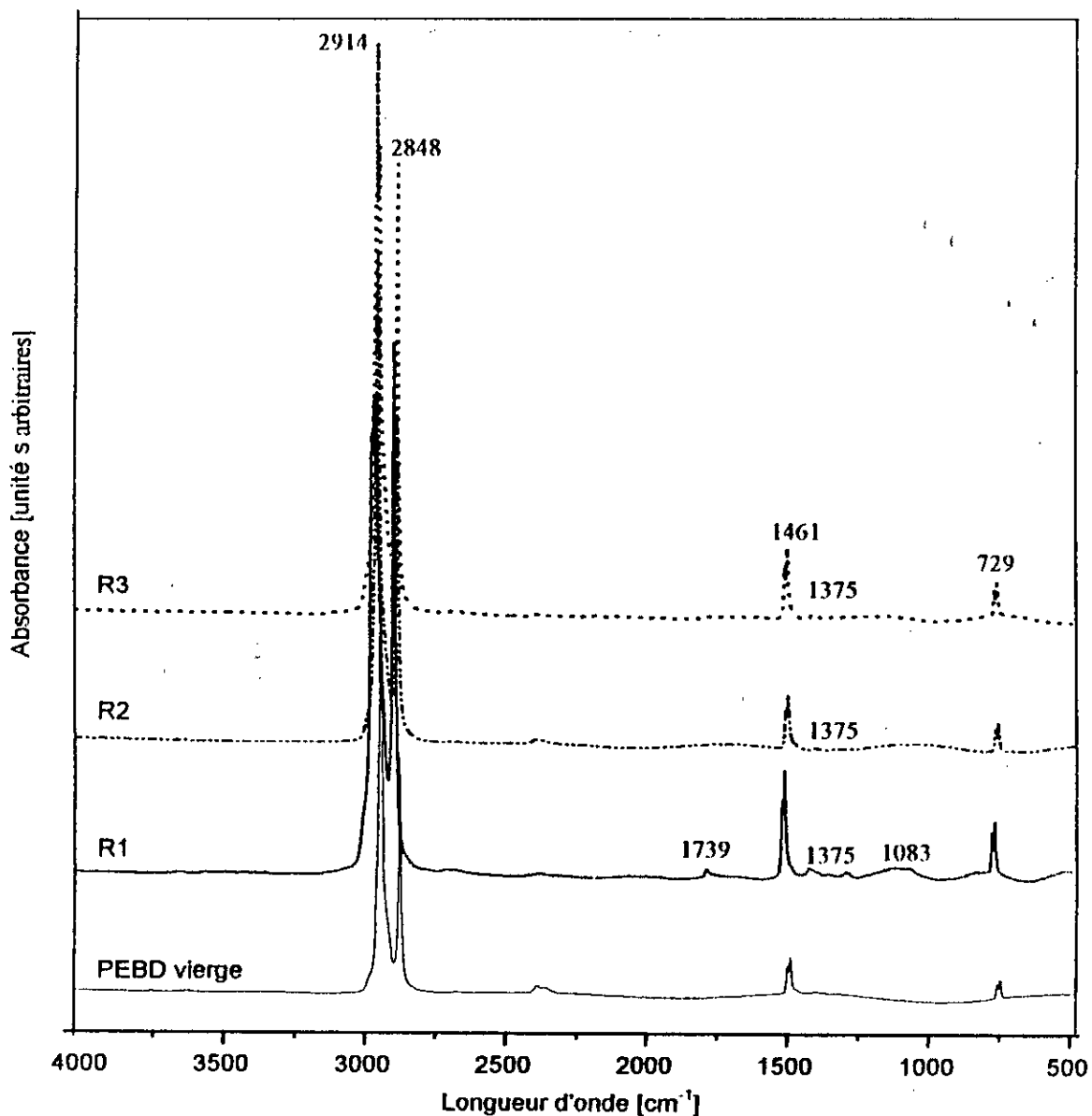


Figure VI.2. Spectres Infrarouge du PEBD vierge et des régénérés après purification.

Les bandes caractéristiques du PEBD vierge sont conformes à la littérature [91]. En plus de ces dernières, les régénérés absorbent aussi à 1083, 1375 et 1739 cm^{-1} .

A partir des spectres infrarouges, on a déterminé les taux d'oxydations (indices carbonyles) pour avoir une idée sur le niveau de dégradation, et ce en utilisant la relation suivante [48, 92, 96] :

$$R_{\text{ox}} = \frac{A_{\text{C=O}}}{A_{\text{CH}_2}} \quad (\text{VI.1})$$

Avec,

$A_{\text{C=O}}$: absorbance des groupements carbonyles à 1725 cm^{-1}

$A_{\text{C=O}}$: absorbance des groupements carbonyles à 1739 cm^{-1}

A_{CH_2} : absorbance des groupement méthylènes à 729 cm^{-1}

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VI.3.

- **Tableau VI.3.** Taux d'oxydation du PEBD vierge et des PEBD régénérés.

Echantillon	$A_{C=O} (1725\text{ cm}^{-1}) / A_{CH_2} (729\text{ cm}^{-1})$	$A_{C=O} (1739\text{ cm}^{-1}) / A_{CH_2} (729\text{ cm}^{-1})$
PEBD vierge	≈ 0,00	≈ 0,00
R1	0,42	0,43
R2	0,24	0,33
R3	0,24	0,25

En prenant comme référence la bande d'absorption des CH_2 à 729 cm^{-1} , on remarque que le régénéré R3 possède un taux d'oxydation plus faible que les régénérés R1 et R2 qui sont similaires. Ceci est logique puisque le régénéré R3 provenant des films noirs utilisés pour l'ensilage est stabilisé et donc moins oxydé, alors que le régénéré R1 qui provient des films agricoles est le plus usé car non seulement il n'est pas stabilisé, mais en plus il a subi une dégradation photo-oxydante lors de l'utilisation initiale du matériau correspondant.

Ainsi les résultats de la caractérisation spectroscopique sont en accord avec ceux de la caractérisation physique préliminaire.

VI.1.2. CARACTERISATION MECANIQUE

L'essai de traction a été effectué pour les PEBD régénérés et le PEBD vierge à titre de comparaison. Les courbes contraintes-allongements obtenues sont représentées par la figure VI.3 et le tableau VI.4 résume les caractéristiques mécaniques en traction correspondantes.

- **Tableau VI.4.** Caractéristiques mécaniques des PEBD vierge et régénérés.

Echantillon	Allongement à la rupture [%]	Contrainte à la rupture [MPa]	Module d'Young [MPa]	Allongement au seuil d'écoulement haut [%]	Contrainte au seuil d'écoulement haut [MPa]
PEBD vierge	650,00	13,090	20,87	62,00	12,940
R1	550,00	12,000	21,00	50,00	10,500
R2	525,00	12,640	22,40	50,00	11,200
R3	300,00	08,920	22,66	50,00	11,330

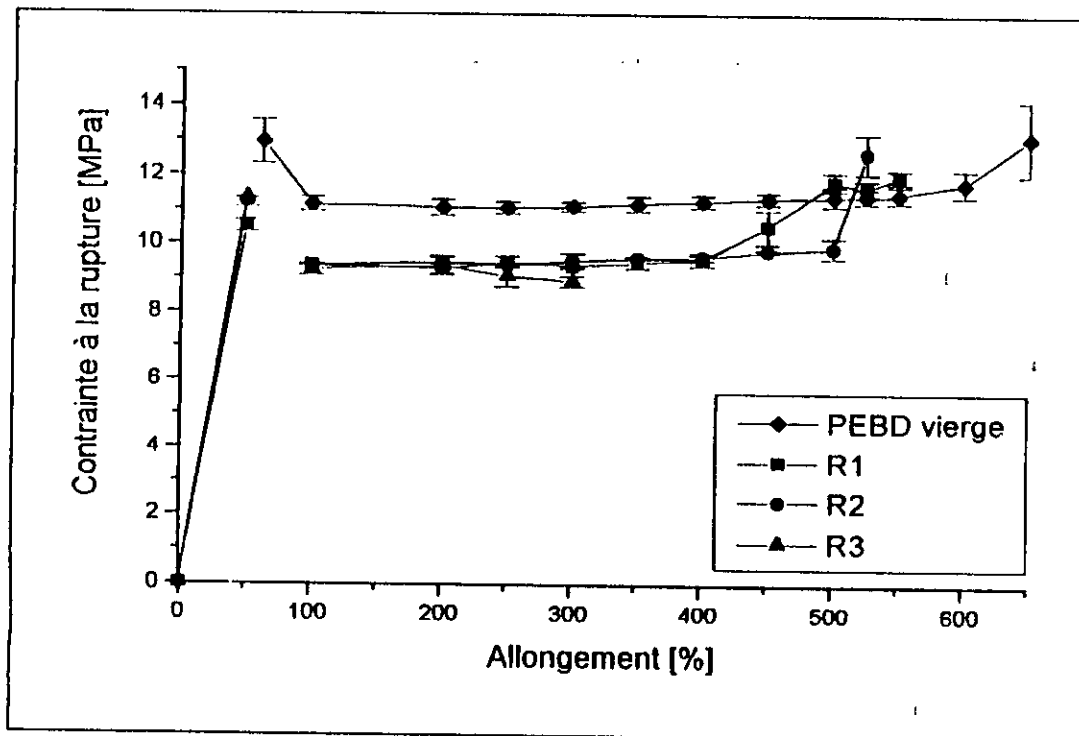


Figure IV.3. Variation de la contrainte en fonction de l'allongement.

D'après la figure VI.3, les courbes contrainte-allongement pour les différents régénérés ont une allure générale comparable à celle du PEBD vierge, et cette allure est comparable à celle de la littérature [84]. On remarque aussi que pour les trois régénérés, les contraintes ainsi que les allongements à la rupture sont inférieurs à ceux du PEBD vierge, ce qui indique une chute des propriétés mécaniques en traction des régénérés. Ces dernières qui sont un critère de qualité, nous renseignent sur le niveau de détérioration ou de dégradation des matériaux. En ce qui concerne le régénéré R3, on remarque qu'il possède l'allongement et la contrainte à la rupture les plus faibles (300% et 8,92 MPa), ce qui est en accord avec les résultats précédents relatifs à la caractérisation physico-chimique qui ont montré que c'est le régénéré qui présente la masse moléculaire relative la plus faible due aux coupures de chaînes qui ont lieu lors de l'utilisation initiale du matériau en tant que films agricoles. Le régénéré R2 provenant des déchets de pochettes de lait possède la contrainte à la rupture maximale (12,64 Mpa). Cela est dû au fait qu'il contient un durcisseur requis pour son ancienne application.

En ce qui concerne le régénéré R1, on remarque qu'il possède l'allongement à la rupture le plus élevé (550 %), ce qui indique une masse moléculaire relative plus grande suite aux réactions de réticulation qui ont eu lieu lors de l'utilisation initiale du matériau en l'absence de stabilisant.

La limite d'élasticité est présentée par la contrainte au seuil d'écoulement haut, et d'après les résultats obtenus, on peut noter que la limite d'élasticité des régénérés est plus petites que celle du PEBD vierge ; le régénéré R1 présente la limite d'élasticité la plus faible, le régénéré R2 la plus grande limite, quant au régénéré R2, il présente une valeur intermédiaire. Par ailleurs, les module d'Young des trois régénérés sont supérieurs à celui du PEBD vierge. Il est connu que ce module est lié aux énergies de cohésion des matériaux et qu'il est d'autant plus important que les interactions sont fortes.

Dans un test de traction, les chaînes bougent les unes par rapport aux autres, ce qui provoque la destruction des liens intermoléculaires forts. Ainsi les chaînes rigides auront des modules d'élasticité plus grands. Les valeurs du module d'Young obtenues montrent que les trois PEBD régénérés ont atteint un certain niveau de réticulation.

La dureté Shore D pour les différents PEBD régénérés et le PEBD vierge est représentée dans le tableau VI.5. Il en ressort que la dureté du PEBD vierge est légèrement inférieure à celle des PEBD régénérés. Ce résultat confirme que ces derniers ont subi des réactions de réticulation lors de la dégradation photo ou thermo-oxydante qui a eu lieu lors de leur utilisation initiale, d'où leur plus grande rigidité superficielle. Ce résultat est en accord avec celui déduit des valeurs du module d'Young des trois régénérés [22, 50].

- **Tableau VI.5. Dureté Shore D des régénérés et du PEBD vierge**

Echantillon	Dureté Shore D	Ecart type
PEBD vierge	53	0,12
R1	54	0,10
R2	55	0,50
R3	54	0,16

VI.1.3. VIEILLISSEMENT THERMO-OXYDANT :

Les figures VI.4 et VI.5 illustrent respectivement, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement à une température de 100 °C.

La figure VI.4 montre une légère augmentation de la contrainte à la rupture qui atteint un maximum à 12,40 MPa pour le régénéré R1 et 11,12 MPa pour le régénéré R3 au bout du 2^{ème} jour de vieillissement, puis une légère diminution qui est presque constante. Cela peut être expliqué par une décomposition des hydroperoxydes formés qui

va conduire à des réactions de réticulation, puis à partir du 2^{ème} jour des réactions de coupures de chaînes liées à la thermo-oxydation ont lieu, ce qui se traduit par la diminution de la contrainte à la rupture observée [50, 97]. En ce qui concerne le régénéré R2, une diminution progressive de la contrainte à la rupture a lieu pendant toute la période de vieillissement indiquant qu'il y a seulement des réactions de rupture des chaînes.

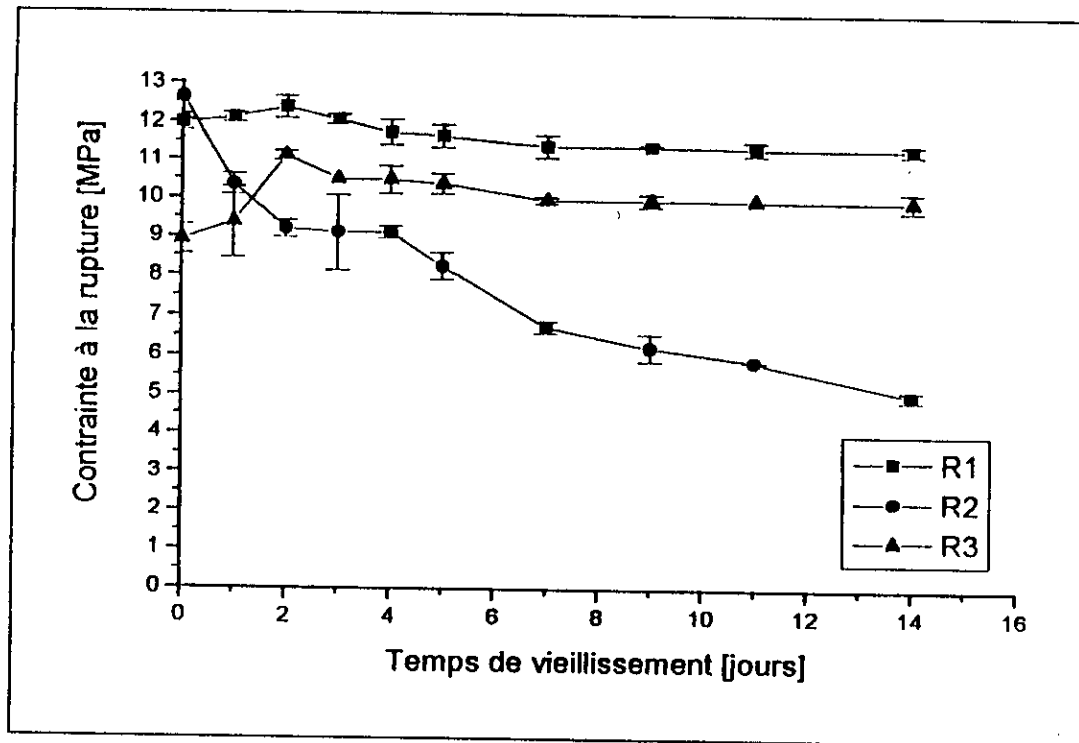


Figure VI.4. Variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100°C.

L'allongement à la rupture (figure VI.5) a présenté la même évolution que la contrainte (une augmentation suivie d'une diminution) pour le régénéré R1 qui atteint son maximum à 612% après 1 jour de vieillissement. En ce qui concerne les régénérés R2 et le R3, une diminution progressive de l'allongement à la rupture a lieu jusqu'au 5^{ème} jour de vieillissement. Au delà, la caractéristique est demeurée constante. L'allongement est lié à l'élasticité, et puisque cette dernière est affectée par les réactions de réticulations l'allongement est affecté à son tour [93, 98].

La durée de vie des régénérés à 100 °C a été estimée. Elle est, par convention, le temps au bout duquel l'allongement à la rupture devient égal à la moitié de celui de l'échantillon initial [99]. Les résultats sont présentés dans le tableau VI.6.

