

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Supérieure Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

MÉMOIRE DE MAGISTER

Présenté par :
MADAME BOUTOUCHENT GUERFI NABILA
Ingénieur d'état en Génie des Procédés Industriels
Option : Génie de Chimique

Pour l'obtention du titre de
Magister en Génie de l'Environnement
Option : Génie de l'Environnement

THEME

***Valorisation du polyéthylène basse densité régénéré
par couplage avec le polypropylène en présence
d'agent compatibilisant***

Président :	R. KERBACHI	Professeur	ENSP, Alger
Rapporteur :	N.BELHANECHÉ	Professeur	ENSP, Alger
Examineurs :	M.TEGUAR	Maître de conférence	ENSP, Alger
	D.AMOKRANE	Chargée de cours	IAP, BOUMERDES
	M.NAKIB	Chargé de cours	ENSP, ALGER
Invités :	K.CHAMI	Directeur de production	INJELEC, Rouiba
	S.ALIANE	Directeur de production	CATEL, Oued Smar
	A.BESSAIAH	Chef de centre	ENPC, Rouiba

Année universitaire : 2007/2008

الملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تحسين خاصيات مادة البولي إيثيلان ذو الكثافة سفلى (P E b d) المسترجعة من طرف وحدة المؤسسة الوطنية للبلاستيك و المطاط (TP1/R) في الروبية. تم هذا التحسين بمرج المادة المسترجعة مع مادة البولي بروبيلان (PP) بإضافة عنصر الانسجام (VISTAMAXX VM 6100) أو (XXELORAVA 1801) لهذا الغرض تم استعمال نوعين من ال P E b d المسترجع و المؤخود من مصادر نفائية مختلفة و ذلك لدراسة الخصائص الميكانيكية و كذلك الاستجابة للتزمين الاصطناعي المكيف تحت درجة حرارة 100 ° م لمدة 14 يوم. بعد ذلك تمت دراسة الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للخليط .

أخيرا , تم دراسة تأثير عنصر الانسجام (VISTAMAX X VM 6100) أو (EXXELORAVA 1801) لهدف مقارنة المزيج P E b d /PP ذو النسبة المئوية 50/50 متبعين الخصائص الفيزيائية و الكيميائية الناتج المتحصل عليها تدل مدى تحسين عنصر الانسجام على الخصائص الميكانيكية على المزيج. **كلمات المفاتيح:** P E b d , مسترجع , PP , استرجاع النفايات البلاستيكية , النفايات البلاستيكية , عنصر الانسجام , الخصائص .

Résumé

Cette étude porte sur la valorisation de deux polyéthylènes basse densité (PEbd) régénérés provenant de déchets sales de différentes origines (films agricoles et pochettes de lait) produits par l'unité TP1/R de l'entreprise nationale des plastiques et caoutchoucs (ENPC) de Rouiba par couplage avec le polypropylène (PP) en présence de compatibilisant (EXXELOR VM 1801 OU VISTAMAXX VM 6100).

Pour cela, les échantillons de PEbd régénérés ont été caractérisés. Leurs propriétés physico-chimiques (masse volumique, indice de fluidité, absorption d'eau, résistance à l'eau, température de fusion, spectroscopies UV-visible et infrarouge à transformé 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 étudiés.

Ensuite, des mélanges PEbd régénérés/PP de différentes compositions ont été réalisés et ont subi une caractérisation physique (masse volumique, absorption d'eau) et mécanique (essai de traction et dureté shore D).

Enfin, l'influence de l'ajout d'un compatibilisant au mélange binaire dans la même proportion a été considérée. Des caractérisations physiques (masse volumique, absorption d'eau et analyse de la morphologie par microscopie électronique à balayage) et mécaniques (essai de traction et dureté de Shore D) ont été effectuées. Le comportement sous l'action combiné 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, PP, valorisation, déchets des plastiques, compatibilisant, propriétés.

Abstract

The aim of this work is to study the valorisation of two regenerated low density polyethylene (LDPE) coming from dirty wastes and produced by TP/R from "Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchocs" (ENPC) of Rouiba. This valorisation consists in blending LDPE with polypropylene (PP) by using a compatibilizer: EXXELOR VM 1801 or VISTAMAXX VM 6100.

The first step was the determination of the physico-chemical properties of the two samples of regenerated LDPE (density, melt flow index, water absorption, melting temperature UV-visible and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopies), the mechanical properties (tensile and Shore D hardness) and the study of the thermo-oxydative ageing at 100° C for 14 days. The second step was the physical (density, water absorption) and mechanical characterization of LDPE/PP blends. In the last step, the effect of a compatibilizer on the properties of LDPE/PP in the same proportion was considered. Physical characterization (density, water absorption and morphology analysis by scanning electron microscopy) and mechanical properties were carried out. The behaviour under the conjugated effect of heat and water was determined at 70°C for 7 days.

The results showed that this kind of blending has contributed considerably in performing properties of regenerated LDPE.

Key of words: regenerated LDPE, PP, valorisation, plastics wastes, compatibilizer, properties.

Mes plus sincères remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu

Ce travail a été effectué au laboratoire des Sciences Techniques de l'Environnement du département Génie de l'Environnement; sous la direction de madame N.BELHANECHÉ, Professeur à l'ENSP a qui je tiens à exprimer mes sincères remerciement pour ses conseils, sa gentillesse, son enthousiasme, son aide tout au long de ce travail, et pour sa correction minutieuse de ce mémoire. Je ne saurais en quelques mots exprimer toute la reconnaissance que je lui porte.

Je remercie vivement monsieur R.KERBACHI, professeur à l'ENSP, d'avoir accepté de présider ce jury.

Ma reconnaissance s'adresse également aux membres de jury qui ont bien voulu examiner ce travail : monsieur M.TEGUAR, maître de conférences à l'ENSP, madame D.AMOKRANE, chargée de cours à l'IAP et monsieur M. NAKIB, chargé de cours à l'ENSP.

Mes profonds remerciements vont également à monsieur S.BOUKOUBAL, Chef du département plastique de l'Institut Algérien du Pétrole et madame D.AMOCRANE chargée de cours au même institut, pour leur gentillesse, leurs conseils et les encouragements qu'ils m'ont prodigués au cours de cette année. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus sincère gratitude, sans oublier madame KHODJA, technicienne de laboratoire et mademoiselle THAPTI technicienne de laboratoire de l'IAP.

Je remercie du fond du cœur Mr CHAMI, Directeur d'INJELEC de m'avoir accueilli dans son atelier et Mr CHAABAN pour l'aide qu'il ma accordée.

J'adresse mes remerciements aussi à Mr A.BESSAYAH, chef du centre de traitement des déchets à l'unité ENPC Rouiba, pour m'avoir fourni le matériau de mon travail, pour sa gentillesse, ses encouragements et pour m'avoir permis d'accéder aux laboratoires de son unité.

Mr ALLOUCHE, responsable de laboratoire de CATEL, a également participé à ce travail. Je le remercie vivement pour ses explications toujours limpides et son suivi de l'évolution du travail. Je tiens aussi à remercier M^r ALIANE directeur de CATEL pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, pour son dévouement et sa gentillesse.

Que mademoiselle MESSEGUEM, chef de service de la société CABEL, accepte mes remerciements pour l'aide apportée dans les essais de dureté.

Je teins à remercier tout le personnel des sociétés CABEL, INJELEC, CATEL et IAP.

Je remercie du fond du cœur tous mes amis (en particulier LATRECHE et SABRI) et l'ensemble des étudiants chercheurs du laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement, pour m'avoir soutenue pendant ces deux années.

Enfin, Merci maman, ma sœur, mon époux pour tout.

Merci encore une fois.