Du point de vue de la durée de vie à 100°C, les régénérés considérés peuvent être classés comme suit : R1 > R2 > R3

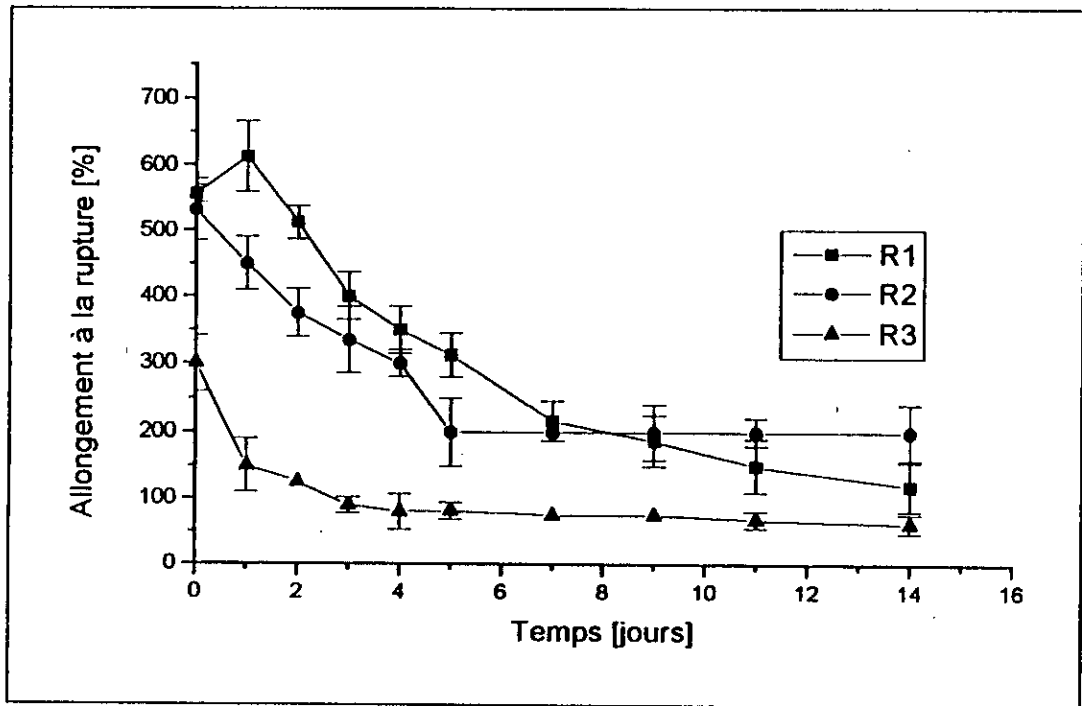


Figure VI.5. Variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100°C.

- Tableau VI.6. Durée de vie estimée des trois PEBD régénérés.

ECHANTILLON	DUREE DE VIE (JOURS)
R1	06
R2	04
R3	01

Afin de relativiser l'évolution de la contrainte et de l'allongement à la ruptures par rapport aux valeurs initiales lors de l'essai de vieillissement thermo-oxydant à 100 °C, les taux de variation de ces deux caractéristiques en % ont été calculés suivant les relations :

$$\Delta \sigma_r (\%) = \frac{\sigma_{ri} - \sigma_{r0}}{\sigma_{r0}} \times 100 \tag{VI. 1}$$

$$\Delta \epsilon_r (\%) = \frac{\epsilon_{ri} - \epsilon_{r0}}{\epsilon_{r0}} \times 100 \tag{VI. 2}$$

σ_{ri} : valeur de la contrainte à la rupture au temps t_i ;

σ_{r0} : valeur de la contrainte à la rupture au temps $t=0$;

ϵ_{ri} : valeur de l'allongement à la rupture au temps t_i ;

ϵ_{r0} : valeur de l'allongement à la rupture au temps $t=0$;

Les figures VI.6 et VI.7 illustrent les variations de $\Delta \sigma_r$ et $\Delta \varepsilon_r$ en fonction du temps. On peut noter que ces dernières figures sont similaires aux figures VI.4 et VI.5 respectivement, ce qui confirme les phénomènes déjà cités auparavant.

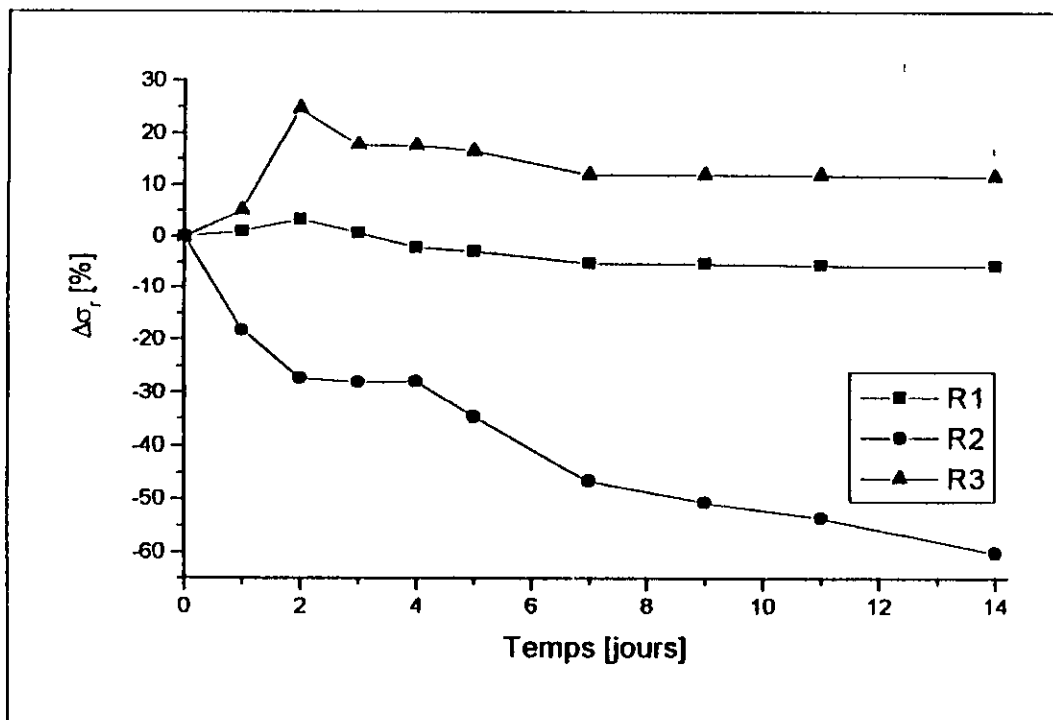


Figure VI.6. Evolution du taux de variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement.

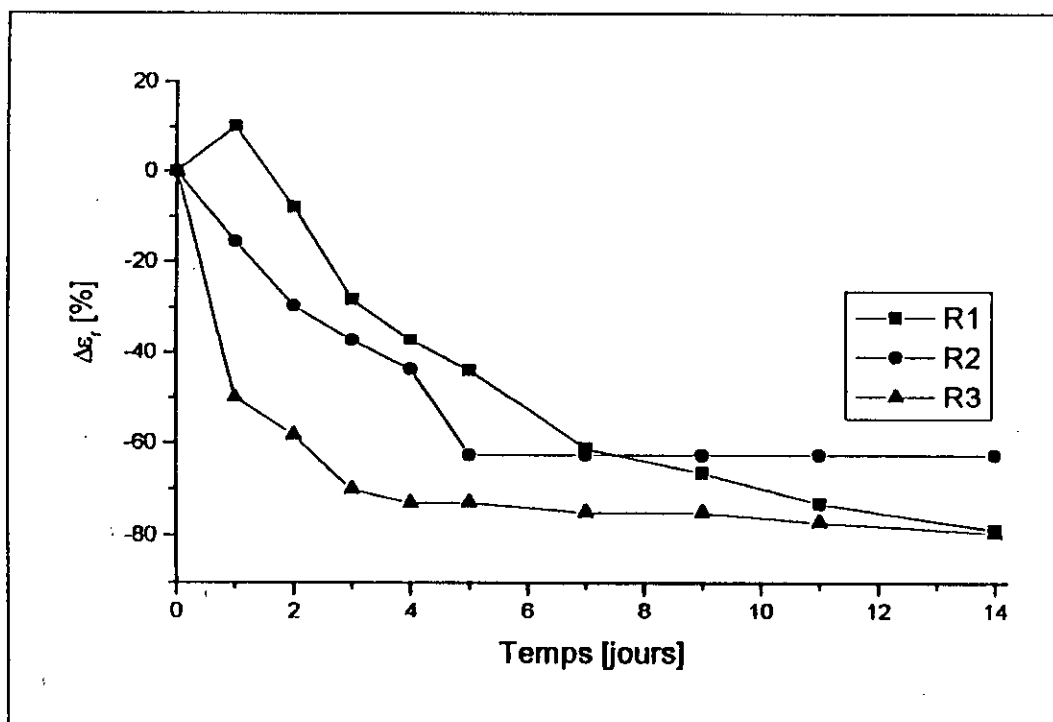


Figure VI.7. Evolution du taux de variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement.

En ce qui concerne la figure VI. 8, on remarque que la dureté augmente progressivement avec le temps de vieillissement et atteint un palier les derniers jours. La dureté par pénétration est liée au module d'élasticité et aux propriétés viscoélastiques du polymère [85]. Pendant le vieillissement thermo-oxydant il y a eu une dégradation progressive des régénérés suite à des réactions diverses de réticulations et de ruptures de chaînes qui ont influé sur le mouvement et le glissement des chaînes si bien que l'allongement est devenu limité [93, 98]. Le polymère est devenu alors plus rigide que flexible, et ce progressivement avec l'augmentation du temps de vieillissement thermo-oxydant, ce qui rend la pénétration du matériau plus difficile. De plus, la dureté est une propriété liée à la surface de l'échantillon, et durant le vieillissement thermo-oxydant, il se forme une couche superficielle dure qui empêche ainsi la diffusion de l'oxygène vers les couches intérieures du matériau et qui peut être considérée comme une zone d'amorçage de la rupture [10].

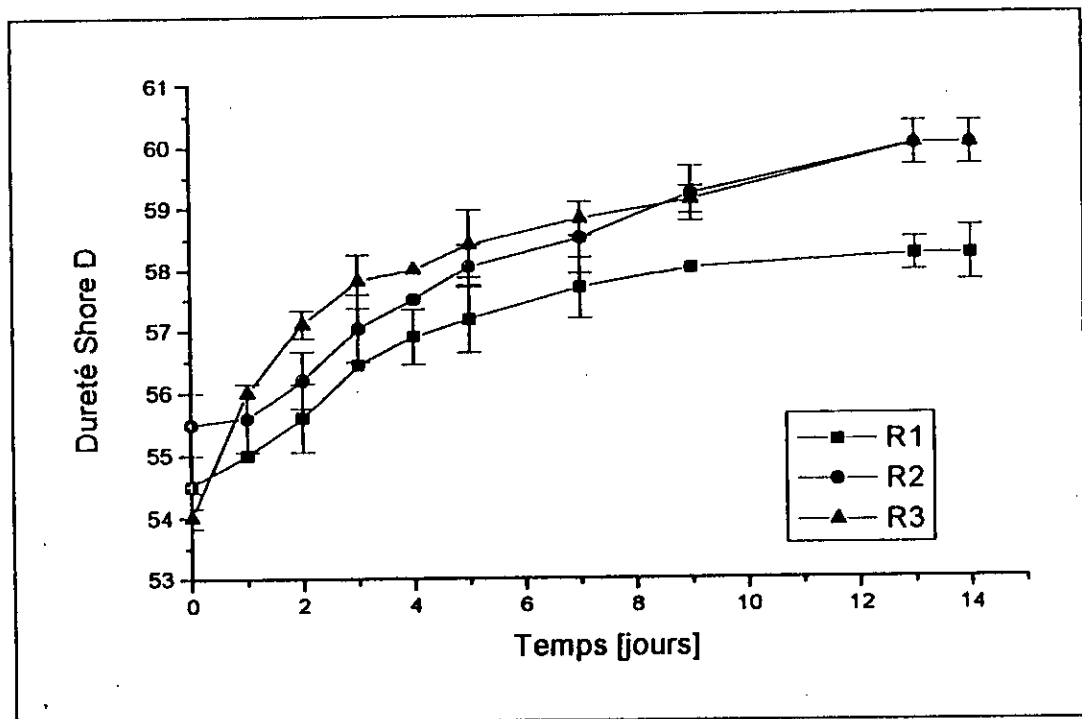


Figure VI.8. Variation de la dureté Shore D en fonction du temps de vieillissement.

VI.2- ETUDE DES MELANGES PEBD REGENERES/EPDM

VI.2.1. OPTIMISATION DU TAUX DE PEROXYDE

VI.2.1.1. Essais au Rhéomètre

L'essai au rhéomètre permet de suivre l'évolution de la température et du couple en fonction du temps d'écoulement, un exemple est donné dans la figure VI.9.

Les résultats des essais sur rhéomètre sont regroupés dans le tableau VI.7.

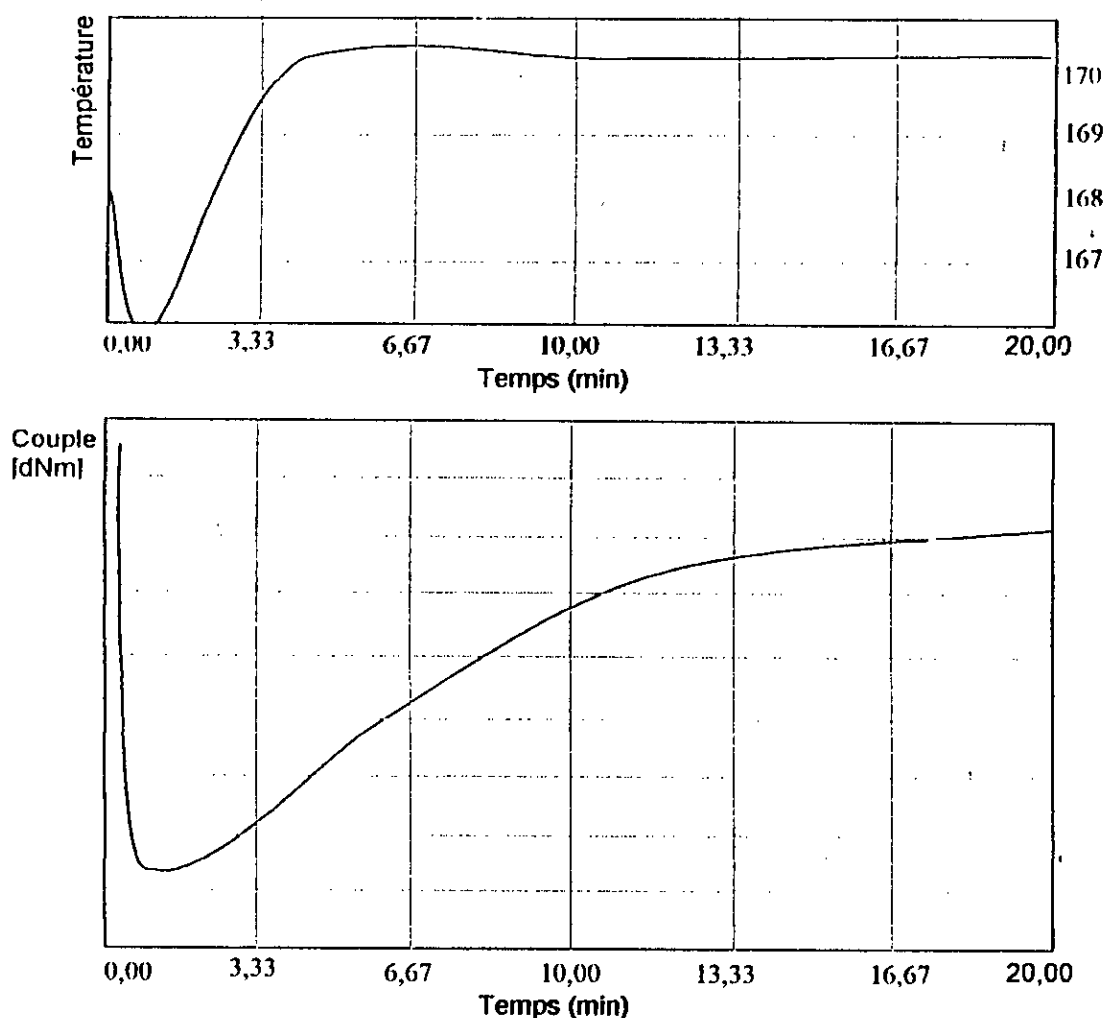


Figure VI.9. Evolution de la température et du couple en fonction du temps d'écoulement dans un rhéomètre ODR pour les mélanges (PEBD régénérés /EPDM) réalisés d'une façon générale

• Tableau IV.7. Résultats des essais au rhéomètre.

	Couple maximal [dNm]					
	R1/EPDM		R2/EPDM		R3/EPDM	
Peroxyde [%]	98/2	90/10	98/2	90/10	98/2	90/10
0,5	11,32	13,87	16,11	16,09	11,16	11,69
1,0	18,15	20,72	21,44	22,32	18,87	21,02
1,5	27,90	31,41	29,87	33,01	25,81	28,76
2,0	34,21	40,50	35,25	42,00	32,21	39,54
3,0	48,66	60,39	46,98	57,26	44,45	54,93

Il en ressort que le couple augmente avec l'accroissement du taux de peroxyde et cela pour les deux gammes de mélanges réalisés. Ainsi un optimum ne peut être déterminé dans ces conditions (figures IV.10, IV.11, VI.12 pour les régénérés R1, R2 et R3 respectivement).

Par ailleurs, les conditions obtenues pour la vulcanisation des trois régénérés sont :

- La température moyenne: 170°C.
- Temps moyen : 7 minutes.

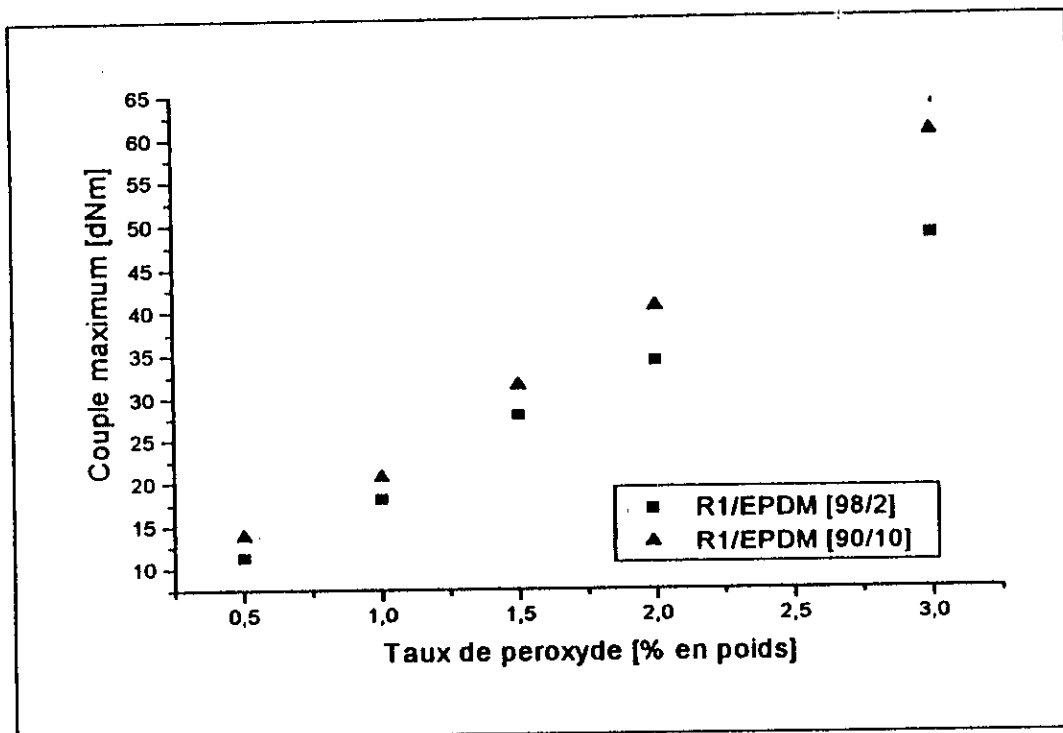


Figure VI.10. Variation du couple maximum en fonction du taux de peroxyde dans le cas du PEBD régénéré R1.

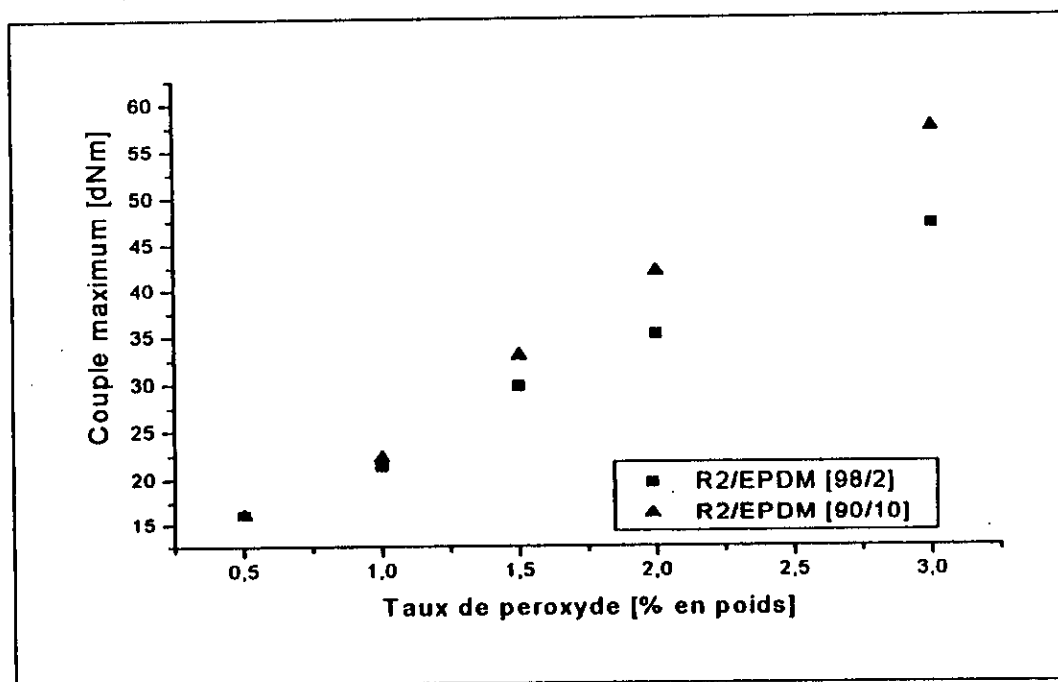


Figure VI.11. Variation du couple maximum en fonction du taux de peroxyde dans le cas du PEBD régénéré R2.

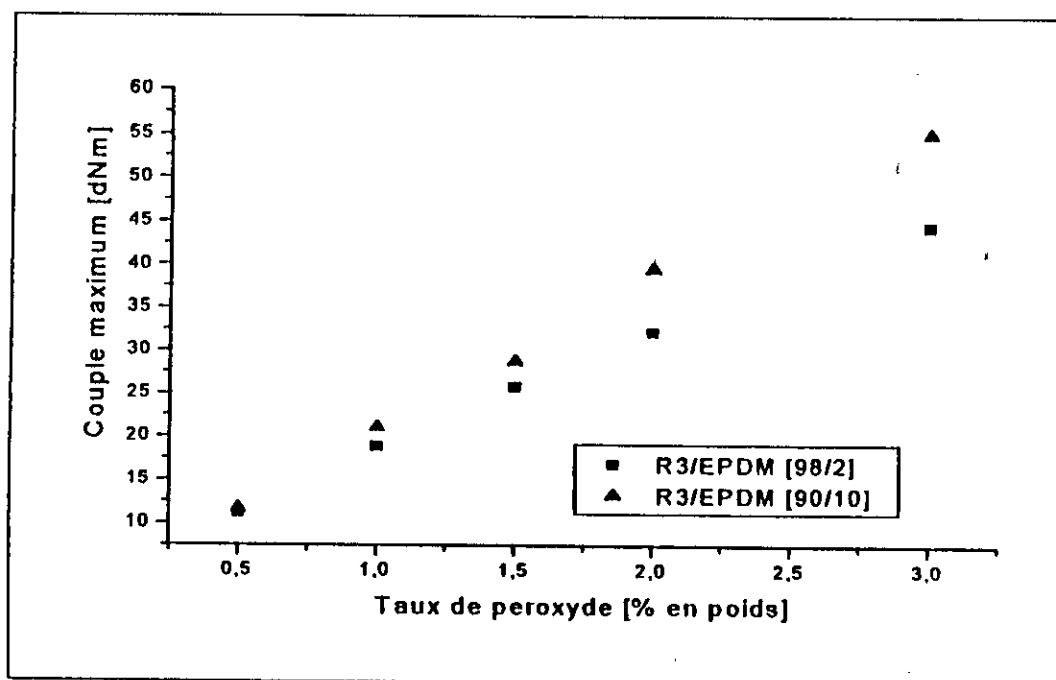


Figure VI.12. Variation du couple maximum en fonction du taux de peroxyde dans le cas du PEBD régénéré R2.

VI.2.1.2. Essais de traction

La variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de peroxyde est représentée dans les figures VI.13, VI.14 et VI.15 pour les régénérés R1, R2 et R3, respectivement.

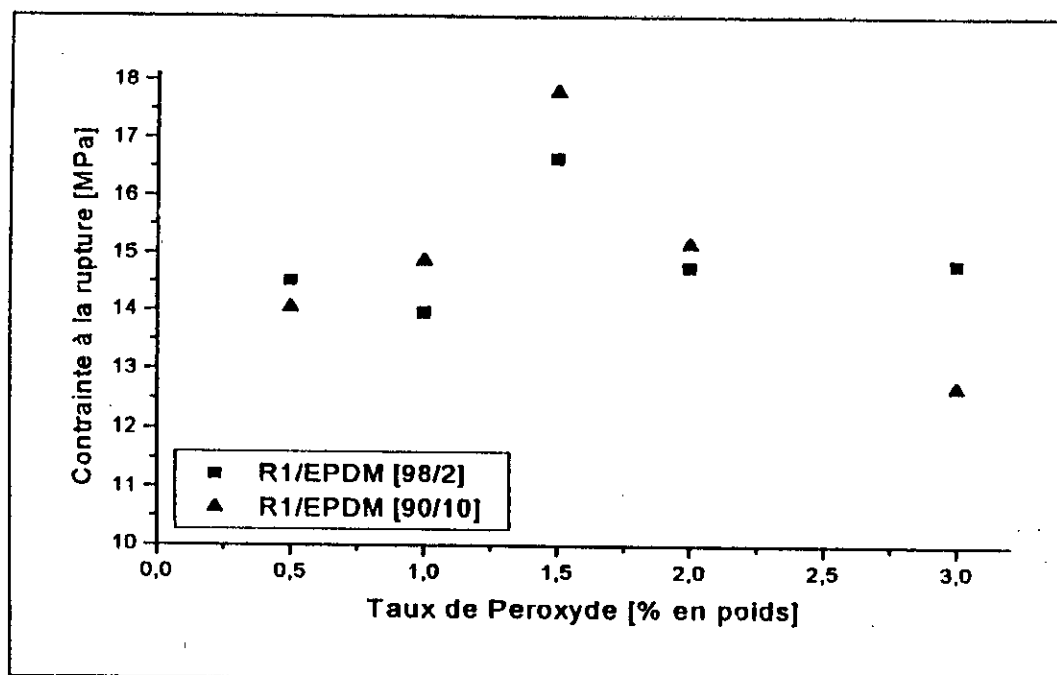


Figure VI.13. Variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de peroxyde dans le cas du PEBD régénéré R1

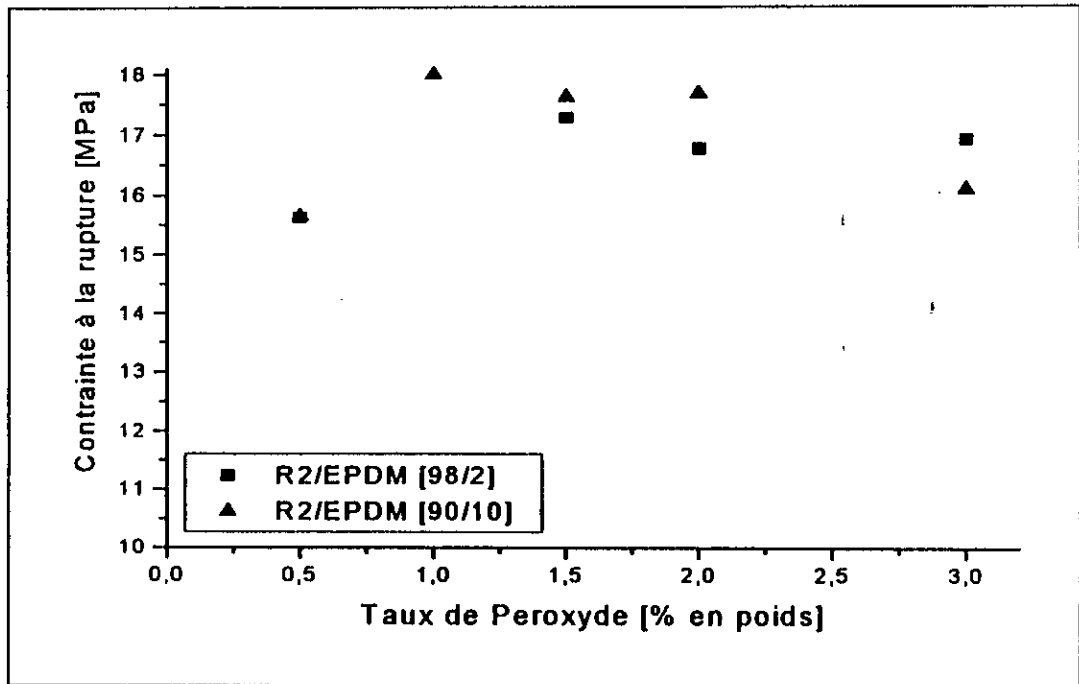


Figure VI.14. Variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de peroxyde dans le cas du PEBD régénéré R2.

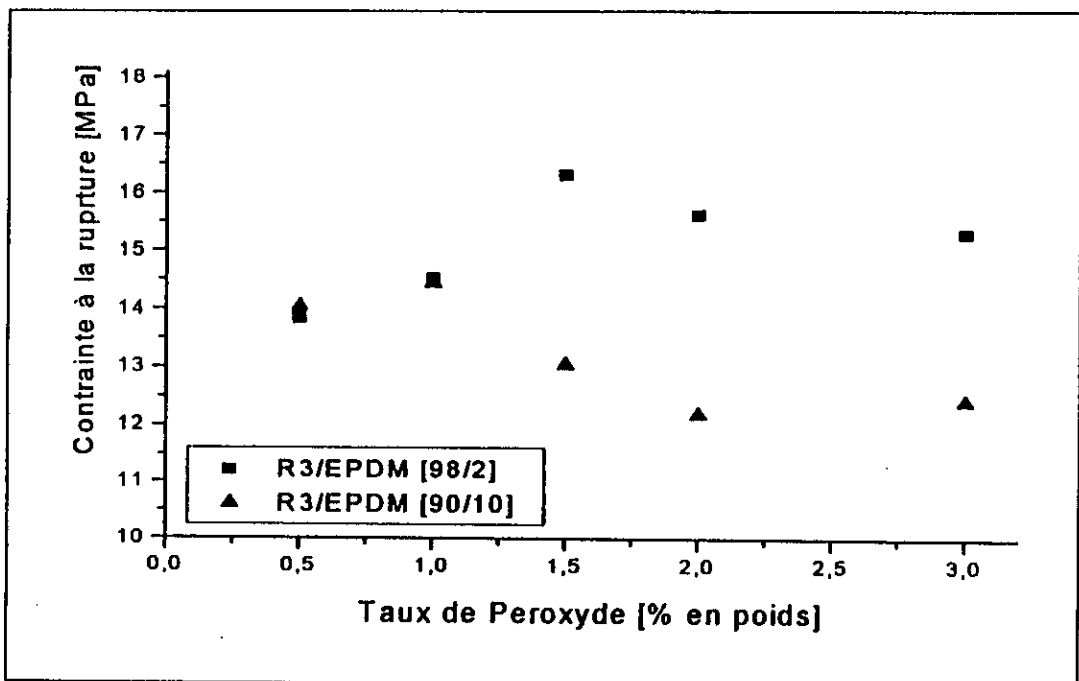


Figure VI.15. Variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de peroxyde dans le cas du PEBD régénéré R3.

D'après la figure VI.13, et dans le cas des deux gammes de mélanges réalisés, le taux optimum de peroxyde est de l'ordre de 1,5% pour le régénéré R1. Ainsi pour tous les mélanges R1/EPDM de compositions comprises dans l'intervalle [98/2, 90/10] l'optimum du peroxyde choisi est valable.

La figure VI.14, montre aussi un seul optimum de l'ordre de 1% pour les deux gammes de mélanges réalisés. Donc 1% de peroxyde est choisi comme taux optimal de peroxyde pour tous les mélanges R2/EPDM de compositions comprises dans l'intervalle [98/2, 90/10].

La figure VI.15, montre un optimum de 1,5% pour le mélange 99/2, et 1% pour le mélange 90/10. Donc pour tous les mélanges R3/EPDM de compositions comprises dans l'intervalle de [98/2, 90/10], 1% est choisi comme optimum pour les deux raisons suivantes :

- à 1,5% de peroxyde l'écart est grand entre les deux contraintes, par contre à 1 % les contraintes se superposent.
- rentabilité économique du procédé.

VI.2.2. CARACTERISATION DES MELANGES PEBD REGENERES/EPDM

Une fois les taux optimums de peroxyde déterminés, des mélanges variables PEBD régénérés/EPDM ont été réalisés dans l'intervalle de compositions [98/2, 90/10]. A titre de comparaison, le mélange 85/15 a été aussi réalisé.

Les mélanges obtenus ont subi une caractérisation physique : masse volumique et absorption d'eau ainsi qu'une caractérisation mécanique : propriétés en traction (contrainte et allongement à la rupture et module d'élasticité) et dureté Shore D.