A mon trésor et adorable jolie fille, MELINA

Ta maman

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 Composition moyenne des ordures ménagères en France (ADEME, 2002)	6
Tableau I.2 Composition des déchets polymères dans les ordures ménagères.....	6
Tableau I.3 Evolution des propriétés des ordures ménagères.....	7
Tableau I.4 Quelques chiffres par Catégories/Matériaux recyclables.....	10
Tableau II.1 Significations des différents logos.....	13
Tableau II.2 comparaison pouvoir calorifique de divers combustibles.....	15
Tableau III.1. Les propriétés mécaniques des polyéthylènes.....	23
Tableau III.2. Les propriétés mécaniques du polypropylène	26
Tableau IV.1 Différents facteurs climatiques influençant la dégradation du PE.....	32
Tableau VI.1 Les polyéthylènes régénérés utilisés.....	55
Tableau VI.2 Les autres matériaux utilisés.	55
Tableau VI.3 Composition des différentes formulations PEbd _{régénéré} /PP	59
Tableau VI.4 Composition des différentes formulations PEbd/PP	59
Tableau VII.1 Caractéristiques physiques du PEBD vierge, des PEBD régénérés et du PP...	63
Tableau VII.2 Les groupements fonctionnels caractéristiques du PEbd et des régénérés	68
Tableau VII.3 Taux d'oxydation des PEBD vierge et régénérés.....	68
Tableau VII.4 Caractéristiques mécaniques du PEBD vierge, des deux régénérés R1 et R2 et du PP.....	69
Tableau VII.5 Taux de variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de compatibilisant.....	90
Tableau VII.6 Taux de variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux de compatibilisant.....	90
Tableau VII.7 Taux de variation de la contrainte à la rupture des mélanges ternaires contenant 20% de compatibilisant.....	92
Tableau VII.8 Taux de variation de l'allongement à la rupture des mélanges ternaires contenant 20% de compatibilisant.....	92

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Taux de récupération des emballages plastiques en Algérie.....	10
Figure II.1 Emballage sans les plastiques.	14
Figure II.2. Le Procédé de la régénération.	15
Figure II.3 Le recyclage du PET et du PEbd.	17
Figure II.4 Principales voies de recyclage chimique.	18
Figure III.1 Structure des polyoléfinés	21
Figure IV.1 Craquelure et fissure.....	31
Figure IV.2 Opacification liée à la cristallisation d'un film PE au cours de son stockage à température ambiante.....	31
Figure IV.3 les étapes de la biodégradation du polymère (PE).....	33
Figure IV.4. Coupure statistique de chaîne	34
Figure V.1 Appareil pour la détermination de l'indice de fluidité à chaud	40
Figure V.2 Schéma représentatif de la calorimétrie différentielle à balayage.....	41
Figure V.3 Vue générale d'un MEB.....	43
Figure V.4 Schéma de fonctionnement	43
Figure V.5 Eprouvette haltère pour essai de traction.....	45
Figure V.6 Courbes de variation contrainte- déformation pour 4 situations typiques.....	46
Figure V.7 Pénétrateur pour le duromètre du type D.....	48
Figure V.8 Schéma d'un spectromètre IRTF	50
Figure V.9 Schéma d'un spectrophotomètre UV de type séquentiel.....	51
Figure VI.1 Schéma global de l'unité de recyclage TP1/R Rouiba	54
Figure VI.2 Composition d'une presse à injection plastique	58
Figure VII.1 Spectre UV-visible du PEBD vierge.....	65
Figure VII.2 Spectre UV-visible du régénéré R1	65
Figure VII.3 Spectre UV-visible du régénéré R2	65
Figure VII.4 Spectre infrarouge du PEBD vierge.....	66
Figure VII.5 Spectre infrarouge du régénéré R1.....	67
Figure VII.6 Spectre infrarouge du régénéré R2.	67
Figure VII.7 Variation de la contrainte en fonction de l'allongement des polymères bruts....	69
Figure VII.8 Variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100°C.	70

Figure VII.9 Variation de l’allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100°C	71
Figure VII.10 Evolution du module d’Young en fonction du temps de vieillissement à 100°C.	71
Figure VII.11 Evolution du taux de variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100°C.	73
Figure VII.12 Evolution du taux de variation de l’allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100°C.	73
Figure VII.13 Evolution du taux de variation du module d’Young en fonction du temps de vieillissement à 100°C.	74
Figure VII.14 Variation de la masse volumique en fonction du taux de PP.	75
Figure VII.15 Variation de l’absorption d’eau des régénérés en fonction du taux de PP.	75
Figure VII.16 Variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de PP.	76
Figure VII.17 Variation de l’allongement à la rupture en fonction du taux de PP.	77
Figure VII.18 Variation du module d’Young en fonction du taux de PP.	77
Figure VII.19 Variation de la dureté Shore D en fonction du taux du PP.	78
Figure VII.20 Variation de la masse volumique des mélanges Ri/PP en fonction du taux d’incorporation du compatibilisant EX 1801.	79
Figure VII.21 Variation de l’absorption d’eau des mélanges Ri/PP en fonction du taux d’incorporation du compatibilisant EX 1801.	79
Figure VII.22 Variation de la contrainte à la rupture des mélanges Ri/PP en fonction du taux de compatibilisant EX 1801.	80
Figure VII.23 Variation de l’allongement à la rupture des mélanges Ri/PP en fonction de taux de compatibilisant EX 1801.	81
Figure VII.24 Variation du module d’Young des mélanges Ri/PP en fonction du taux de compatibilisant EX 1801.	81
Figure VII.25 Variation de la dureté Shore D en fonction du taux de compatibilisant EX 1801.	82
Figure VII.26 Analyse des mélanges R1/PP avec et sans comptibilisant par microscopie électronique à balayage (Gr ×1000).	83
Figure VII.27 Variation de la masse volumique des mélanges Ri /PP en fonction du taux de compatibilisant VI 6100.	84
Figure VII.28 Variation de l’absorption d’eau des mélanges Ri /PP en fonction du taux de	

compatibilisant VI 6100.	84
Figure VII.29 Variation de la contrainte à la rupture des mélanges Ri/PP en fonction du taux d'incorporation du compatibilisant VI 6100.	85
Figure VII.30 Variation de l'allongement à la rupture des mélanges Ri/PP en fonction du taux d'incorporation du compatibilisant VI 6100.	86
Figure VII.31 Variation du module d'Young des mélanges Ri/PP en fonction du taux d'incorporation du compatibilisant VI 6100.	86
Figure VII.32 Variation de la dureté Shore D en fonction du taux de VI 6100.	87
Figure VII.33 Analyse des mélanges R1/PP avec et sans compatibilisant par microscopie électronique à balayage (Gr×1000).	88
Figure VII.34 Comparaison de la contrainte à la rupture des mélanges 1/PP/compatibilisant (a) et R2/PP/compatibilisant (b).	89
Figure VII.35 Comparaison de l'allongement à la rupture des mélanges R1/PP/compatibilisant (a) et R2/PP/compatibilisant (b).	89
Figure VII.36 Comparaison de la dureté Shore D des mélanges R1/PP/compatibilisant (a) et R2/PP/compatibilisant (b).	91

SOMMAIRE

Remerciements.....	i
Dédicaces.....	ii
Liste des tableaux.....	iv
Liste des figures.....	v
INTRODUCTION GENERALE.....	1

Chapitre I : LES DECHETS DES MATIERES PLASTIQUES

I.1 Introduction.....	4
I.2 Historique.....	4
I.3 Définitions.....	5
I.4 Classification les déchets.....	5
I.4.1 Déchets municipaux.....	5
I.4.2 Déchets industriels.....	7
I.4.3 Déchets agricoles.....	7
I.5 Classification officielle des déchets.....	8
I.6 Impacts des déchets plastiques	8
I.6.1 Impacts sur l'environnement.....	8
I.6.2 Impacts sur la santé	8
I.6.3 Impacts sur la mer	9
I.7 Les déchets plastiques en Algérie	10

Chapitre II : LA VALORISATION DES DECHETS DE MATIERES PLASTIQUES

II.1 Introduction	12
II.2 La nomenclature	12
II.3 Secteur de l'emballage plastique.....	13
II.4 Valorisation des déchets plastiques.....	14
II.4.1 Valorisation énergétique.....	14
II.4.2 Valorisation matière ou recyclage mécanique.....	15
II.4.3 Valorisation chimique.....	17

Chapitre III : PRESENTATION DES POLYMERES UTILISES

III.1 Le Polyéthylène.....	19
III.1.1 Le polyéthylène base densité (PEbd)	19
III.1.2 Le polyéthylène haute densité (PEhd)	19
III.1.3 Le polyéthylène basse densité linéaire	20
III.1.4 Le polyéthylène supertenaire	21
III.1.5 Copolymères	21
III.1.6 Types disponibles	21
III.1.7 Propriétés du polyéthylène basse densité.....	22
III.1.7.1 Propriétés intrinsèques	22

III.1.7.2 Propriétés chimiques	22
III.1.7.3 Propriétés physiques	22
III.1.7.4 Propriétés mécaniques	22
III.1.8 Applications	23
III.1.8.1 Extrusion -soufflage de gaines.....	23
III.1.8.2 Extrusion lamination	24
III.1.8.3 Extrusion- gainage	24
III.1.8.4 Injection	24
III.1.8.5 Extrusion- soufflage de cops creux	25
III.2 Le polypropylène	25
III.2.1 Préparation du monomère	25
III.2.2 Polymérisation	25
III.2.3 Propriétés physiques et chimiques	25
III.2.4 Propriétés mécaniques	26
III.3 Applications.....	26
III.3.1 Injection	26
III.3.2 Fils et fibres	26
III.3.3 Extrusion de feuilles, films, plaques, profilés, tubes.....	26
III.4 Les adjuvants	27
III.5 Mélanges polymère-polymère	28
III.6 Thermodynamique des mélanges de polymères	28
III.7 Applications de polymère en mélange	29

Chapitre IV : LA DEGRADATION DU POLYETHYLENE BASSE DENSITE

IV.1 Introduction.....	30
IV.2 Les différents types de vieillissement.....	30
IV.2.1 Vieillissement physique	30
IV.2.1.1 Mécanismes résultant de transferts de masse.....	30
IV.2.1.2 Mécanismes sans transferts de masse.....	31
IV.2.2 Vieillissement thermique.....	32
IV.2.3 Vieillissement climatique.....	32
IV.2.4 La biodégradabilité.....	33
IV.3 Mécanismes de la dégradation	34
IV.3.1 La dégradation thermique.....	34
IV.3.2 La thermo oxydation.....	35
IV.3.3 La photo-oxydation.....	35
IV.4 Caractérisation des polymères vieillis.....	36
IV.4.1 Méthodes physiques.....	36
IV.4.2 Méthodes chimiques.....	36
IV.4.3 Méthodes mécaniques.....	37

Chapitre V: D'ESCRPTION DES METHODES UTILISEES

V.1 Introduction	38
V.2 Méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques	38
V.2.1 Détermination de la masse volumique.....	39
V.2.2 Détermination de l'indice de fluidité à chaud	40
V.2.3 Analyse enthalpique différentielle a balayage (AED)	41
V.2.4 Analyse par microscopie électronique à balayage	41

V.2.5 Absorption d'eau.....	44
V.2.6 Résistance à l'eau	44
V.2.7 Vieillissement thermique	44
V.3 Méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques.....	44
V.3.1 Essai de traction	45
V.3.2 Essai de dureté	48
V.4 Méthodes spectroscopiques.....	48
V.4.1 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier	49
V.4.2 Spectroscopie UV-visible	50

Chapitre VI : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

VI.1 Introduction	52
VI.2 Description de l'unité de recyclage TP1/R de Rouiba.....	52
VI.3 Présentation des différents constituants des mélanges élaborés.....	55
VI.4 Protocole expérimental.....	55
VI.4.1 Caractérisation préliminaire des PEBD régénérés, du PEbd vierge et du PP.....	56
VI.4.2 Préparation des mélanges (PEbd/PP) étudiés.....	56
VI.4.2.1 Machine d'injection	56
VI.4.2.2 Méthode de fabrication des éprouvettes	58
VI.4.3 Mélanges binaires PEbd/PP.....	58
VI.4.4 Mélanges ternaires PEBD régénérés/PP/compatibilisants	59
VI.5 Méthodes d'analyses.....	59
VI.5.1 Masse volumique.....	59
VI.5.2 Indice de fluidité à chaud IF.....	60
VI.5.3 Absorption d'eau.....	60
VI.5.4 Analyse enthalpique différentielle à balayage (AED) ou calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	60
VI.5.5 Résistance à l'eau.....	61
VI.5.6. Essai de traction.....	61
VI.5.7 Dureté Shore D.....	61
VI.5.8 Vieillissement thermo-oxydant.....	61
VI.5.9 Spectroscopie UV visible.....	62
VI.5.10 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)	62
VI.5.11 Microscopie électronique à balayage	62

Chapitre VII : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

VII.1 Introduction.....	63
VII.2 Caractérisation préliminaire des polymères bruts	63
VII.2.1 Caractérisation physico-chimique	63
VII.2.2 Caractérisation mécanique.....	68
VII.2.3 Vieillissement thermo-oxydant.....	70
VII.3 Caractérisation des mélanges binaires PEbd régénérés/PP	74
VII.3.1 Caractérisation physique.....	74
VII.3.2 Caractérisation mécanique	76
VII.4 Caractérisation des mélanges PEbd régénérés/PP/compatibilisant	78

VII.4.1	Caractérisation des mélanges PEbd régénérés/PP/EX 1801.....	78
VII.4.1.1	Caractérisation physique	78
VII.4.1.2	Caractérisation mécanique.....	80
VII.4.1.3	Caractérisation morphologique.....	82
VII.4.2	Caractérisation des mélanges PEbd régénérés/PP/VI 6100	83
VII.4.2.1	Caractérisation physique.....	83
VII.4.2.2	Caractérisation mécanique.....	85
VII.4.2.3	Caractérisation morphologique.....	87
VII.5	Comparaison des propriétés mécaniques.....	88
VII.5.1	Essais de traction	88
VII.5.2	Essai de dureté Shore D.....	91
VII.6	Essai de résistance à l'eau.....	91
	CONCLUSION GENERALE.....	93
	Références bibliographiques.....	95
	Annexes.....	100

Introduction

générale

L'activité humaine a, de tout temps, été génératrice de déchets et chaque époque a eu son mode de traitement et ses problèmes spécifiques. Ce qui subsiste des déchets de nos ancêtres préhistoriques fait aujourd'hui le bonheur des archéologues, mais le peuplement humain était alors peu important et l'incidence sur l'environnement probablement très mineure.

Depuis un passé récent, l'époque industrielle a généré des déchets de plus en plus nombreux et présentant une problématique nouvelle : leur volume considérable, la non biodégradabilité ou la toxicité de certains d'entre eux, leur durée de vie et leurs impacts sur l'environnement.

Les propriétés intéressantes des matières plastiques et leurs excellents rapports propriétés/coûts ont fait leur succès. Leur image de marque est cependant ternie par leur très longue durée de vie (plusieurs centaines d'années) et le spectacle inesthétique qu'elles offrent lorsqu'elles sont abandonnées en pleine nature [1].

On estime à environ 3 500 kilotonnes le total des déchets plastiques générés en France chaque année. Sur cette quantité, seules 159 kilotonnes sont recyclées, soit moins de 5% des déchets produits !! Ces chiffres montrent l'ampleur du travail qui reste à faire dans le domaine du recyclage des polymères [2].

En Algérie, la quantité produite de matières plastiques en 2007 est de 1 955 369 tonnes. Seules 4 029 tonnes provenant des emballages ont été récupérées ce qui représente un pourcentage infime d'à peine 0,3 % [3].

Plusieurs types de recyclage existent [4] : la valorisation énergétique qui consiste à récupérer la chaleur produite par la combustion des polymères, la valorisation chimique qui permet de dépolymériser par processus chimique les déchets plastiques puis de synthétiser de nouveaux polymères, et enfin le recyclage mécanique qui constitue la voie de recyclage la moins polluante et la plus intéressante du point de vue énergétique. Le recyclage mécanique consiste à récupérer puis broyer mécaniquement les déchets plastiques, afin de les réutiliser pour fabriquer de nouvelles pièces. Ce type de recyclage, très prometteur, reste limité pour différentes raisons : le problème du tri des différents polymères parmi les déchets plastiques, les problèmes de mise

en œuvre constatés sur les polymères recyclés et les dégradations des propriétés mécaniques de ces matériaux.

Le recyclage en emballages alimentaires est très limité pour des raisons de perte de qualité et de contamination, mais il existe d'autres débouchés intéressants tels que [1] :

- Le secteur textile (oreillers, couettes, sacs de couchage, laine « polaire»)
- Le secteur automobile (moquettes, revêtements intérieurs, pare-chocs)
- Le secteur du bâtiment et des travaux publics (étanchéité, isolation, dalles de sol).

Vu l'ampleur de sa diffusion, le polyéthylène (PE) pose de sérieux problèmes d'environnement et son recyclage est devenu une nécessité. Il existe dans la nature des bactéries qui sont capables de dégrader les macromolécules de PE mais elles ne peuvent le faire qu'en s'y prenant par une extrémité de la macromolécule et l'on comprend alors que cela prenne du temps de dégrader des entités qui comprennent jusqu'à 100 000 unités monomériques. Pour les sacs plastiques une des solutions possibles est d'inclure, par copolymérisation dans les chaînes de polymères, des motifs facilement attaquables par les bactéries (des morceaux de chaîne d'amidon par exemple). Ceci leur permet de tronçonner le polymère en de plus petites sous-unités qui sont plus rapidement dégradées.

Dans ce contexte, le présent travail consiste en la valorisation matière du polyéthylène basse densité (PEbd) régénéré produit par l'entreprise nationale des plastiques et caoutchoucs (ENPC) de Rouiba en couplage avec le polypropylène (PP). Ce choix est fait en vue d'améliorer les propriétés mécaniques.