VI.2.2.1. CARACTERISATION PHYSIQUE :

• Masse volumique

La figure VI.16, montre la variation de la masse volumique des mélanges PEBD régénérés/EPDM en fonction du taux d'EPDM (% en poids).

D'après la figure VI.16, la masse volumique de tous les mélanges est comprise entre 0,90 et 0,94, ce qui est conforme à la littérature [43]. Et, en fonction du taux d'EPDM, on remarque une très faible diminution linéaire de la masse volumique dans le cas des mélanges R3/EPDM. Pour les mélanges à base de R1 et R2 on remarque une très légère augmentation de la masse volumique à 2% d'EPDM qui est suivie d'une diminution.

• Absorption d'eau

Les résultats de l'essai de l'absorption d'eau à $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$ sont présentés dans la figure VI.17.

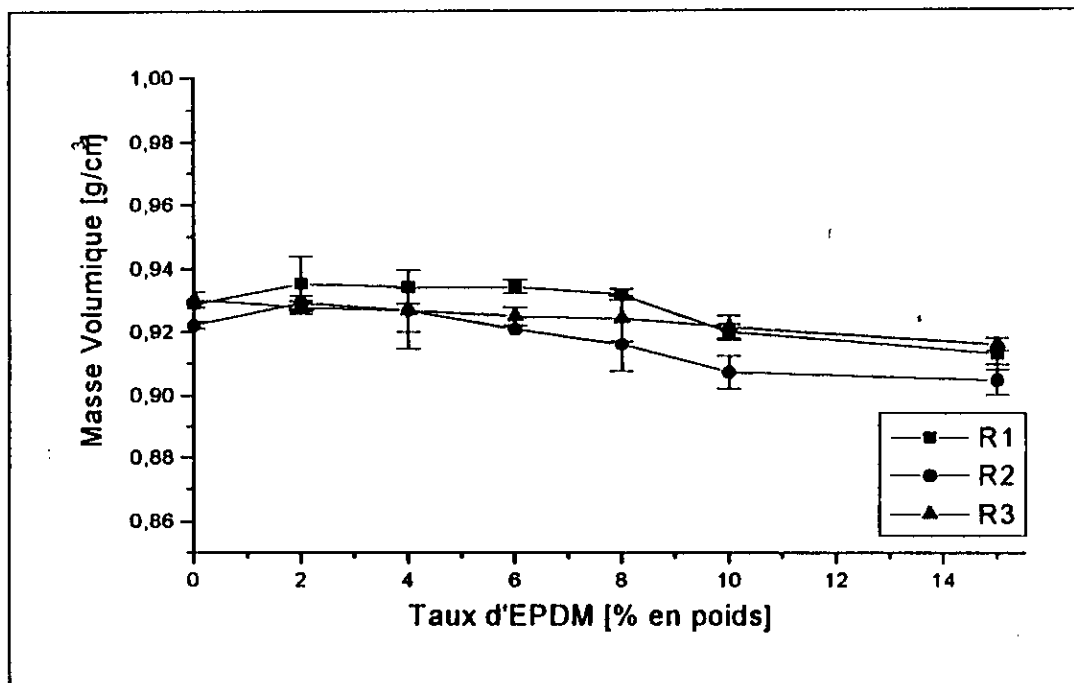


Figure VI.16. Variation de la masse volumique des mélanges PEBD régénérés/EPDM en fonction du taux d'EPDM.

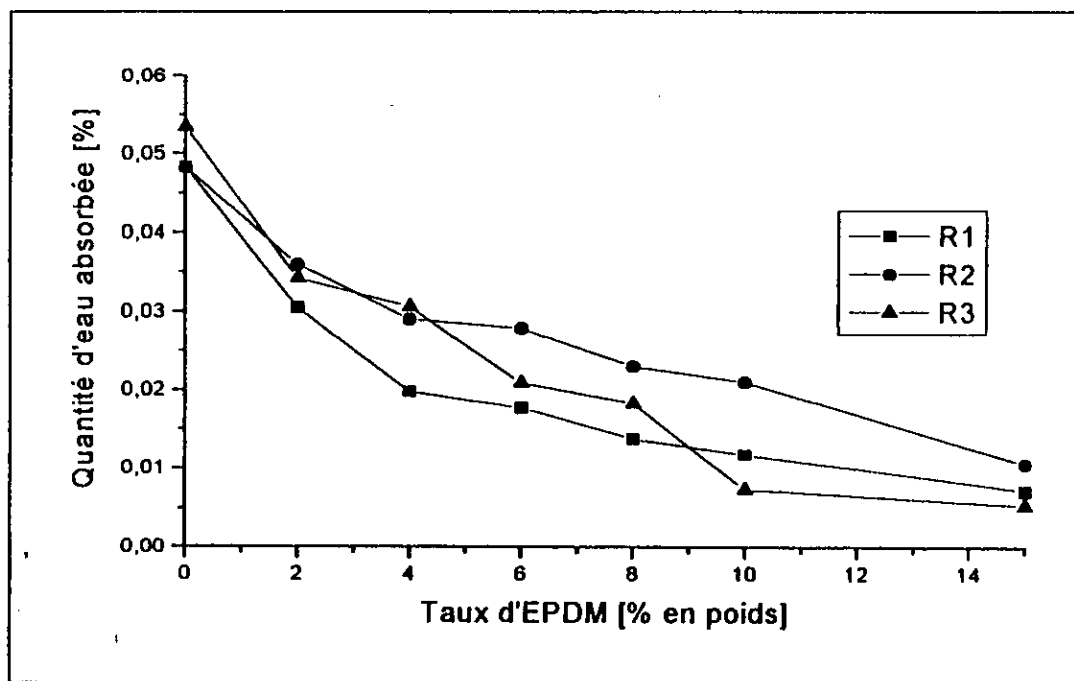


Figure VI.17. Variation de la quantité d'eau absorbée à 23°C par les mélanges PEBD régénérés/EPDM en fonction du taux d'EPDM.

La figure VI.17 montre une diminution régulière de la quantité d'eau absorbée avec l'accroissement du taux d'EPDM. Les trois PEBD régénérés ont présenté initialement des taux d'absorption d'eau de l'ordre de 0,053 % (R3), 0,0483 % (R1) et 0,0482 % (R2) qui ont

chuté jusqu'à 0,0054 % (R3), 0,0072 % (R1) et 0,0106 % (R2) à un taux d'EPDM de 15 %. Ceci montre l'excellente résistance à l'eau de tous les mélanges réalisés.

VI.2.2.2. CARACTERISATION MECANIQUE :

• Propriétés en traction

Les figures VI.18, VI.19 et VI.20 montrent la variation de la contrainte en fonction de l'allongement des différents mélanges réalisés, et ce pour les trois régénérés considérés respectivement.

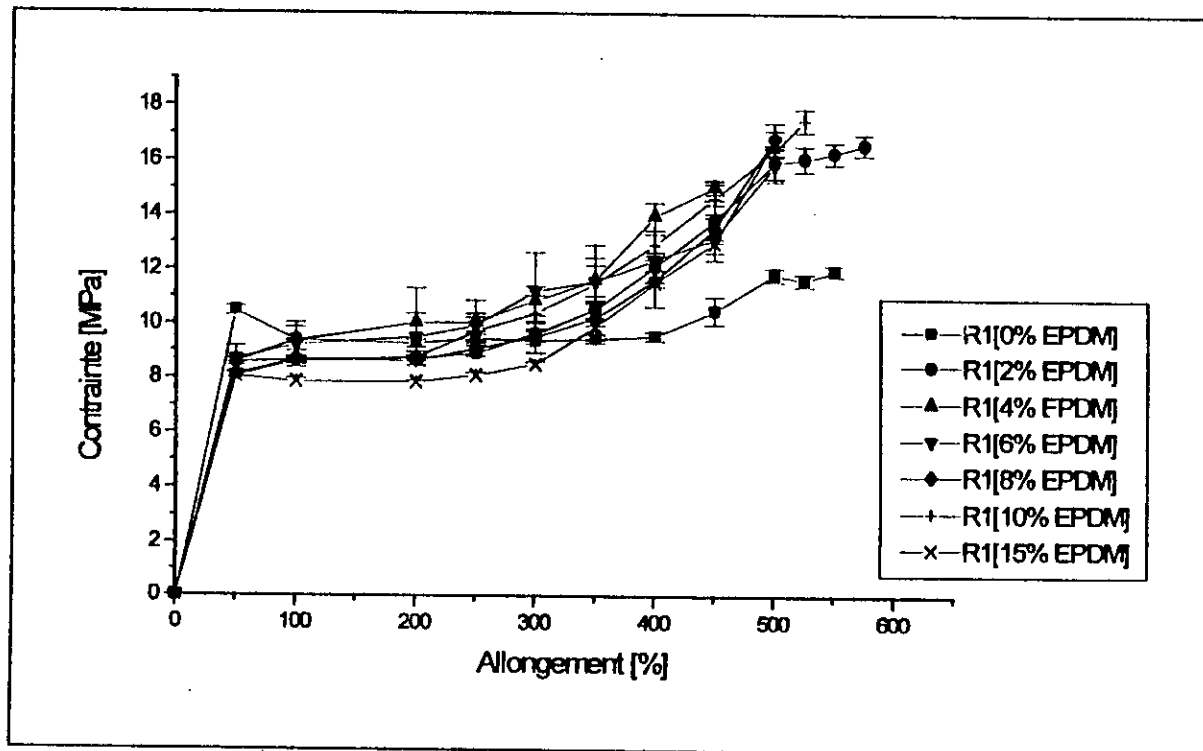


Figure VI.18. Variation de la contrainte des mélanges R1/EPDM en fonction de l'allongement.

D'après les figures VI.18, VI.19 et VI.20, on peut noter une diminution dans la limite d'élasticité pour les différents mélanges réalisés PEBD régénérés/EPDM par rapport aux régénérés bruts correspondants ainsi qu'une amélioration de la contrainte et de l'allongement à la rupture.

L'allongement à la rupture (figure VI.21) est du même ordre de grandeur pour les mélanges R1/EPDM (500 %) avec un minimum de 400 % pour le mélange avec 4 % d'EPDM. Pour les mélanges R2/EPDM la moyenne des allongements est de 600 % avec un minimum de 500 % pour le mélange à 4 % d'EPDM. Les allongements des mélanges

R3/EPDM ont été améliorés, leur moyenne est de 550 % avec un minimum de 400 % pour le mélange à 2 % d'EPDM.

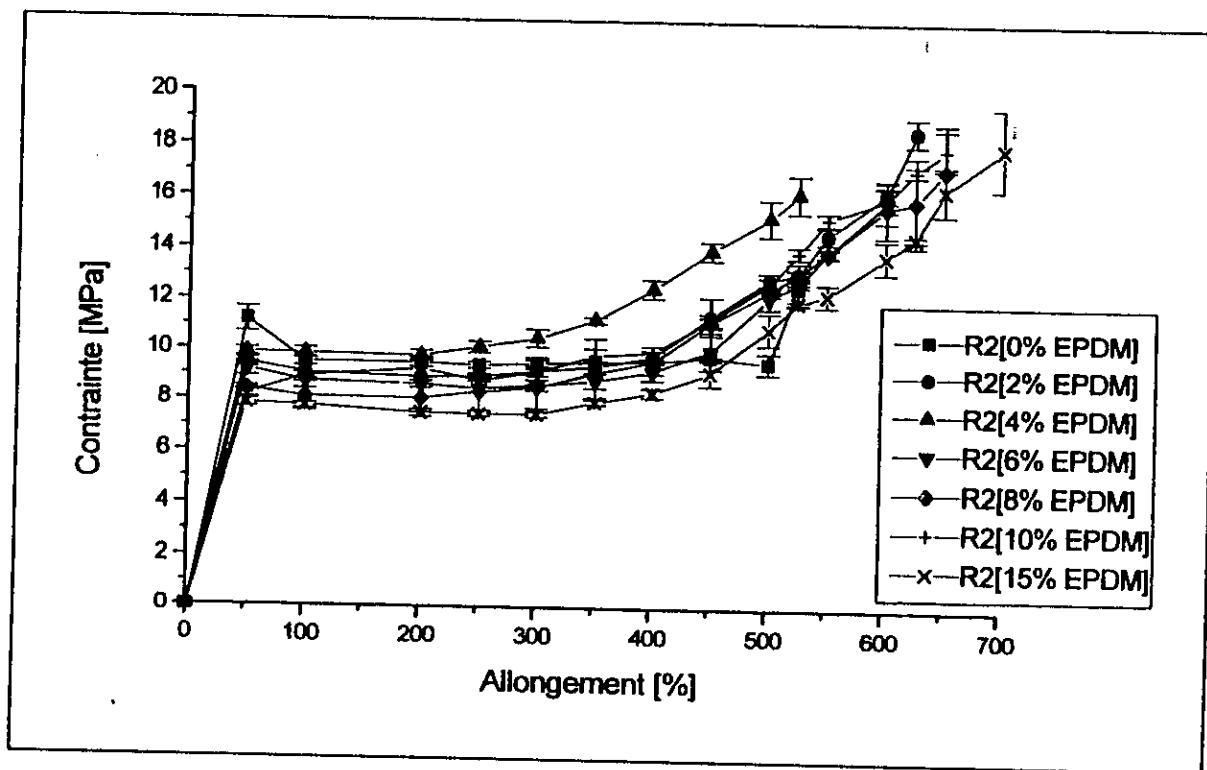


Figure VI.19. Variation de la contrainte des mélanges R2/EPDM en fonction de l'allongement.

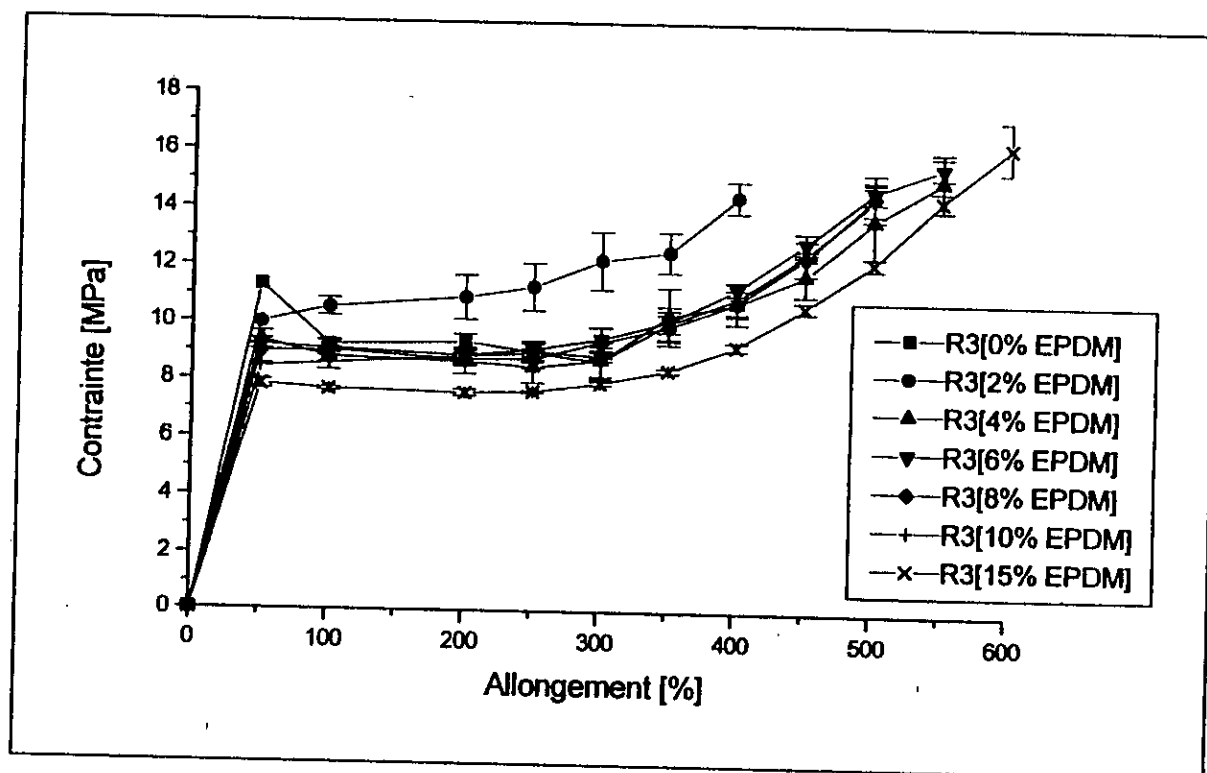


Figure VI.20. Variation de la contrainte des mélanges R3/EPDM en fonction de l'allongement.

Dans la littérature, les thermoplastiques élastomères du type polypropylène/EPDM ont des allongements moyens de l'ordre de 340 à 400 % et parfois jusqu'à 600 % [44]. Donc, les allongements obtenus suite à cette valorisation sont conformes et appréciables. Mais le critère pertinent pour juger l'amélioration est la contrainte à la rupture [93]. Pour cela les différentes contraintes à la rupture ont été tracées en fonction du taux d'EPDM rajouté, et ce dans la figure VI.22. Globalement, elles sont bien meilleures que celles des régénérés bruts ce qui veut dire qu'il y a eu une amélioration des propriétés mécaniques.

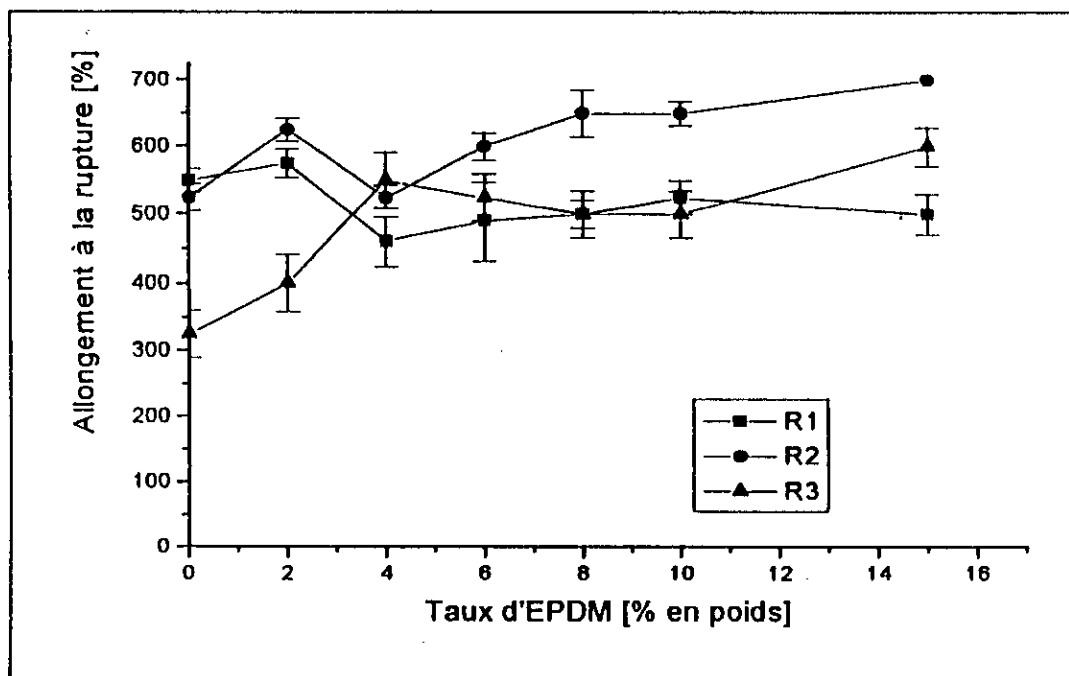


Figure VI.21. Variation de l'allongement à la rupture des mélanges PEBD régénérés/EPDM en fonction du taux d'EPDM.

D'après la figure VI.22, la variation de la contrainte en fonction du taux d'EPDM suit le même comportement pour les trois régénérés. On peut noter un maximum de la contrainte à 2 % d'EPDM pour les régénérés R1 et R2 et à 6 % pour le régénéré R3. Ce maximum est suivi par une légère diminution ensuite par une augmentation à nouveau. Les contraintes mini-maxi obtenues sont : 14,44 – 16,34 MPa pour le régénéré R3, 15,07- 17,52 MPa pour le régénéré R1 et 16-18,66 MPa pour le régénéré R2. Par conséquent, il y a eu une amélioration considérable des propriétés mécaniques des trois PEBD régénérés et cela quel que soit leur niveau de dégradation initial.

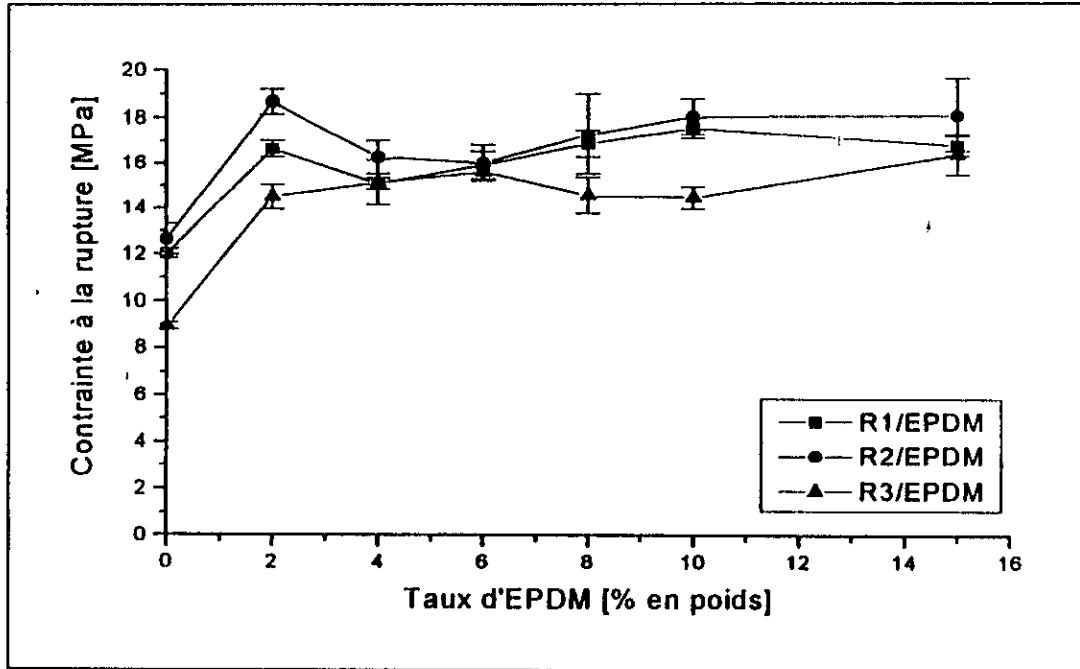


Figure VI.22. Variation de la contrainte à la rupture des mélanges PEBD régénérés/EPDM en fonction du taux d'EPDM.

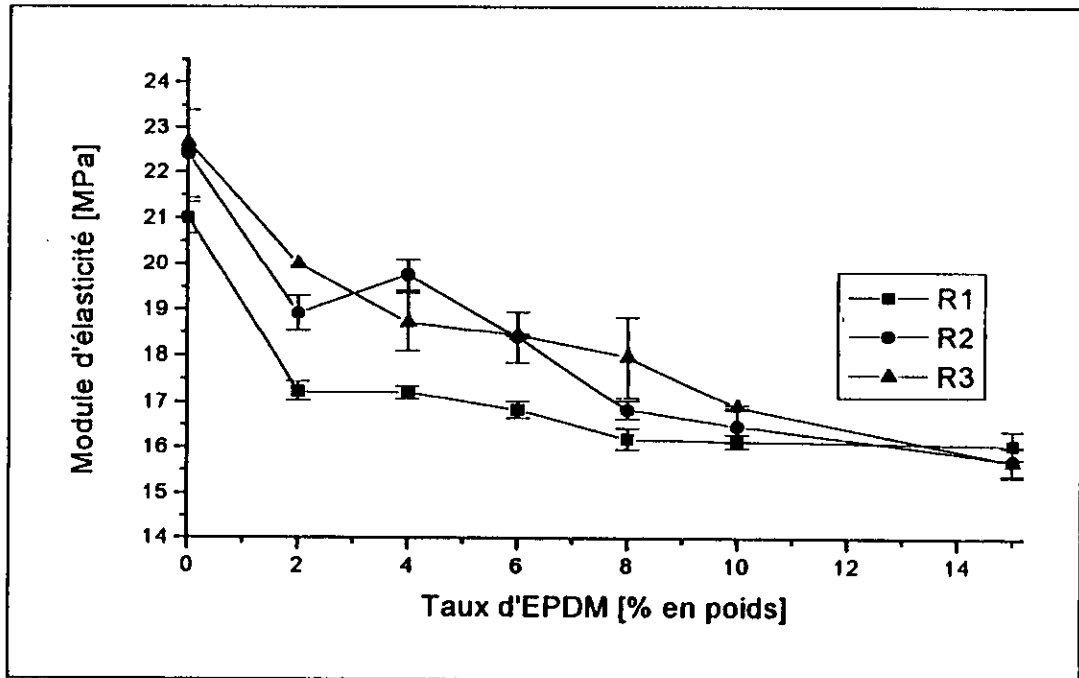


Figure VI.23. Variation du module d'élasticité en fonction du taux d'EPDM.

Le module d'élasticité a été tracé en fonction du taux d'EPDM, il est présenté dans la figure VI.23. On peut noter une diminution progressive du module d'élasticité pour les trois régénérés, ce qui est normal, car le module d'élasticité de l'EPDM est inférieur à celui du

PEBD, donc un ajout progressif de l'EPDM, provoque une diminution du module du PEBD régénéré.

- **Dureté Shore D**

La variation de la dureté Shore D en fonction du taux d'EPDM est représentée dans la figure VI. 24.

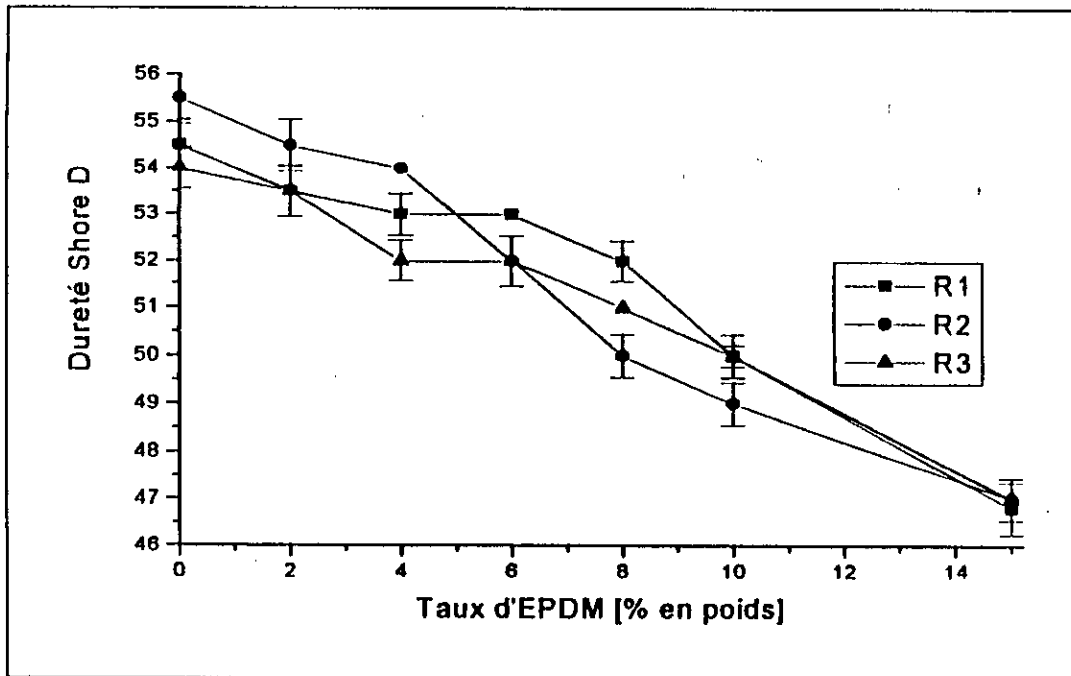


Figure VI.24. Variation de la dureté Shore D en fonction du taux d'EPDM.

La figure VI.24, montre une diminution de la dureté shore D en fonction du taux d'EPDM. Ce dernier est un caoutchouc, donc très malléable et flexible, sa dureté est inférieure à celle du PEBD. Son incorporation au PEBD est ainsi, un facteur déterminant pour la diminution de la dureté.

VI.2.2.3. ESSAI DE RESISTANCE A L'EAU

Le genre de mélanges réalisés (ou couplages) représente une valorisation appréciable pour les régénérés surtout que l'EPDM a été incorporé en faible pourcentage, ce qui est important pour la rentabilité de l'étude. Et afin d'évaluer la résistance aux contraintes extérieures conjuguées « humidité et chaleur », un essai de résistance à l'eau à 70°C a été effectué sur des éprouvettes des mélanges R1/EPDM qui ont été ensuite caractérisées par des essais de traction et dureté Shore D. Les résultats sont représentés dans les tableaux VI.8, VI.9 et VI.10 respectivement pour la résistance à la rupture, l'allongement à la rupture et la dureté Shore D.

Le tableau IV.8 permet de noter que le taux de variation de la contrainte à la rupture est de 8 % pour le mélange R1/EPDM (100/0) et de seulement 4,49 % pour le mélange R1/EPDM (100/6). Le tableau IV.9 permet de noter que le taux de variation de l'allongement à la rupture est nul pour ces mêmes mélanges. En ce qui concerne le tableau IV.10, on peut noter que les taux de variation de la dureté dans le cas de tous les mélanges sont inférieurs à 2 %. Ainsi on peut conclure que les mélanges PEBD régénérés / EPDM présentent une bonne résistance aux effets combinés de la chaleur et l'humidité.

- **Tableau IV.8.** Taux de variations de la contrainte à la rupture à 70°C dans l'eau distillé.

R1/EPDM (%)	Contrainte à la rupture (MPa)		
	0 jour	7 jours	% de variations
100/0	12	12,96	+ 08,00
94/06	16,9	17,66	+ 04,49

- **Tableau VI.9.** Taux de variations de l'allongement à la rupture à 70°C dans l'eau distillé.

R1/EPDM (%)	Allongement à la rupture (%)		
	0 jour	7 jours	% de variations
100/0	550	550	00,00
94/06	500	500	00,00

- **Tableau VI.10.** Taux de variations de la dureté Shore D à 70°C dans l'eau distillé.

R1/EPDM (%)	Dureté shore D		
	0 jour	7 jours	% de variations
100/0	53,81	53,87	+ 00,11
98/02	51,20	50,70	- 00,97
96/04	51,54	51,10	- 00,85
94/06	51,22	50,77	- 00,87
92/08	51,00	50,25	- 01,47
90/10	49,13	48,62	- 01,03
85/15	46,42	45,55	- 01,87

VI.3. RENTABILITE ECONOMIQUE DU PROCEDURE

Les tableaux VI. 11, VI. 12 et VI. 13 regroupent, respectivement, les prix des matières premières et d'énergie, les coûts des mélanges réalisés du point de vue des matières premières ainsi que la puissance des appareils utilisés.

Tableau VI.11. Prix hors taxes des matières premières et d'énergie

Matière première	Coût hors taxes [DA]
EPDM [1kg]	154,39
Di-t-bulyl peroxyde [1kg]	566,50
PEBD régénéré [1kg]	47,00
PEBD vierge [1kg]	80,00
Acide stéarique [1kg]	98,00
Coût énergétique [1 kW]	2,40

Tableau VI.12. Coûts des mélanges réalisés (matières premières)

Echantillon	Coût [DA] / 1 kg					
	EPDM /PEBD régénéré	Peroxyde		1% Acide stéarique	Mélanges avec 1 % peroxyde	Mélanges avec 1,5 % peroxyde
		1 %	1,5 %			
0/100	47,00	5,66	8,50	0,98	53,64	56,48
2/98	49,16				55,88	58,63
4/96	51,29				57,94	60,77
6/94	53,44				60,09	62,92
8/92	55,59				62,23	65,07
10/90	57,74				64,38	67,21
15/85	63,11				69,75	72,58

Tableau VI. 13. Puissance des appareils utilisés

Puissance d'appareillage			Puissance totale
Mélangeur à deux cylindres		Presse de table	
Moteurs	chauffage	7,5 kW	29,5 kW
10 kW	12 kW		

Le coût énergétique est déterminé à l'aide de la relation suivante

$$\text{Coût énergétique (DA)} = \text{énergie consommée} \times \text{prix d'1 kW}$$

énergie consommée (kWh) = puissance de la machine (kW) × durée d'utilisation (h)

→ Mélangeur : temps consommé est 15 mn $\Rightarrow 22 \times 0,250 = 5,500$ kWh

→ Presse de table : temps consommé est 7 mn $\Rightarrow 7,5 \times 0,116 = 0,875$ kWh