Pour cela, deux PEbd régénérés ont été utilisés :

- R1 : provient de déchets de films agricoles;
- R2 : provient de déchets de pochettes de lait.

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, absorption d'eau, température de fusion);
- Structure chimique (spectroscopies UV visible et infrarouge à transformée de Fourier (IRTF));
- Propriétés mécaniques (essai de traction et dureté Shore D);
- Morphologie de l'échantillon (microscopie électronique à balayage (MEB)).

Des mélanges binaires PEbd régénérés/PP ont été réalisés et caractérisés. Enfin, l'influence de deux types de compatibilisants a été considérée.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement de l'école nationale polytechnique (ENP) avec la collaboration des organismes suivants :

- L'unité de régénération de l'entreprise nationale des plastiques et caoutchoucs (ENPC) de Rouiba;
- Le laboratoire des polymères de l'institut national du pétrole (IAP) de Boumerdès;
- Le laboratoire de contrôle de qualité de l'entreprise nationale de câbleries électriques (CABEL) de Gué de Constantine;
- Le laboratoire de contrôle de qualité de l'entreprise nationale de câbleries téléphoniques (CATEL) de Oued Smar;
- L'unité de construction d'appareillage électrique (INJELEC) de Rouiba.

Le présent travail comporte sept chapitres. Dans le premier chapitre des généralités sur les déchets plastiques sont présentées. Le deuxième chapitre porte sur la valorisation de ces déchets plastiques, le troisième chapitre comprend des généralités sur les polymères utilisés et le quatrième chapitre illustre la dégradation du polyéthylène basse densité tandis que les techniques d'analyses utilisées dans cette étude sont décrites dans le cinquième chapitre et la méthodologie expérimentale dans le sixième chapitre. Enfin le dernier chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et à leurs interprétations.

Chapitre I

LES DECHETS DES MATIERES PLASTIQUES



I.1 Introduction

Depuis plus de trente mille ans, l'homme utilise et transforme des polymères. Omniprésents dans des outils, avec la résine de pin pour enduire et maintenir les tendons qui fixent la pointe d'os de la sagaie en bois de notre grand-père préhistorique, les polymères naturels sont progressivement supplantés par les métaux et leurs alliages qui rythmeront les âges technologiques de l'histoire de l'humanité [5].

Les polymères, synthétiques cette fois, dénommés matières plastiques, ont fait leur entrée en force depuis près d'un siècle. Avec une croissance annuelle de l'ordre de 8%, leur avenir est prometteur en raison de l'immense variété qui les caractérise. Films photographiques, fibres synthétiques, colles, implants biologiques et organes artificiels, encapsulations microélectroniques, jusqu'aux composites structuraux utilisés dans l'automobile et l'aviation, on recense aujourd'hui environ 20000 différents grades de matières plastiques [6].

L'utilisation de ces matières a progressé de façon spectaculaire ces dernières années. En 2002, la consommation totale de matières plastiques en France s'élevait à 5333 kilotonnes. Cette forte consommation crée des quantités importantes de déchets. On estime environ 3500 kilotonnes le total des déchets plastiques générés en France chaque année [1].

Sur cette quantité, seules 159 kilotonnes sont recyclés, soit moins de 5% des déchets produits ! Ces chiffres montrent l'ampleur du travail qui reste à faire dans le domaine du recyclage des polymères.

I.2 Historique

Le premier plastique issu de la cellulose a été découvert en 1869 par les frères Hyatt, mais le premier plastique historique, 100% synthétique, est la bakélite : premier thermodurcissable né par hasard en 1907 du phénol et du formol entre les mains d'un chimiste belge, Léo Baekeland. C'est après la première guerre mondiale que les plastiques entrent dans l'ère industrielle. Le pétrole est devenu accessible, la pétrochimie abordable, et les plastiques modernes ont vu le jour.

Pendant la seconde guerre mondiale, beaucoup de choses ont été remplacées par du plastique. Et c'est là que le nylon apparaît !

Avec les années 50 arrivent la couleur, la consommation de masse et la diversification. Le choc pétrolier de 1973 marque un tournant dans l'histoire de la consommation en général et des plastiques en particulier : de matières de substitution jetables et bas de gamme, ils vont devenir de plus en plus souvent des matériaux sophistiqués aux propriétés spécifiques et

irremplaçables. Aujourd'hui, les polymères sont des produits de haute technologie capables de prouesses inégalées dans tous les domaines : santé, bâtiment, automobile, aérospatial, emballage, décoration, bureautique, sports...

Plus économiques, plus performants, plus malléables, ils n'attendent plus, pour se perfectionner encore, que les imaginations du millénaire à venir [7].

I.3 Définitions

En consultant des dictionnaires en ligne comme le Robert Electronique, on trouve différentes entrées pour le terme déchet qui contiennent des définitions telles que « ce qui tombe d'une matière qu'on travaille », « résidu inutilisable (en général sale ou encombrant) », ou « résidu provenant du processus de production ou de transformation d'une matière première, d'un produit ou d'une denrée » [8].

I.4 Classification les déchets

Plusieurs classifications ont été proposées. Une d'entre elles, basée sur le périmètre de collecte, permet de faire un tour d'horizon complet, en distinguant les origines municipales, industrielles, et agricoles. Les limites de cette classification résident dans les nombreuses interférences existant entre ces différentes origines.

I.4.1 Déchets municipaux

Les déchets de l'activité domestique, dits « des déchets ménagers », représentent une production d'environ 1 kg par jour et par habitant, soit un total annuel en France voisin de 22 Mt. Ils sont pour la plupart collectés par les services de la voirie, soit en vrac, soit de façon sélective [7,9].

Les déchets assimilés aux déchets ménagers sont aussi issus des commerces, de l'artisanat, des bureaux, et sont collectés de la même manière que les déchets ménagers proprement dits. Le *tableau I.1* illustre la composition moyenne des ordures ménagères en France en 2002. Les plastiques représentent 11% [1].

Au cours des dernières années, la production a augmenté régulièrement d'environ 2% par an [7].

La comparaison internationale montre que, à quelques exceptions près, plus le pays est riche, plus il produit de déchets : ainsi les Etats-Unis produisent 755 kg par habitant par an, 10 fois plus que certains pays en voie de développement [1, 9].

Tableau I.1 Composition moyenne des ordures ménagères en France (ADEME, 2002) [1].

Type de déchets	%
Déchets putrescibles	29
Papiers/carton	25
Verre	13
Plastiques	11
Incombustibles divers	7
Métaux	4
Textiles	3
Textiles sanitaires	3
Combustibles divers	3
Complexes	1
Déchets spéciaux	1

L'ADEME donne la répartition par famille de polymères (*tableau I.2*).

Tableau I.2 Composition des déchets polymères dans les ordures ménagères [9].

Nature	%
Films PE et PP	52
Bouteilles et flacons PE et PP	6
Autres déchets PE et PP	6
Bouteilles PVC	10
Emballages PVC	3
Autres déchets PVC	2
PET	4
Emballages PS	10
Autres PS	3
Plastiques divers	4

La présence de matériaux polymères dans les ordures a un certain nombre de conséquences qui sont maintenant bien connues. Entre 1960 et 2000 la densité des ordures non tassées est passée de 0,34 à 0,18 à cause, essentiellement, de l'apport de corps creux en plastique [9].

Parallèlement, le pouvoir calorifique de ces ordures s'est accru comme l'indique le *tableau I.3*.

Tableau I.3 Evolution des propriétés des ordures ménagères [9].

Dates	1960	1970	1980	1998
Propriétés				
Masse/an/hab (kg)	200	250	285	450
Densité	0,34	0,29	0,25	0,18
Pouvoir calorifique (kJ/kg)	555	6 700	800	7 820

I.4.2 Déchets industriels

En France, ils représentent environ 160 millions de tonnes par an ; ils sont constitués pour les deux tiers d'inertes (déblais et gravats) [9].

Une autre grande partie est assimilable aux ordures ménagères et est appelée *déchets industriels banals*, ou *déchets banals d'entreprises* (DBE), ou encore *déchets industriels non dangereux* (DIND). Le reste (environ 18 Mt) constitue *les déchets industriels spéciaux* ou *déchets industriels dangereux* (DID) : il s'agit d'éléments polluants nécessitant des traitements spéciaux).

Depuis fort longtemps, dans l'industrie de transformation des plastiques, les pièces refusées et les déchets de fabrication sont broyés et réutilisés immédiatement par addition à la matière vierge ou stockés pour des applications particulières [1].