Coût énergétique = $(5,500 + 0,875) \times 2,40 = 15,30$ DA

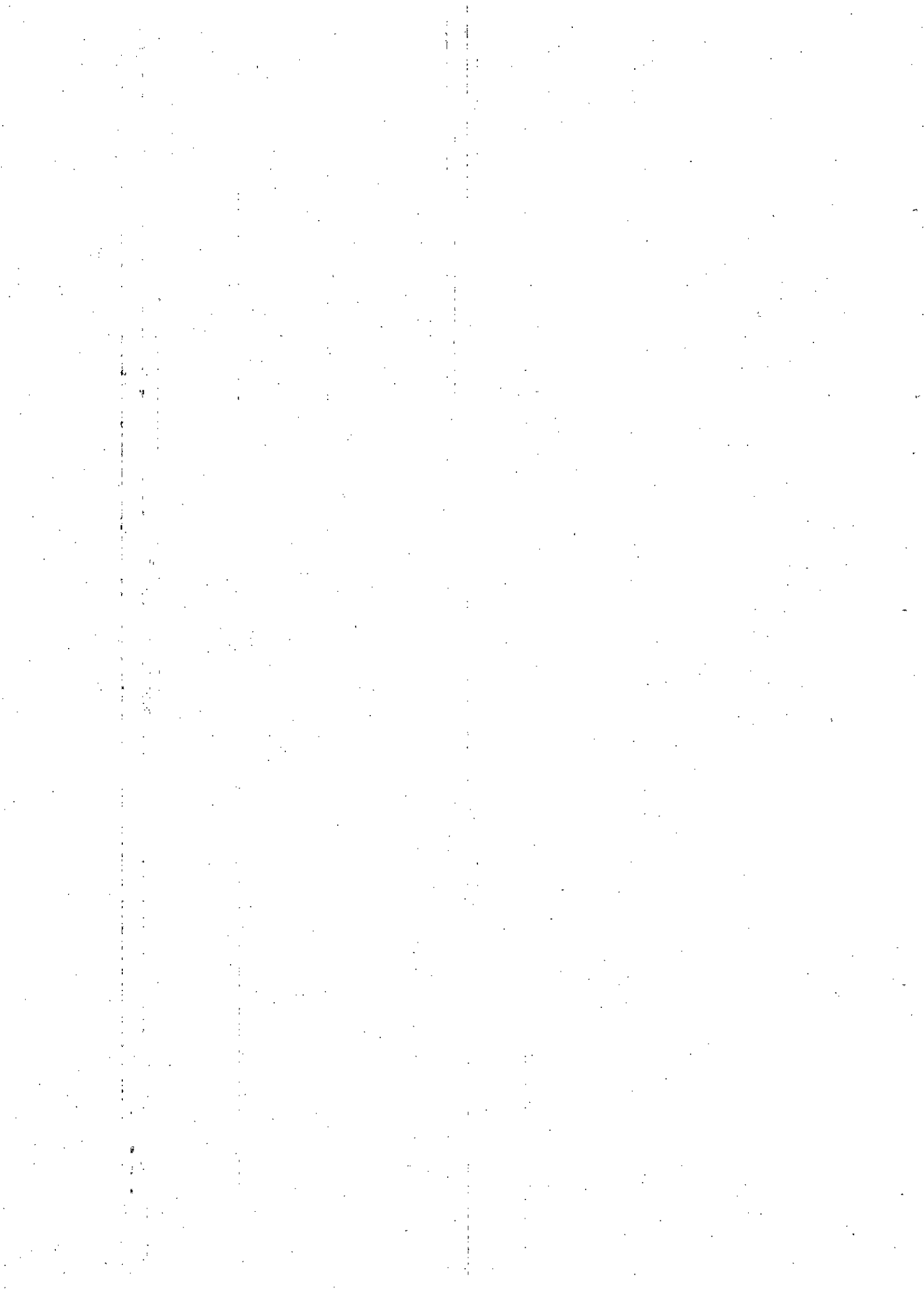
Tableau VI. 14. Coûts hors taxes des mélanges réalisés (matières premières et énergie consommée)

PEBD régénéré / EPDM	Mélanges avec 1% peroxyde [R2 et R3]	Mélanges avec 1,5% peroxyde [R1]
100/0	47,00	47,00
98/02	71,10	73,93
96/04	73,24	76,07
94/06	75,38	78,22
92/08	77,53	80,36
90/10	79,68	82,51
85/15	85,05	87,88

Le tableau VI. 14 illustre les coûts des mélanges réalisés en tenant compte à la fois du coût de la matière première et de l'énergie consommée. Il en ressort que les mélanges réalisés contenant jusqu'à 10 % en poids d'EPDM présentent un coût inférieur ou égal à celui du PEBD vierge.

CONCLUSION GENERALE





CONCLUSION GENERALE

La première partie de ce travail qui a porté sur la caractérisation physico-chimique et mécanique de trois PEBD régénérés, provenant de différents lots de déchets sales, a permis de montrer que les propriétés physico-chimiques et mécaniques mesurées dépendent du niveau de dégradation des différents PEBD régénérés. Cette dégradation, responsable de la détérioration des propriétés physiques et mécaniques, se traduit par des réactions de réticulation et des coupures de chaînes macromoléculaires. D'après les différents essais physiques et mécaniques, on a pu déduire le mode de dégradation impliqué dans le cas chacun des régénérés.

Les spectroscopies UV-Visible et infrarouge à transformée de Fourier utilisées pour étudier le niveau de dégradation des PEBD régénérés ont montré :

- La présence d'insaturations C=C liées au coupures de chaînes lors du phénomène de la thermo-oxydation.
- La présence des groupes carbonyles résultant des ruptures de chaînes suite à la dégradation photo-oxydante subie par les films agricoles

Le vieillissement artificiel thermo-oxydant effectué à 100°C pendant 14 jours a permis de mettre en évidence deux modes de dégradation pour les régénérés R1 et R3:

- Dans la première étape (qui est courte), les chaînes macromoléculaires subissent des réactions de réticulation.
- Dans la deuxième (qui est longue), les chaînes macromoléculaires se dissocient.

Et un seul mode pour le régénéré R2 qui consiste en des coupures de chaînes.

La deuxième partie, qui a servi comme passage, a montré que les propriétés en traction permettent d'optimiser le taux de peroxyde nécessaire à la vulcanisation, contrairement à l'essai au rhéomètre.

La troisième partie qui a porté sur la caractérisation des mélanges PEBD régénérés / EPDM a permis de montrer que les régénérés peuvent atteindre des contraintes élevées, des allongements appréciables et des duretés Shore D réduites. Il est à noter en plus que :

- Les contraintes à la ruptures minimales atteintes par les mélanges réalisés sont meilleures que celle du PEBD vierge même.

- Les allongements atteints par les mélanges réalisés sont du même ordre de grandeur que celui du PEBD vierge.

L'essai de vieillissement (ou résistance) dans l'eau à 70 °C pendant 7 jours a permis de mettre en évidence le bon comportement des nouveaux matériaux réalisés sous l'action combinée de l'humidité et de la chaleur.

L'étude de rentabilité effectuée a permis de montrer que les nouveaux mélanges réalisés avec des propriétés améliorées ont des prix voisins de celui du PEBD vierge. Le choix du taux d'EPDM à incorporer dépendra des facteurs suivants :

- L'application finale envisagée
- Les propriétés requises du produit fini
- Le niveau de dégradation des régénérés

• L'application recommandée pour ce genre de mélanges est l'industrie automobile en général (ex, pare-chocs de voitures), canalisation d'eau et quelques applications dans l'industrie électrique.

Le recyclage des déchets de matières plastiques est une nécessité tant écologique qu'économique. Cependant, la bonne qualité (propriétés mécaniques et physiques) des matériaux recyclés dits souvent « matériaux de second choix » n'est pas toujours satisfaisante. Dans cette optique, le présent travail a permis d'élaborer un nouveau matériau possédant des propriétés mécaniques appréciables à partir de déchets de PEBD sales et dégradés .

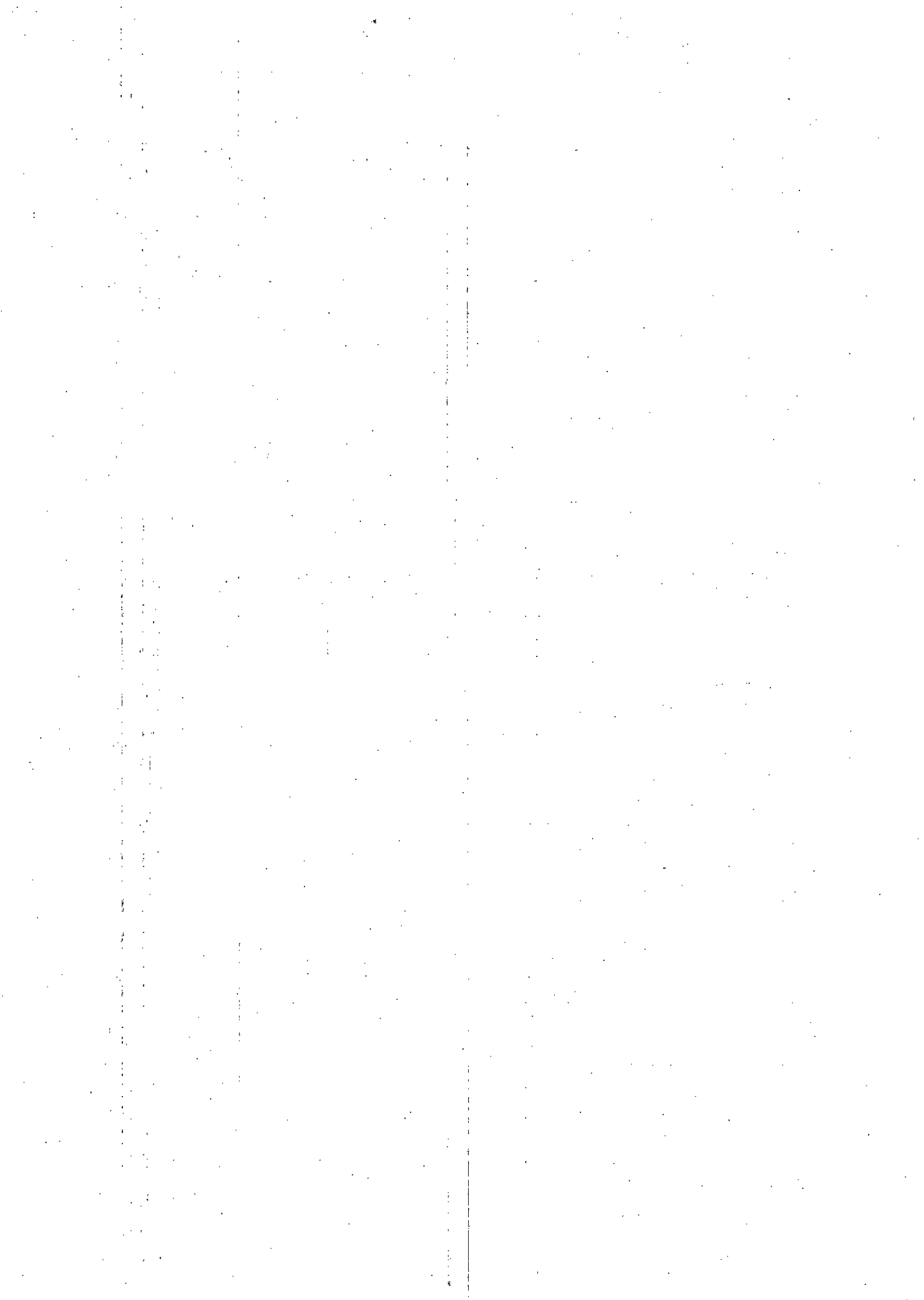
RECOMMANDATIONS

Dans le but d'approfondir la présente étude, il est recommandé :

- D'effectuer un vieillissement thermo-oxydant à différentes températures
- D'effectuer une analyse thermogravimétrique pour les différents régénérés.
- D'optimiser le taux de peroxyde au delà de 10 % en poids d'EPDM.
- D'analyser le niveau de réticulation des mélanges réalisés.



REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. PAPASPYRIDES, J. POULAKIS, « **Recycling plastics** », CD ROM Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press (1996).
- [2] M. CARREGA, « **Matériaux polymères** », Dunod, Paris (2000).
- [3] K. MACBAIN, M. ALA SAADEGHVAZIRI, « **Analytical modeling of the mechanical properties of recycled plastics** », Jour. of Mat. Eng. and per. Vol.8(3), pp 339-346 (1999).
- [4] « **La valorisation** », http://perso.wanadoo.fr/olivier.albenge/page_site/Site_mat/mat_auto/recycl2.htm.
- [5] P. GAUTRON, « **Valorisation et recyclage des déchets** », Techniques de l'Ingénieur, traité matériaux non métalliques, A 3830, pp 1-18 (1995).
- [6] J. LEIDNER, « **Plastics Waste : Recovery of economic value** », Marcel Dekker, New York (1981).
- [7] « **Les bouteilles plastiques** », <http://perso.wanadoo.fr/abccuisine/juilaout/recyclage.html>.
- [8] « **les - trois R- au nouveau-Brunswick** », <http://www.gnb.ca/0009/0372/0008/0004-f.asp>.
- [9] « **Le polyéthylène** », <http://www.igpe.ch/info1f.html>.
- [10] A. M. CHABOU, « **Etude de la valorisation du polyéthylène basse densité régénéré par recyclage mécanique** », Thèse de magistère, ENP (2000).
- [11] N. BELHANECH-BENSEMRA, A. M. CHABOU, « **Etude des Propriétés des mélanges PEBD régénéré / PEBD vierge** », Ann. Chim. Sci. Mat., 27, pp 93-105, 2002.
- [12] N.R.LEGGE, G.HOLDEN, H.E.SCHROEDER, « **Thermoplastic Elastomers** », Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York (1987).
- [13] E.MARTUSCEILLI, R.PALUMBO, M.KRYSZAWSKI, « **Polymer blends : Processing, morphology and properties** », Plenum Press, New York (1980).
- [14] « **Les plastiques** », <http://www.senat.fr/rap/o98-415/o98-41524.html>.
- [15] G.BEAMSON, G.CAVALLARO, D.T.CLARK, A.POLLICINO, A.RECCA, « **High resolution XPS of recycled polyethylene** », Polym. Degrad. Stabil 54., Elsevier Science limited pp 85-88 (1996).
- [16] F.P.LA MANTIA, « **Recycling of heterogeneous plastics wastes** », Polymer degradation and stability , vol. 42, pp 213-218 (1993).
- [17] E.VACCARO, A.T.DIBENEDETTO, S.J. HUANG, « **Yield strength of low density polyethylene-polypropylene blends** », John Wiley & Sons, pp 275-281 (1997).
- [18] J.F.DOYON, P.G.LAFLEUR, P.J.CARREAU, B.VERGNES, « **Recycling of polyolefins** », ANTEC pp 2876-2880 (1994).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [19] W. GERHARTZ, Y.S. YAMAMOTO, F.T. CAMPBELL, R. PFEFFERKORN, J.F. ROUNSAVILLE, « **ULLMANN's Encyclopedia of Industrial Chemistry** », vol. 21, VHC publishers, Germany (1992).
- [20] « **Les emballages plastiques : de la fabrication à la valorisation** ». <http://www.cercle-recyclage.asso.fr/publi/dossiers/materiaux/plastique5.htm>
- [21] R.B. SEYMOUR & T. CHENG, « **Advances in polyolefins** », Plenum Press, New York, (1987).
- [22] J.P. MERCIER, E. MARECHAL, « **Chimie des polymères** », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Suisse (1993).
- [23] J.A. BRYDSON, « **Plastics materials 3^e Ed.** », Butterworth & Co (publishers), London, (1975).
- [24] S. FÜZESSÉRY, « **Polyéthylènes basse densité** », Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites, A3310, pp 1-15 (1995).
- [25] J.F. MACADAMS, « **Polyethylene (commercial)** », CD ROM Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press (1996).
- [26] K.J. SAUNDERS, « **Organic polymer chemistry** », Chapman and Hall, London (1973).
- [27] J. BOST, « **Matières plastiques I, 2^e Ed** », Techniques et documentation (Lavoisier), Paris (1985).
- [28] J.P. ARLIE, « **Les thermoplastiques de grand tonnage** », Editions Technip, Paris (1987).
- [29] G. HAIM, « **Soudure des plastiques** », Dunod, Paris (1957).
- [30] R.V. MILBY, « **Plastics technology** », McGraw-Hill, USA (1973).
- [31] C.D. MILLS, « **Low density polyethylene. Modern Plastics Encyclopédia** », McGraw Hill, pp 62-63, New York (1992).
- [32] C.A. HARPER, « **Handbook of plastics and elastomers** », McGraw-Hill, USA (1975).
- [33] J.P. TROTIGNON, N. PIPERAUD, J. VERDU, A. DOBRACZYNSKI, « **Précis de matières plastiques** », Editions Fernand Nathan, Paris (1982).
- [34] T.O.J. KRESSER, « **Polyolefin plastics** », Reinhold Book Corporation, New York (1969).

- [35] J.BOTREL, « **Les polymères, chimie et réglementation des emballages** », Masson, Paris (1982).
- [36] J. GOSSOT, « **Les matières plastiques** », Dunod, Paris (1968).
- [37] X.V.GAUTHIER, « **Polyéthylène** », Informations Chimie N° 394, (1997-1998).
- [38] J.P.ARLIE, « **Caoutchoucs synthétiques** », Editions Technip, Paris (1980).
- [39] S.C.DAVIS, W.V.HELLENS, H.A.ZAHALKA, K.P.RICHTER, « **Ethylène-Propylène Elastomères** », Poly. Mat. Encyc., CRC press (1996).
- [40] : A.P.KURIAKOSE, « **Vulcanisation (overview)** », CD ROM Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press (1996).
- [41] D.C.MILES, J.H.BRISTON, « **Technologie des polymères** », Dunod, Paris (1965).
- [42] E.W.DUCK, « **Plastics and Rubbers** », Butterworth & co (publishers), London (1971).
- [43] M.BIRON, « **Elastomères thermoplastiques** », Techniques de l'Ingénieur, Traité plastiques et composites, AM 3400, pp 1-34 (2000).
- [44] J.R.WHITE, « **Degradation (weatherability)** », Poly. Mat. Encyc., CRC Press (1996).
- [45] D.W.VAN KREVELEN, « **Properties of polymers** », Elsevier Science Publishers B.V., (1976).
- [46] S.H. PINNER, « **Weathering and degradation of plastics** », Columbine Press(publishers), Manchester (1966).
- [47] R.D.DEANIN, S.A.ORROTH, R.W.ELIASSEN, T.N.GREER, « **Mechanism of ultraviolet degradation and stabilization in plastics** », Poly. Eng. Sci., vol.10, N°4 (1970).
- [48] G.AKAY, T.TINÇER, H.E.ERGOZ, « **A study of degradation of low density polyethylene under natural weathering conditions** », Eur. Poly. Jour., vol.16, pp 601-605, Great Britain (1980).
- [49] J.Y.CAVAILLE, M.GARCIA-RAMIREZ, G.VIGIER, « **Polymères : de la polymérisation aux propriétés** », Polytechnica, Paris (1996).
- [50] T.KELEN, « **Polymer degradation** », Van Nostrand Reinhold company, New York (1982).
- [51] E.FANTON, B.ATHENOR, H.SEINERA, R.ARNAUD, J.LEMAIRE, « **Vieillessement naturel et photovieillessement accéléré** », Caoutchoucs et plastiques N°659, pp 135-140 (1986).
- [52] J.PABIOT, J.VERDU, « **The change in mechanical behavior of linear polymers during photochemical aging** », Poly. Eng. Sci., vol. 21, N°1, pp 32-38 (1981).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [53] L.MASCIA, « **The role of additives in plastics** », Edward Arnold Publishers, London (1974).
- [54] C.C.CHU, « **Structure Materials (Current Research and Development)** », CD ROM Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press (1996).
- [55] G.SUDESH KUMAR, « **Biodegradable polymers, prospects and progress** », Marcel DEKKER, New York (1987).
- [56] X.Z.MATTHEUS, F.A.GOOSEN, « **Biodegradable polymers** », CD ROM Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press (1996).
- [57] S.H.IMAM, S.H.GORDON, R.V.GREENE, « **Starch biodegradation (In Starch-Plastic Blends)** ». CD ROM Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press (1996).
- [58] D.C.MILES, J.H.BRISTON, « **Plastifiants stabilisateurs et additifs connexes** », Technologie des polymères, Dunod, Paris (1968).
- [59] W.SCHNABEL, « **Polymer degradation principles and practical application** », Carl Hanser Verlag, Munchen Wien (1981).
- [60] G.SCOTT, « **Developments in polymer stabilisation 1** », Applied Science Publishers, London (1979).
- [61] K.J.SCHULTHEIS, « **Stabilisation à la lumière des films de polyéthylènes** », Caoutchoucs et plastiques N°668, pp 81-84 (1987).
- [62] W.Y.LAU, P.G.KING, « **Hindred Amine Light Stabilizers, monomeric** », CD ROM Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press (1996).
- [63] G.DE LAPASSE, « **Polyoléfines stabilisés aux Hals: limites d'emploi** », Caoutchoucs et plastiques N°766, pp 32-36 (1998).
- [64] P.NAE SON, « **UV stabilisers. Modern Plastics Encyclopedia** », McGraw Hill, p 209, New York (1990).
- [65] M. LABROSSE, « **Essais physico-chimiques généraux** », Techniques de l'Ingénieur, Traité matériaux non métalliques, A 3520, pp 1-20 (1995).
- [66] Norme ISO 1133 (F), « **Détermination de l'indice de fluidité à chaud des thermoplastiques** » (1981).
- [67] J.GOSSOT, « **Les matières plastiques 3^e Ed.** », Dunod, Paris (1967).
- [68] G. TEYSSÉDRE, C. LACABANNE, « **Caractérisation des polymères par analyse thermique** », Techniques de l'ingénieur, AM 3274, pp 1-14(1997).
- [69] J.F. MAY, « **Techniques de transformation des matières plastiques** », deuxième fascicule, université de Saint-Etienne (19975).
- [70] J.V.DAWKINS, « **Developments in polymer characterisation-1** », Applied Science Publishers, London (1978).
- [71] C.EYRAUD, A.ACCARY, « **Analyses thermique et calorimétrie différentielles** », Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse chimique et caractérisation, P 1295, pp 1-15 (1992).

- [72] « **Differential Scanning Calorimetry** », <http://www.psrc.usm.edu/macrog/index.htm>
- [73] R.M.SILVERSTEIN, G.C.BASLER, MORILL, « **Identification spectrométrique de composés organiques** », De Boeck et Larcier, Paris et Bruxelles (1998).
- [74] J.DENIS, J.BRIANT, J.C.HIPEAUX, « **Physico-chimie des lubrifiants** », Editions Technip, Paris (1997).
- [75] M.HAMON, F.PELLERIN, M.GUERNET, G.MAHUZIER, « **Chimie analytique.3. méthodes spectrales et analyse organique** », Masson, Paris (1990).
- [76] J.V.DAWKINS, « **Developments in polymer characterisation-4** », Applied Science Publishers, London and New York (1983).
- [77] F.ROUESSAC, A.ROUESSAC, « **Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes 5^e Ed.** », Dunod, Paris (2000).
- [78] M.DALIBART, L.SERVANT, « **Spectroscopie infrarouge** », Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et caractérisation, P 2845, pp 1-26 (1995).
- [79] G.DANA, « **Constantes des spectres ultraviolets** », Techniques de l'Ingénieur, Traité Constantes physico-chimiques K1015, pp 1-15 (2001).
- [80] J.V.DAWKINS, « **Developments in polymer characterisation-3** », Applied Science Publishers, London and New Jersey (1982).
- [81] D.R.BROWNING, « **Méthodes spectroscopiques** », Masson et C^o, Paris (1974).
- [82] F.RAHMA, « **Spectrométrie d'absorption de l'Ultraviolet et du Visible** », IAP, Boumerdés (2002).
- [83] Norme ISO /R 527, « **Détermination des caractéristiques en traction** » (1966).
- [84] P.KRAWCZAK, « **Essais mécaniques des plastiques** », Techniques de l'Ingénieur, Traité plastiques et composites AM 3510, pp 1-20 (1999).
- [85] Norme ISO 868 (F), « **Détermination de la dureté par pénétration au moyen d'un duromètre (dureté Shore)** » (1978).
- [86] Norme ISO 3417 (F), « **Détermination des caractéristiques de vulcanisation à l'aide d'un rhéomètre à disque oscillant** » (1991).
- [87] Norme ISO/R 1183 (F), « **La masse volumique et la densité relative des matières plastiques à l'exclusion des plastiques alvéolaires** » (1970).
- [88] Norme ISO 62 (F), « **Détermination de l'absorption d'eau** » (1980).
- [89] Norme ISO 188, « **Essais de résistance au vieillissement accéléré ou à la chaleur** » (1976).
- [90] Norme ISO 1817 (F), « **Résistance aux liquides** » (1975).
- [91] D.BRAUN, « **Simple methods for identification of plastics** », Carl HanserVerlag, Munich (1999).

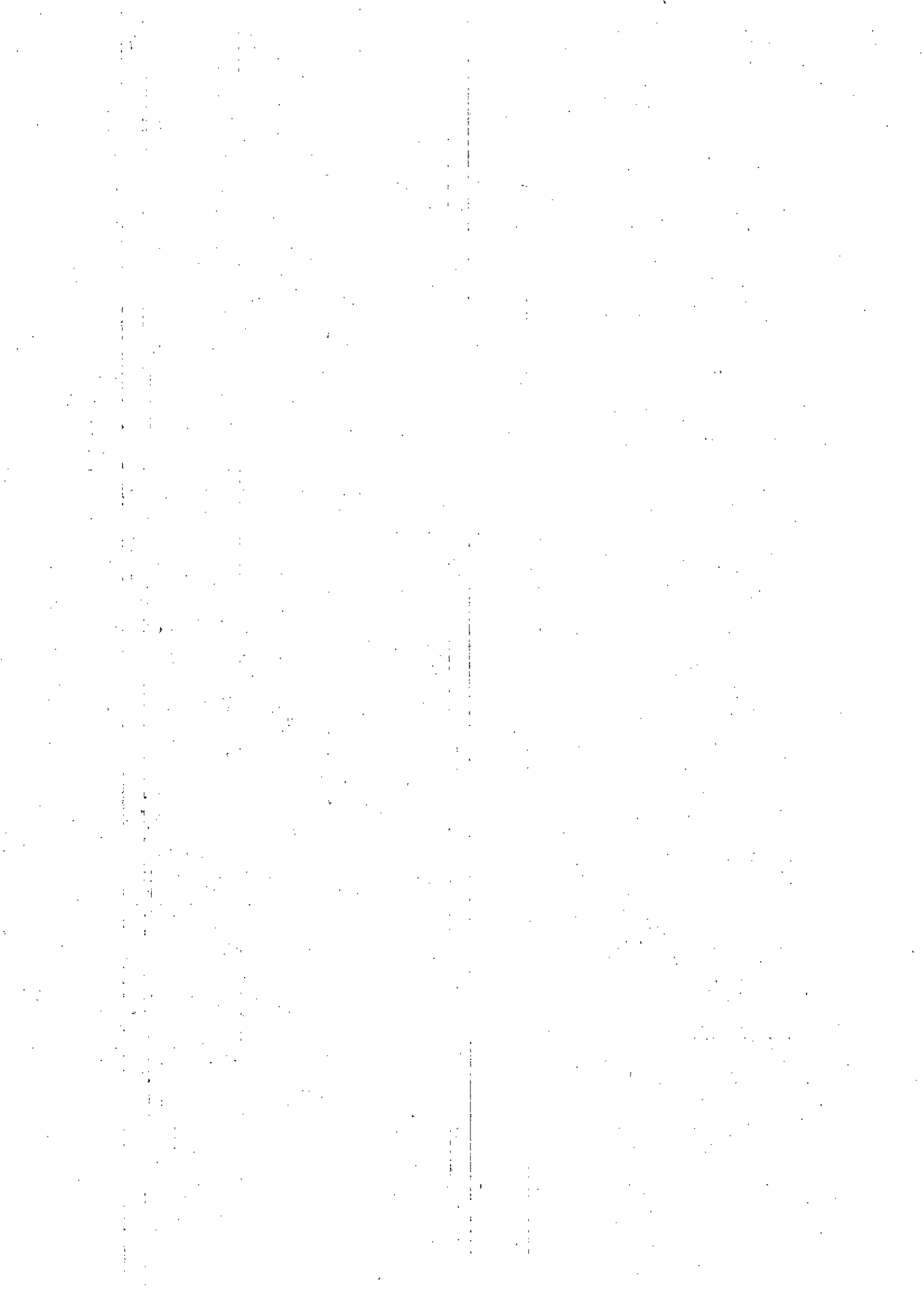
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [92] B.TERSELIUS, U.W.GEDDE, J-F.JANSSON, « **Structure and morphology of thermally oxidized high density polyethylene pipes** », Polym. Eng. Sci., vol 22, N° 07, pp 422-431 (1982).
- [93] J.M.G.COWIE, « **Polymers : chemistry and physics of modern plastics** », Billing & Sons, Great Britain (1973).
- [94] G. DUPONT, M.DUTEIL, C.LEGUEUT-BERNARD, « **Cours de chimie organique** », Ed Marketing, Paris (1986).
- [95] G.SOCRATES, « **Infrared characteristic group frequencies** », John Wiley & Sons, New York (1980).
- [96] F.KHABBAZ, A-C.ALBERTSSONC, S.KARLSSON, « **Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation** », Polym. Degrad. Stab. Vol 63, pp 127-138 (1999).
- [97] G.ALLEN, J.C.BEVINGTON, G.C.EASTMOND, A.LEDWITH, S.RUSSO, P.SIGWALT, « **Comprehensive polymer science. Vol. 06** », Pergamon Press, Oxford (1989).
- [98] C.OUDET, « **Polymères : structure et propriétés** », Masson, Paris (1993).
- [99] S.A.BARR-KUMARAKULASINGHE, « **Modelling the thermal oxidative degradation kinetics of polyethylene film containing metal pro-oxidants** », Polymer, vol 35, N°5, pp 995-1003 (1994).



ANNEXES





ANNEXES

Annexe A. Résultats des essais de caractérisation mécanique des régénérés en vieillissement thermo-oxydant

avec, σ : résistance à la rupture

ε : allongement à la rupture

ρ : masse volumique

yEr : écart type

Tableau A.1. Résultats de la caractérisation mécanique du régénéré R1.

Temps (jours)	σ [MPa]	yEr [MPa]	ε [%]	yEr [%]	$\Delta\sigma_r$ [%]	$\Delta\varepsilon_r$ [%]	Dureté Shore D	yEr
0	12,000	0,200	556,25	12,50	0,000	0,00	54,5	0,10
1	12,120	0,120	612,50	53,03	1,000	10,11	55,0	0,00
2	12,400	0,278	512,50	25,00	3,333	-07,86	55,6	0,54
3	12,090	0,127	400,00	35,35	0,750	-28,08	56,4	0,00
4	11,760	0,339	350,00	35,35	-2,000	-37,07	56,8	0,44
5	11,670	0,305	312,50	32,27	-2,750	-43,82	57,1	0,54
7	11,405	0,300	216,66	28,86	-5,000	-61,05	57,6	0,50
9	11,405	0,025	187,33	37,50	-5,000	-66,32	58,0	0,00
11	11,372	0,188	150,00	40,82	-5,250	-73,03	58,2	0,27
14	11,352	0,140	118,75	37,50	-5,416	-78,65	58,2	0,44

Tableau A.2. Résultats de la caractérisation mécanique du régénéré R2.

Temps (jours)	σ [MPa]	yEr [MPa]	ε [%]	yEr [%]	$\Delta\sigma_r$ [%]	$\Delta\varepsilon_r$ [%]	Dureté Shore D	yEr
0	12,640	0,565	532,50	47,16	00,000	00,00	55,5	0,50
1	10,353	0,266	450,00	40,82	-18,117	-15,49	55,6	0,54
2	09,215	0,219	375,00	35,35	-27,163	-29,57	56,2	0,44
3	09,125	0,969	335,00	49,49	-27,848	-37,08	57,0	0,54
4	09,135	0,148	300,00	20,00	-27,767	-43,66	57,5	0,00
5	08,276	0,352	200,00	50,00	-34,572	-62,44	58,0	0,35
7	06,765	0,148	200,00	00,00	-46,518	-62,44	58,5	0,57
9	06,250	0,353	200,00	40,80	-50,553	-62,44	59,2	0,44
11	05,893	0,011	200,00	20,41	-53,401	-62,44	60,0	0,35
14	05,043	0,124	200,00	40,82	-60,126	-62,44	60,0	0,00

ANNEXES

Tableau A.3. Résultats de la caractérisation mécanique du régénéré R3.

Temps (jours)	σ [MPa]	y_{Er} [MPa]	ε [%]	y_{Er} [%]	$\Delta\sigma_r$ [%]	$\Delta\varepsilon_r$ [%]	Dureté Shore D	y_{Er}
0	08,920	0,369	300,00	40,82	0,000	00,00	54,0	0,16
1	09,370	0,914	150,00	40,82	5,040	-50,00	56,0	0,00
2	11,123	0,125	125,00	00,00	24,663	-58,33	57,1	0,22
3	10,500	0,000	90,00	12,24	17,716	-70,00	57,8	0,44
4	10,498	0,352	80,00	26,45	17,600	-73,00	58,0	0,00
5	10,400	0,251	81,25	12,50	16,591	-72,91	58,4	0,54
7	10,000	0,081	75,00	00,00	12,109	-75,00	58,8	0,27
9	10,000	0,163	75,00	00,00	12,109	-75,00	59,1	0,22
11	10,000	0,000	68,75	12,50	12,109	-77,08	60,0	0,35
14	09,980	0,238	62,50	14,43	11,883	-79,16	60,0	0,35

Annexe B. Résultats des essais d'optimisation du taux de peroxyde

Tableau B.1. Résultats des essais du rhéomètre.

Taux de peroxyde	Couple maximal [dNm]					
	R1/EPDM		R2/EPDM		R3/EPDM	
	98/2	90/10	98/2	90/10	98/2	90/10
0,5	11,32	13,87	16,11	16,09	11,16	11,69
1,0	18,15	20,72	21,44	22,32	18,87	21,02
1,5	27,90	31,41	29,87	33,01	25,81	28,76
2,0	34,21	40,50	35,25	42,00	32,21	39,54
3,0	48,66	60,39	46,98	57,26	44,45	54,93

Tableau B.2. Résultats des essais de résistance à la rupture.

Taux de peroxyde	R1/EPDM		R2/EPDM		R3/EPDM	
	98/2	90/10	98/2	90/10	98/2	90/10
0,5	14,510	14,040	15,630	15,650	13,840	14,040
1,0	13,964	14,870	18,240	18,000	14,510	14,440
1,5	16,640	17,800	17,280	17,620	16,310	13,040
2,0	14,770	15,160	16,760	17,680	15,610	12,180
3,0	14,820	12,690	16,910	16,090	15,290	12,410

Annexe C. Résultats de la caractérisation physique et mécanique des mélanges du PEBD régénéré / EPDM.