I.4.3 Déchets agricoles

Avec 400 millions de tonnes de déchets par an, le secteur de l'agriculture (auquel est ajouté l'agro-alimentaire) représente la particularité de produire en grande quantité des fermentescibles et d'en réutiliser une bonne partie lui-même (épandages des fumiers par exemple).

Les éleveurs sont les plus gros producteurs avec une moyenne de 280 Mt/an [9].

I.5 Classification officielle des déchets

Une liste unique des déchets (dangereux et non dangereux) est énoncée du décret n° 2002-540 du 18 avril 2002 sous forme d'une nomenclature à six chiffres. Le classement est effectué soit selon l'origine de production des déchets, soit selon l'origine du produit dont est issu le déchet [1].

I.6 Impacts des déchets plastiques

Le plastique est une matière stable qui se décompose très lentement. Bouteilles d'eau, sacs de caisse, films plastiques... feront partie du paysage mondial pendant des centaines d'années si rien n'est fait.

I.6.1 Impacts sur l'environnement

La prolifération des déchets plastiques tue ou blesse de nombreux oiseaux, tortues et mammifères : la moitié des tortues marines échouées sur les côtes françaises meurent après ingestion de matières plastiques confondues avec de la nourriture.

Nombreux sont les nids qui aujourd'hui sont confectionnés avec des bouts de plastique, supports de bactéries et parfois coupants, qui mettent en danger la santé des oiseaux. Le plastique a également la particularité insidieuse de se décomposer en morceaux trop petits pour être récupérés lors de nettoyages et souvent invisibles à l'oeil nu. Les micro-particules plastiques, se mélangeant facilement au sable et à la terre, altèrent les milieux à notre insu et risquent d'entrer dans la chaîne alimentaire animale et humaine par ce biais-là.

En outre, les caractéristiques du plastique (forme, solidité, couleur, etc.) sont dues à des additifs qui peuvent être toxiques (phtalates ou biphénol-A) induisant des troubles chroniques et endommageant l'environnement [10].

Lorsqu'il est incinéré, le plastique génère le rejet de substances diffuses toxiques, facilement assimilables et cumulables dans le corps humain, pouvant provoquer le cancer, des malformations à la naissance et détraquer notre système hormonal et immunitaire.

I.6.2 Impacts sur la santé

Fabriqué à partir de matières dérivées à 100 % des produits pétroliers, tels que le PE (polyéthylène) ou le PVC (poly chlorure de vinyle), le plastique n'est pas biodégradable, il est donc source de pollution. De plus, les composants chimiques toxiques, comme les encres, les solvants et autres additifs, ajoutés au plastique pour le rendre plus résistant ou plus souple, se

répandent dans les sols ou dans l'atmosphère lorsque l'emballage est mis en décharge ou incinéré et perturbent ainsi les environnements dans lesquels ils se fixent. Par exemple, la combustion du PVC produit de la dioxine, classée cancérigène depuis 1997 par l'Organisation Mondiale de la Santé. Les polluants, ainsi dispersés dans l'environnement, contribuent à la contamination de la chaîne alimentaire et, à plus ou moins long terme, se retrouveront fatalement dans notre assiette [11].

I.6.3 Impacts sur la mer

Les impacts de ces déchets sont multiples (comme le problème des filets abandonnés, les sacs plastiques dérivants et gobés par la faune, la dégradation du paysage sous-marin, la pollution de zones protégées ou sensibles), parfois inattendus.

Il a été démontré que les débris de déchets plastiques étaient de véritables îlots flottants servant de moyens de transport à des espèces « étrangères » qui peuvent ainsi envahir de nouveaux habitats et entrer en concurrence avec des formes de vie autochtones

L'augmentation quasi exponentielle des déchets plastiques a provoqué le doublement du nombre d'organismes envahisseurs dans les régions subtropicales voire un triplement à des latitudes supérieures (au-dessus de 50 degrés de latitude Nord). Parmi ces « envahisseurs », on trouve par ordre d'abondance, des bryozoaires (animaux microscopiques groupés en colonies), des crustacés, des vers annelés (polychètes), des méduses et des polypes (hydriaires) ainsi que certains mollusques [12].

D'une façon générale, les impacts peuvent être répertoriés comme suit :

- Dégradation du paysage terrestre et sous-marin ;
- Envol et dispersion des déchets par le vent ;
- Dégradation naturelle très lente dans le sol et sous l'eau ;
- Impact sur la faune et flore marine en milieu littoral ;
- Émanations toxiques si brûlage à l'air libre ;
- Pollution du sol et de l'eau si déchets souillés.
- Des emballages abandonnés contribuent à la propagation de maladies comme le paludisme,..., à Madagascar et aux Comores, les récipients utilisés, qui vont des sacs en plastique aux bidons de peinture, accumulent les eaux de pluie, terrain idéal à la prolifération des insectes porteurs de maladies.

I.7 Les déchets plastiques en Algérie

Dans le cadre de la stratégie Nationale Environnementale (SNE) et du Plan National pour l'Environnement (PNAE-DD) qui en déroule, l'Algérie développe depuis quelques années, un programme de collecte et de traitement des déchets municipaux.

Un programme national a été approuvé par le gouvernement, intitulé « Programme National pour la Gestion Intégrée des Déchets Municipaux » (PROGDEM), qui vise les principaux objectifs suivants [3] :

- Le renforcement des capacités managériales des collectivités locales (Schémas, plans, ressources humaines...);
- Le traitement intégré des déchets municipaux (collecte, transport, enfouissement);
- La récupération, le tri sélectif, le recyclage et la valorisation des déchets.

L'inexistence d'un système de tri, de récupération et de recyclage de ce gisement de matières premières secondaires valorisables (760 000 tonnes/an), engendre une perte économique estimée à 3,5 Milliards de dinars/an (soit 0,13% du PIB) (tableau I.4).

Tableau I.4 Quelques chiffres par Catégories/Matériaux recyclables [3].

Papier	385 000 tonnes/an
Plastiques	130 000 tonnes/an
Matériaux	100 000 tonnes/an
Verre	50 000 tonnes/an
Matières diverses	95 000 tonnes/an

La figure I.1 montre le taux de récupération des emballages plastiques [3].

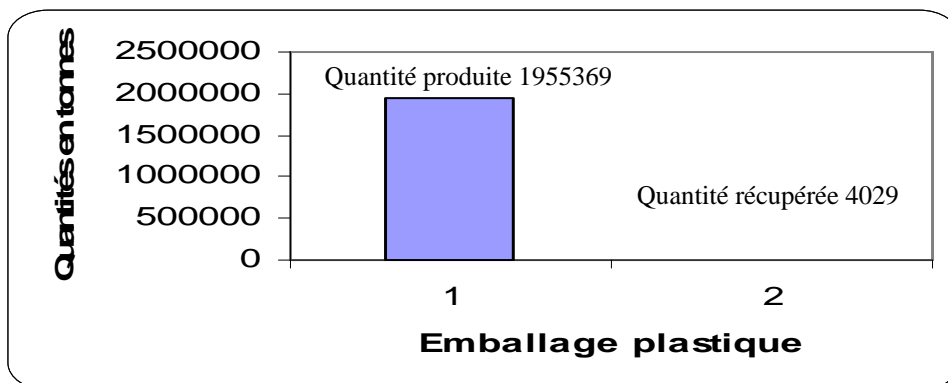


Figure I.1 Taux de récupération des emballages plastiques en Algérie

Devant cette situation préjudiciable au cadre de vie, à la santé publique, à l'environnement et à l'économie nationale, un système national de tri, de reprise, de recyclage et de valorisation des déchets d'emballage « Eco-Jem » qui s'insère dans le PROGDEM, est actuellement en phase de mise en œuvre par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement [3].

Les objectifs du système « Eco-Jem » consistent en [3]:

- la **régulation** de l'économie des déchets ;
- l'**incitation** au recyclage ;
- **labellisation** par l'attribution d'un LOGO environnemental ;
- **promouvoir** des filières de collecte et de tri ;
- **finance** des filières pilotes de recyclage dans les communes ;
- **stimule** l'investissement privé par création de micros entreprises (ANDI) ;
- **accompagne et soutient** les emplois verts en liaison avec l'ANSEJ et l'ADS.

Chapitre II



LA VALORISATION DES DECHETS DE MATIERES PLASTIQUES

II.1 Introduction

Depuis plusieurs décennies, le volume des déchets de matières plastiques n'a cessé d'augmenter. Cela représente un réel problème et une menace pour l'environnement, car les seules solutions disponibles étaient de détruire ces déchets en les brûlant, ou de s'en débarrasser en les enterrant. Ces derniers temps un changement de mentalité s'est opéré : au lieu d'éliminer systématiquement la totalité des déchets, **il a été choisi d'en valoriser une bonne partie**, c'est à dire de les transformer pour les réutiliser.

Le recyclage des déchets présente un double avantage Il permet d'abord d'économiser de la matière première et donc de préserver les ressources naturelles de notre planète. Il permet également de réduire le volume et le poids de nos poubelles et donc de limiter les risques de pollution de l'air et des sols [13].

II.2 La nomenclature




- **Récupération** : Séparation de certains produits ou matériaux des déchets à des fins de réemploi, de réutilisation ou de recyclage ;
- **Réemploi** : Nouvel emploi, en l'état, d'un produit ou d'un matériau récupéré, pour un *usage analogue* à son premier emploi ;
- **Réutilisation** : Introduction d'un matériau récupéré dans un *autre cycle* de production que celui dont il est issu ;
- **Recyclage** : Tout traitement ou utilisation de déchets qui permet de leur trouver un débouché ayant une valeur économique positive

Le terme valorisation englobe réemploi, recyclage et réutilisation mais réemploi \neq recyclage \neq réutilisation ;

- **Elimination** : toute opération ou traitement qui aboutit à des substances qui peuvent être soit restituées sans effet nocif au milieu naturel (air, eau, sol) soit réinsérées dans les circuits économiques à des fins de valorisation (cas des déchets solides) [14].

Remarque : Un déchet peut-être recyclé en un nouveau produit : c'est le recyclage. Mais "recyclable" ne signifie pas "recyclé". En théorie, presque tous les matériaux thermoplastiques sont recyclables, mais en pratique tous ne sont pas encore recyclés. Il faut que des structures de recyclage existent et que le consommateur remette le déchet à la collecte sélective. Différents logos sont utilisés.

Tableau II.1 Significations des différents logos [13,15].

	<p>Signifie recyclable, mais accompagné d'un chiffre, il distingue les types de plastiques. Ces différents pictogrammes ont été présentés pour les différents types de plastiques.</p>
	<p>Ruban de Moebius : signifie autant "recyclable" que "recyclé".</p>
	<p>Présent sur un emballage, il signifie que l'entreprise (producteur et importateur) qui a mis un produit emballé sur le marché, participe financièrement au recyclage de l'emballage en versant une contribution à l'une de ces trois sociétés (Eco-Emballage, Adelphe ou Cyclamed (spécialisé médicament)).</p> <p>Au travers de cette redevance le producteur participe au traitement de l'emballage, qu'il soit conduit sur un centre d'enfouissement technique, incinéré ou recyclé. Il figure sur 95% des produits emballés que vous achetez !</p>

II.3 Secteur de l’emballage plastique

Qu’il soit ménager, industriel ou commercial, l’emballage représente le premier secteur d’applications des matières plastiques avec 39% de consommation totale française soit 1885 kilotonnes en 1997 [16,17].

Si les quantités consommées par application et par résine utilisées pour l’emballage sont connues, les destinataires finaux et donc la nature des emballages en fin de vie (déchets d’emballages ménagers ou industriels et commerciaux) sont plus difficiles à appréhender.

Bien que les matières plastiques soient par essence valorisables, la décharge et l’incinération sans valorisation énergétique étaient jusqu’à présent les modes d’éliminations classiques pour ces déchets d’emballages. Depuis quelque années, s’ouvrent de nombreuses voies de valorisation pour ces matériaux : valorisation énergétique et valorisation matière [17].

D’une manière générale, les industriels des plastiques défendent l’idée que l’utilisation des plastiques est en soi une réduction des déchets à la source à cause de l’allègement des objets, en particulier des emballages, qui en découle (*figure II.1*) [9, 18].

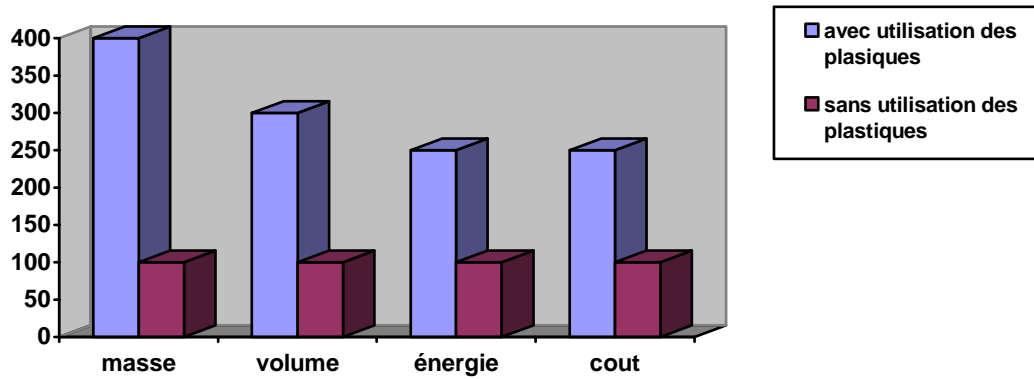


Figure II.1 Emballage sans les plastiques.

II.4 Valorisation des déchets plastiques

II.4.1 Valorisation énergétique

Les plastiques possèdent un pouvoir calorifique élevé qui peut être équivalent à celui du fuel ou du charbon (PE, PP). Ils peuvent donc être incinérés avec récupération d'énergie. Cette valorisation est plus particulièrement indiquée pour les plastiques souillés ou en mélange. La comparaison entre les valeurs de pouvoir calorifique des matériaux est instructive (*tableau II.1*)

Parmi les avantages de cette valorisation thermique, citons [18,19,20] :

- le pouvoir calorifique élevé du plastique, comparable à celui des énergies traditionnelles (c'est un dérivé du pétrole) ;
- la possibilité de traiter sans inconvénients des emballages souillés par des débris alimentaires, qu'il serait trop coûteux de faire entrer dans une filière de recyclage.

Mais présente certains inconvénients :

- Le pouvoir calorifique des plastiques peut devenir un désavantage en cas de surcharge thermique des fours d'incinération ;
- L'incinération des plastiques peut générer des polluants dans les fumées (acide chlorhydrique).

Tableau II.2 Comparaison le pouvoir calorifique de divers combustibles [19].

Matériaux	Pouvoir calorifique (MJ/kg)
Fuel	44-49
Charbon	26-33
Papier journal	16-18
Bois sec	16-18
PE	44
PS	40
PA	25
PVC	18
Ordures	8-10

II.4.2 Valorisation matière ou recyclage mécanique

Il s'opère en 2 étapes : la régénération puis le recyclage.

La régénération : consiste à transformer des déchets plastiques d'une même nature (PVC, PET) en granulés ou en poudre pour être commercialisés en substitution de résines vierges.

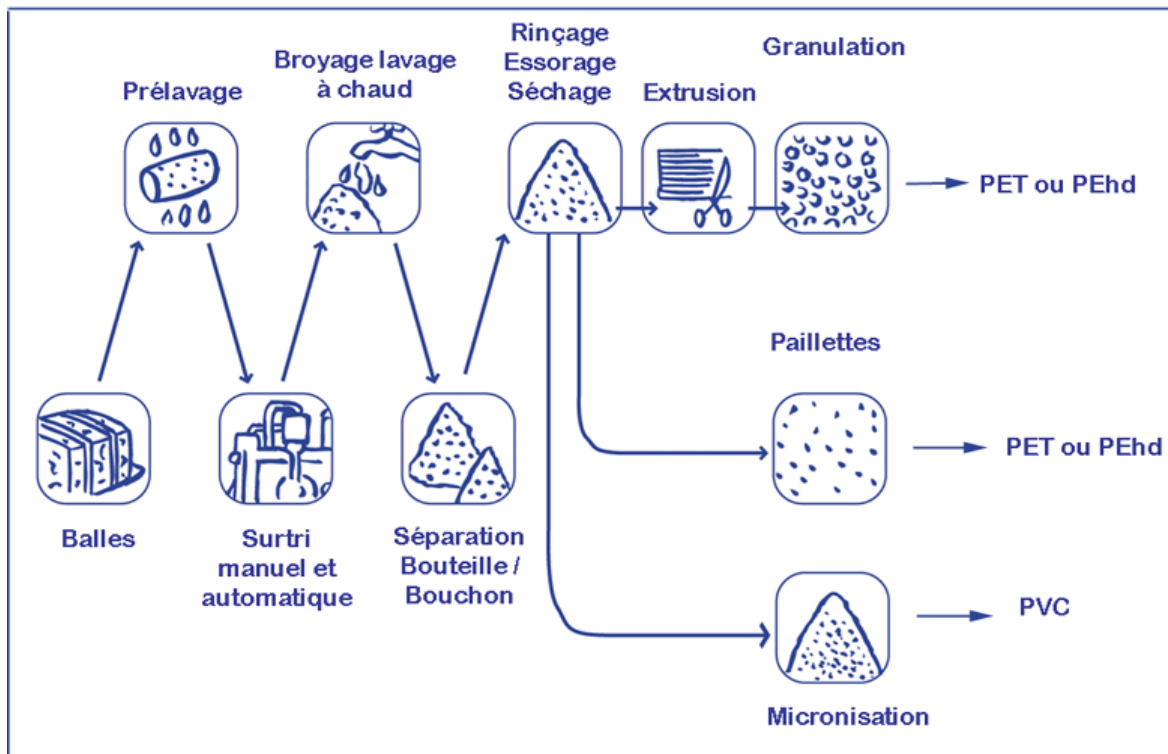


Figure II.2. Le Procédé de la régénération [13].