Tableau C.1. Résultats de la caractérisation mécanique des mélanges PEBD régénéré R1/ EPDM.

Taux d'EPDM	σ [MPa]	yEr [MPa]	ϵ [%]	yEr [%]	Module d'Young [MPa]	yEr [Mpa]	Dureté Shore D	yEr
0	12,000	0,200	550,00	17,67	21,006	0,337	54,5	0,55
2	16,640	0,376	575,00	20,41	17,240	0,207	53,5	0,55
4	15,070	0,251	460,00	35,35	17,210	0,144	53,0	0,45
6	15,890	0,598	490,00	57,73	16,840	0,180	53,0	0,00
8	16,855	0,585	500,00	35,35	16,200	0,235	52,0	0,45
10	17,520	0,428	525,00	25,00	16,146	0,150	50,0	0,45
15	16,736	0,435	500,00	30,61	16,066	0,305	46,8	0,54

Tableau C.2. Résultats de la caractérisation mécanique des mélanges PEBD régénéré R2/ EPDM.

Taux d'EPDM	σ [MPa]	yEr [Mpa]	ϵ [%]	yEr [%]	Module d'Young [MPa]	yEr [Mpa]	Dureté Shore D	yEr
0	12,640	0,678	525,00	20,41	22,405	0,974	55,5	0,55
2	18,660	0,516	625,00	17,67	18,928	0,375	54,5	0,55
4	16,260	0,731	525,00	17,67	19,760	0,336	54,0	0,00
6	16,000	0,790	600,00	20,41	18,400	0,547	52,0	0,55
8	17,240	1,730	650,00	35,35	16,840	0,200	50,0	0,45
10	18,010	0,743	650,00	17,67	16,480	0,343	49,0	0,45
15	18,053	1,542	700,00	00,00	15,720	0,314	47,0	0,45

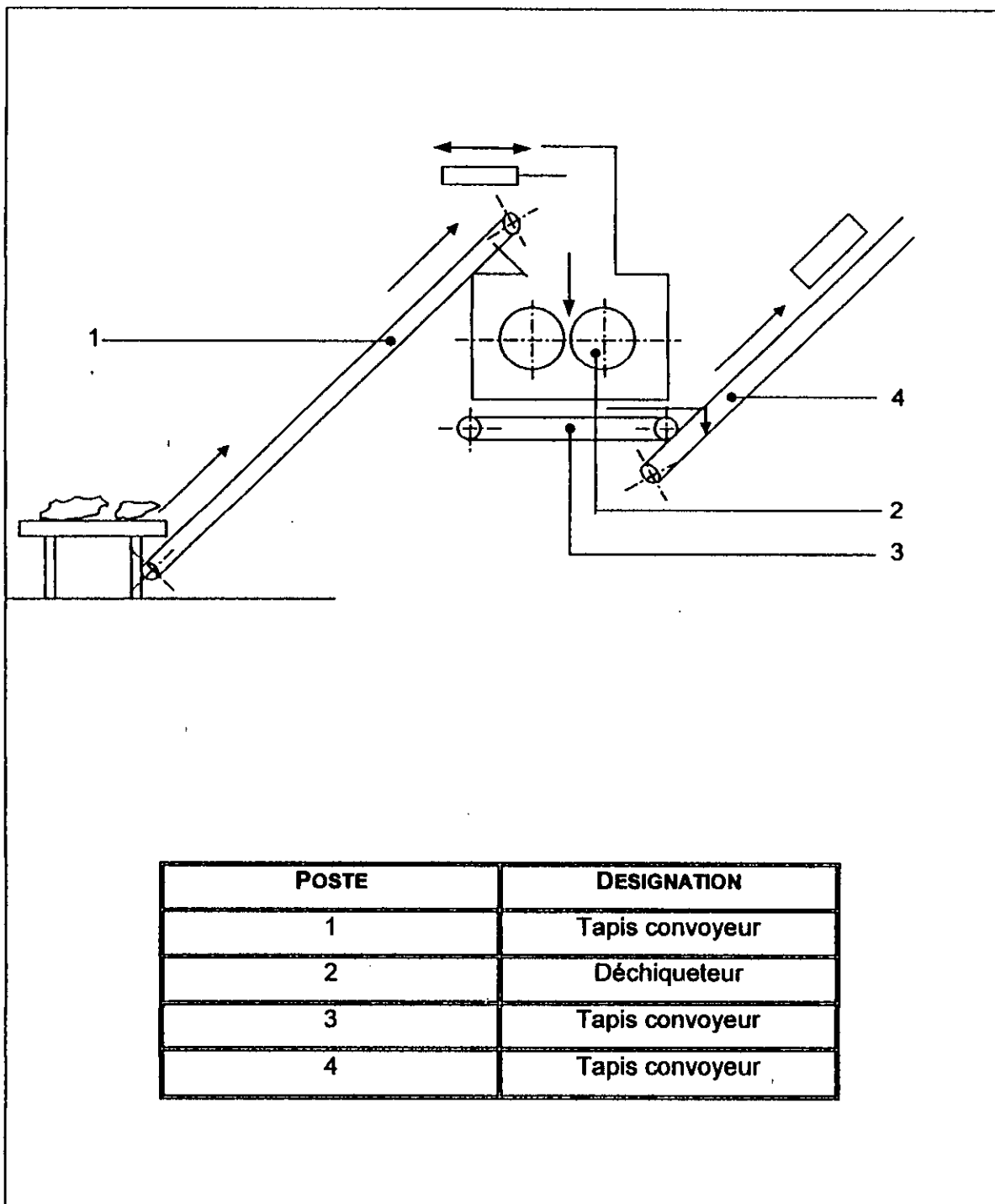
Tableau C.3. Résultats de la caractérisation mécanique des mélanges PEBD régénéré R3/ EPDM.

Taux d'EPDM	σ [MPa]	yEr [Mpa]	ϵ [%]	yEr [%]	Module d'Young [MPa]	yEr [Mpa]	Dureté Shore D	yEr
0	8,920	0,160	325,00	35,35	22,660	0,000	54,0	0,45
2	14,500	0,544	400,00	40,82	20,000	0,000	53,5	0,55
4	15,120	1,002	550,00	40,82	18,726	0,635	52,0	0,45
6	15,600	0,374	525,00	35,35	18,440	0,028	52,0	0,55
8	14,560	0,800	500,00	20,41	17,973	0,866	51,0	0,00
10	14,440	0,490	500,00	35,35	16,906	0,030	50,0	0,22
15	16,340	0,899	600,00	28,86	15,685	0,322	47,0	0,45

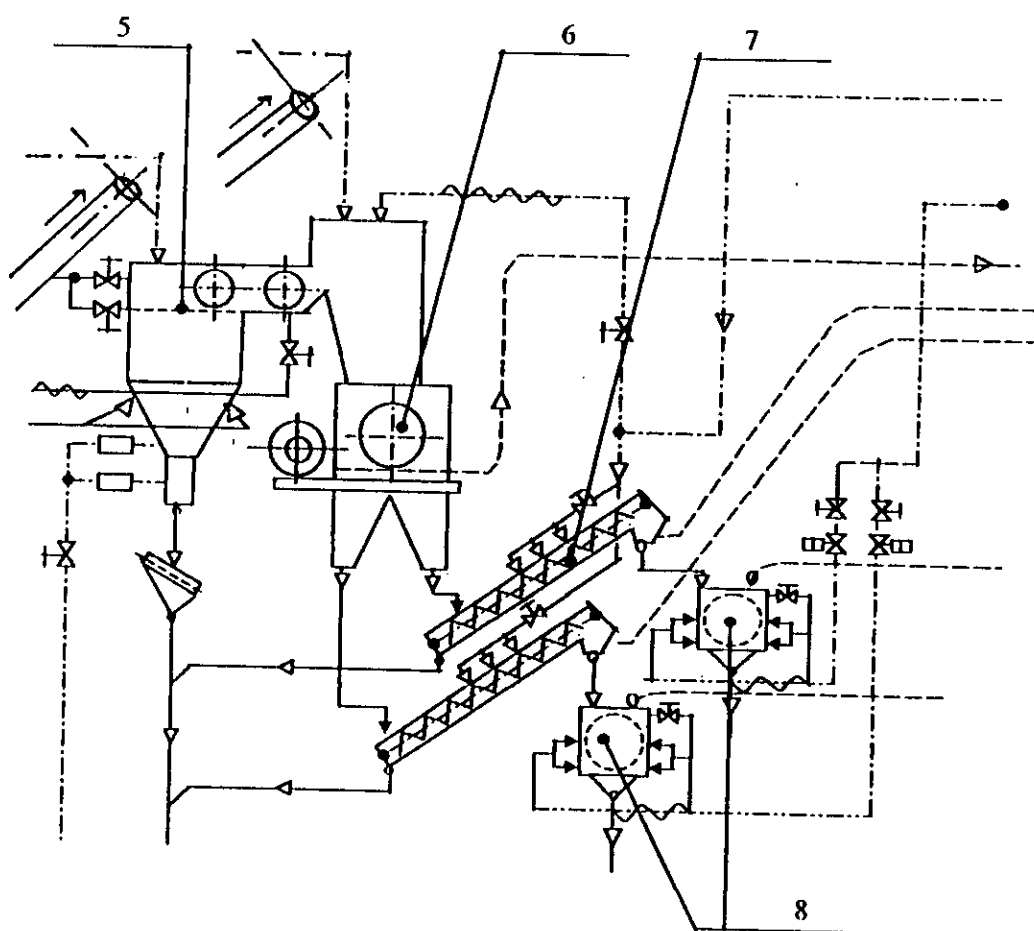
ANNEXES

Tableau C.4. Résultats de la caractérisation physique des différents mélanges PEBD régénérés / EPDM.

Taux d'EPDM	R1/EPDM			R2/EPDM			R3/EPDM		
	ρ [g/cm ³]	yEr	Absorption d'eau	ρ [g/cm ³]	yEr	Absorption d'eau	ρ [g/cm ³]	yEr	Absorption d'eau
0	0,929	10 ⁻⁴	0,0483	0,922	0,001	0,0482	0,930	0,002	0,0534
2	0,935	0,008	0,0305	0,929	0,002	0,0360	0,928	0,002	0,0342
4	0,934	0,005	0,0198	0,927	0,007	0,0290	0,927	0,012	0,0306
6	0,934	0,002	0,0177	0,921	0,000	0,0279	0,925	0,003	0,0209
8	0,932	0,001	0,0138	0,916	0,008	0,0230	0,924	0,007	0,0183
10	0,920	0,002	0,0118	0,907	0,005	0,0210	0,921	0,004	0,0074
15	0,913	0,005	0,0072	0,904	0,004	0,0106	0,916	0,002	0,0054

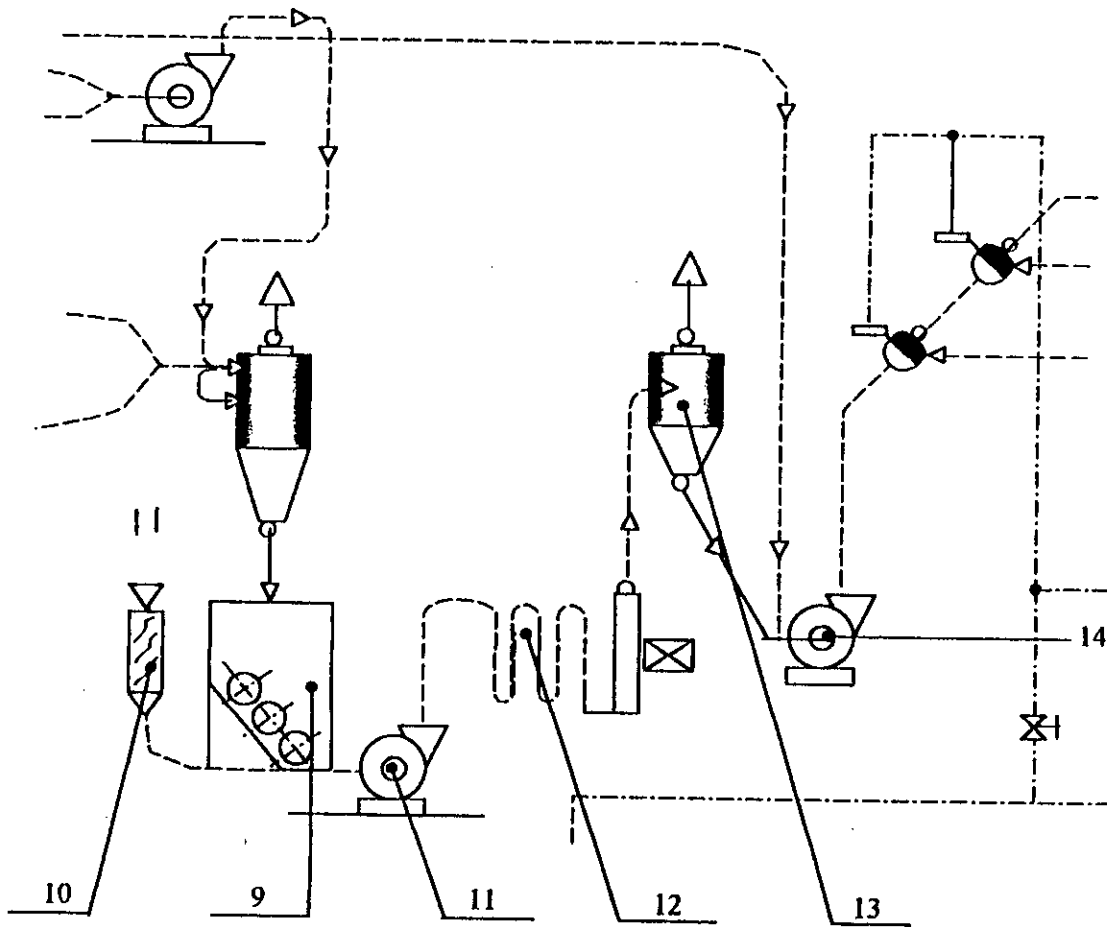
SCHEMA DE L'UNITE DE REGENERATION TP1/R DE ROUIBA

(1)



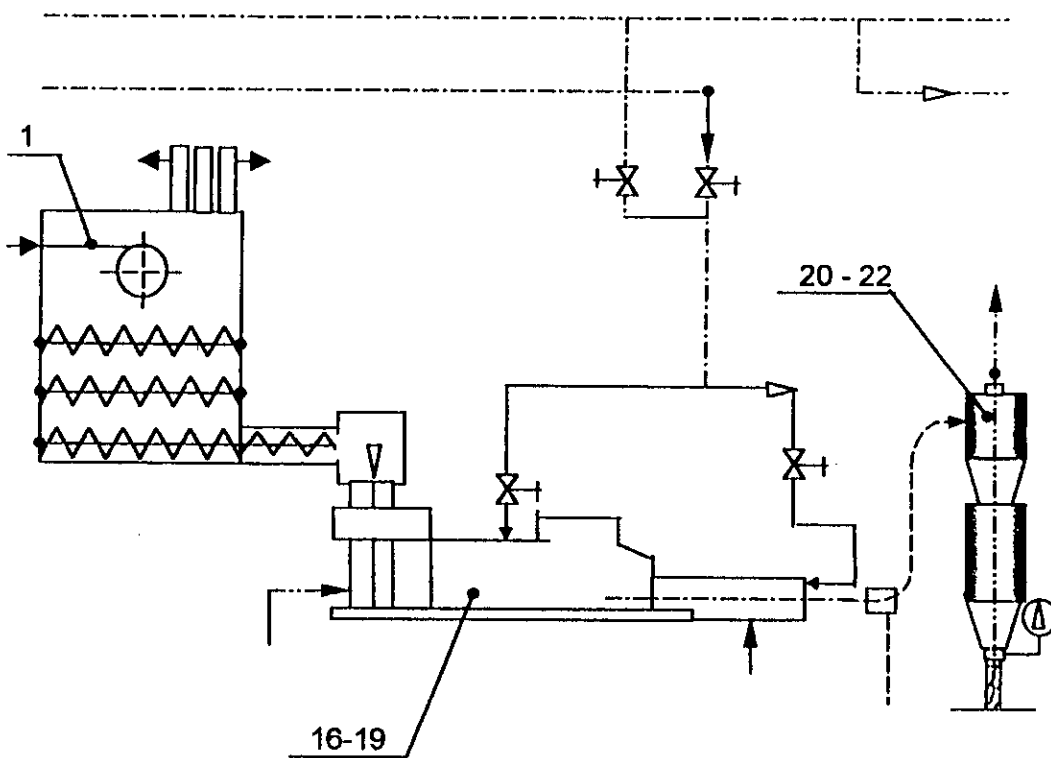
POSTE	DÉSIGNATION
5	Bac de lavage
6	Broyeur
7	Laveur par friction
8	Sécheur

(2)



POSTE	DÉSIGNATION
9	Silo tampon de dosage
10	Réchauffeur d'air
11	Ventilateur de transport
12	Ligne de séchage thermique
13	Cyclone
14	Ventilateur de transport

(3)



POSTE	DÉSIGNATION
15	Silo à palettes
16 - 19	Extrudeuse
20 - 22	Dispositif d'ensachage avec pesage

(4)