Les techniques varient d'une installation à l'autre en fonction des débouchés visés et des technologies disponibles lors de la conception de l'usine [21].

✓ **Le recyclage**

Le mot «recyclage» est souvent utilisé comme terme générique pour décrire le fait que, dans un procédé manufacturier, un déchet matériel est utilisé en remplacement d'une matière première vierge. Le designer industriel William McDonough utilise les trois termes suivants pour décrire les trois types d'utilisation des matières résiduelles :

- **Recycling (recyclage à 100%)**

Désigne le procédé par lequel on transforme un déchet matériel en produit de même valeur.

Exemple: transformer la fibre des vieux tapis en nouvelle fibre, ou l'endos de vinyle en nouvel endos de vinyle;

- **Upcycling (valorisation)**

Désigne le procédé par lequel on transforme un déchet matériel en produit de valeur supérieure.

Exemple: transformer le polyéthylène téréphtalate (PET) des bouteilles de soda en tissu pour les panneaux amovibles;

- **Downcycling («décyclage» ou «dévalorisation»)**

Désigne le procédé par lequel on transforme un déchet matériel en produit de moindre valeur.

Exemple: transformer les moquettes en résine technique pouvant être moulée en pièces d'automobiles, utiliser la fibre des vieux tapis pour fabriquer de nouveaux endos de tapis, ou utiliser les vieux tapis pour produire de l'énergie par combustion.

La majorité de ce qu'on appelle «recyclage» et même «valorisation» est en fait un «décyclage».

Essentiel Dans l'approche systémique proposée par William Mc Donough et son associé allemand Michael Braungart, tous les produits et matériaux fabriqués par l'industrie doivent, à la fin de leur vie utile, servir de «nourriture» à quelque chose de nouveau. Selon eux, tout produit peut contenir deux types de composants: des «nutriments» biologiques et des «nutriments» techniques. Les produits doivent être conçus de telle sorte que les nutriments biologiques retournent dans le cycle organique et les nutriments techniques dans le cycle industriel.

Le recyclage est un élément de notre évolution vers une civilisation durable [22]. La *figure II.3* illustre les différentes étapes du recyclage du PET et du PEhd.



Figure II.3. Le recyclage du PET et du PEhd [13].

II.4.3 Valorisation chimique

Consiste à décomposer les macromolécules constitutives des polymères en matières premières réutilisables. Cette technique reste peu développée aujourd'hui [17,18, 23]

- **pyrolyse**

Tous les polymères suffisamment chauffés en l'absence d'oxygène, se décomposent en donnant diverses espèces dont un pourcentage variable de monomère suivant le polymère et la température de traitement. Cependant, bien souvent, les sous-produits obtenus sont plus complexes et peuvent être assimilés au naphta en vue d'une exploitation de type pétrochimie.

Les polyoléfines PE et PP, se prêtent assez mal aux essais de dépolymérisation, car leur traitement thermique donne des taux de formation de monomères assez faibles. Il se forme différents oligomères et des molécules carbonées diverses.

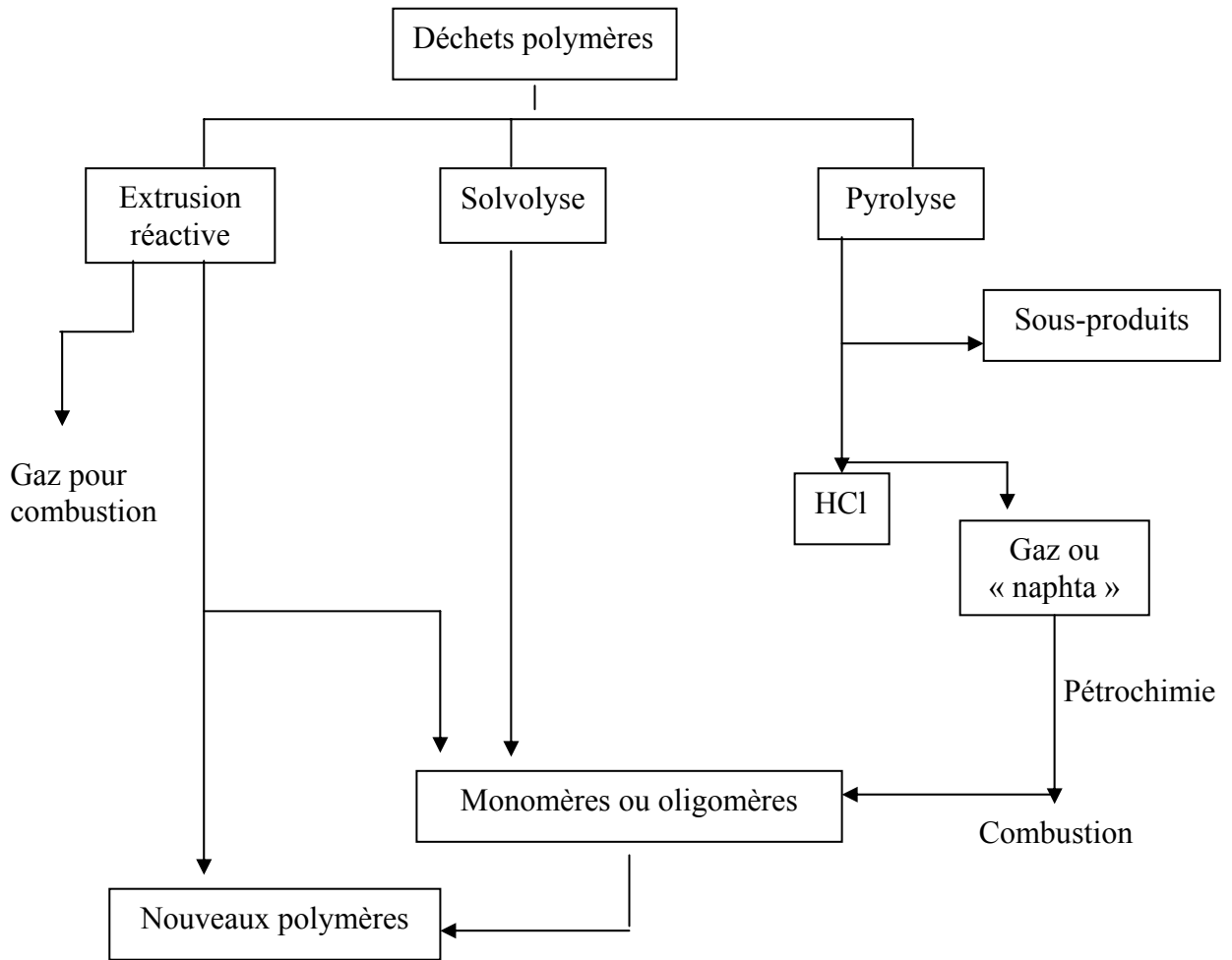


Figure II.4 Principales voies de recyclage chimique [18].

Chapitre III

PRESENTATION DES POLYMERES UTILISES

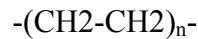


III.1 Le polyéthylène

Le polymère, le plus utilisé de tous les plastiques, est directement issu du pétrole (famille des polyoléfinés). Il a été inventé par les chimistes britanniques FAWCETT et GIBSON.

Ses premières applications ont mis à profit ses propriétés diélectriques dans les installations de radar [6].

Sa formule chimique :



Il provient de la polymérisation de l'éthylène

Il existe plusieurs types de PE :

III.1.1 Le polyéthylène basse densité (PEbd)

Est obtenu par polymérisation en continu de l'éthylène sous haute pression à des températures de 150°C à 300°C en présence d'un initiateur générateur de radicaux (d'où l'appellation polyéthylène basse densité radicalaire PEbdr).

Deux procédés ont été développés industriellement:

a. procédés en autoclave

Pression de 120 à 250 MPa

Initiateurs : peroxydes ou peresters organiques

b. procédé tubulaire :

Le réacteur est constitué d'un tube haute pression de 500 à 1500m

Initiateur : trace d'oxygène

Les macromolécules de PEbd sont toujours ramifiées, entraînant pour le polymère :

- une faible cristallinité
- une densité relativement basse (0,91 à 0,93)

III.1.2 Le polyéthylène haute densité (PEhd)

Le PEhd industriel contient un à deux groupements de méthyles (CH_3) et éthyles (C_2H_5) pour 100 atomes de carbones.

Deux procédés ont été développés depuis les années 50 :

a. le procédé Ziegler (catalyseur à base de chlorure de titane associé à un dérivé organique de l'aluminium)

- En milieu non solvant :

Le polyéthylène se trouve dispersé dans un hydrocarbure dans lequel il est insoluble à :

- Température : de 50 à 100°C ;
- Pression : de quelque bars ($\# 10^5$ Pa).

- **En solution**

Le polyéthylène formé est soluble à chaud dans un solvant (comme le cyclohexane) à :

- Température supérieure à 100°C ;
- Pression de 2 à 4 MPa.

b. Procédé Phillips (catalyseur à base d'oxyde de chrome)

Le polymère est généralement soluble à chaud dans le solvant utilisé

- Température élevée (\geq à 100°C) ;
- Pression de 3 à 5 MPa.

III.1.3 Le polyéthylène basse densité linéaire

Divers procédés ont été développés afin de fabriquer des polyéthylènes de masse volumique comprise entre 0,91 et 0,94 g/cm³ de structure régulière.

Leur caractéristique commune est que l'éthylène est copolymérisé avec des oléfines (butène, hexène, octène) à l'aide des catalyseurs stéréospécifiques du type Ziegler [6, 24].

a. Procédé haute pression

Installation similaire à celle utilisée pour le PEbd ;

- Température de l'ordre de celle utilisée pour le PEbd ;
- Pression élevée (100MPa).

b. Procédé basse pression

- **En solution :**

- En milieu solvant (cyclohexane) ;
- Température élevée : 180 à 250°C ;
- Faible pression : 2,5 à 4,2 MPa.

- **En lit**

- Température environ 95°C ;
- Faible pression ;
- Catalyseur : à base de chrome.

- **En milieu solvant**

En développement.

III.1.4 Le polyéthylène supertenaire

Le polyéthylène supertenaire est un polymère de type basse pression à très haute masse moléculaire, de structure parfaitement régulière, sans ramifications. Au cours de sa mise en œuvre, il est étiré de façon à obtenir un état cristallin dense qui, à masse égale, donne les fibres les plus tenaces connues actuellement.

III.1.5 Copolymères

L'éthylène se prête à de nombreuses copolymérisations en particulier avec le propylène, l'acétate de vinyle, l'anhydride oléique, etc. [6].

III.1.6 Types disponibles

Les polyéthylènes sont disponibles en multiples grades caractérisés par :

- Leur structure (PEbd, hd, bdl) ;
- Leur masse moléculaire (liée à leur indice de fluidité) ;
- Leur nature chimique (homo ou copolymères).

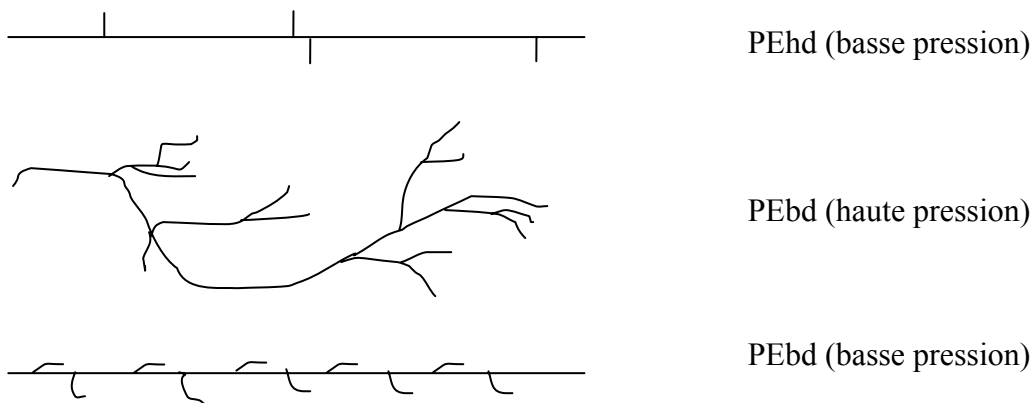


Figure III.1 Structure des polyoléfines [24].

III.1.7 Propriétés du polyéthylène basse densité

III.1.7.1 Propriétés intrinsèques

Elles dépendent essentiellement de trois facteurs : la cristallinité, la masse moléculaire, la répartition moléculaire.

Dans la pratique, le PEbd est caractérisé, d'une part, par sa viscosité à l'état fondu (mesurée par l'indice de fluidité à chaud) qui donne une indication sur sa masse moléculaire, et, d'autre part, par sa masse volumique qui reflète le taux de cristallinité

Les copolymères et terpolymères sont, de plus ; caractérisés par la teneur en masse des motifs monomères incorporés dans le produit [25].

III.1.7.2 Propriétés chimiques

Le PEbd représente une bonne résistance chimique ; il est :

- Très résistant aux acides faibles ;
- Résistant aux acides forts non oxydants ;
- Résistant aux solvants organiques au-dessous de 80°C ; mais perméable ;
- **Action biologique** : il peut être attaqué par des bactéries ou des micro-organismes ;
- **Vieillessement** : le PEbd est sensible à la lumière et, de ce fait, pour des applications de longue durée (≥ 1 an), on le protège par du noir du carbone (câblerie, fils pour ensilage) ou par des adjuvants anti UV (films pour couverture de serres).

III.1.7.3 Propriétés physiques

- Densité, 0,91 à 0,96 ; elle croît avec la cristallinité ;
- Perméabilité : les PEbd sont perméables aux hydrocarbures, aux alcools, aux gaz, mais peu perméables à la vapeur d'eau. Cette perméabilité décroît quand la cristallinité croît ;
- Qualité optique : sont opaques à fortes épaisseurs et transparents en films [6, 24, 25].

III.1.7.4 Propriétés mécaniques

Thermoplastiques semi-rigides, les polyéthylènes sont très souples en faible épaisseur. Les propriétés mécaniques dépendent de la configuration des molécules et sont d'autant meilleures que le degré de polymérisation est plus élevé.

En particulier :

- La rigidité et la résistance à la rupture augmentent avec la cristallinité et la masse moléculaire ;
- La résistance au choc et à la déchirure diminuent avec la cristallinité, et augmentent avec la masse moléculaire [24, 25].

Tableau III.1. Les propriétés mécaniques des polyéthylènes [20].

Propriétés	Unité	PEbdr	PEbdl
Indice de fluidité (190°C ; 2,16 MPa/kg)	g/10 min	0,2-6	2-70
Contrainte au seuil d'écoulement (traction)	MPa	8-15,5	7-10
Résistance à la rupture	%	150-1000	300-800
Module d'élasticité en traction	MPa	200-500	190-280
Dureté Shore D	-	40-47	40-47

III.1.8 Applications

Les applications du PEBD sont nombreuses, entre autres on cite [26, 27]:

III.1.8.1 Extrusion -soufflage de gaines

Cette transformation représente le débouché le plus important du PEbd. L'extrusion-soufflage de gaines consiste à extruder des granulés de PEbd sur des extrudeuses monovis.

L'utilisation de gaines soufflées est la suivante :

- **Films d'emballage**

Ils sont de faibles épaisseurs (environ 30 microns), l'impression de transparence est donnée par l'effet de masse du polymère et l'effet de diffusion superficielle du à l'état de surface. Des additifs peuvent être ajoutés aux granulés ;

- **Sacs grandes contenances**

Ces sacs servent à l'emballage de produits poudreux (engrais, produits chimiques divers), épaisseur : 0,1 mm ;

- **Films à usage agricole**

La largeur peut varier de 0,50m à 6m, ces films peuvent servir de : couverture de serres, fond de réservoir d'eau, films noirs de paillage, films pour semi-forçage ;

- **Films rétractables**

La gaine de départ est une gaine extrudée à taux de gonflage élevé pour orienter fortement les macromolécules : emballage d'ensembles de pots de yaourt, de bouteilles et même de palettes de manutention chargées (fardelage) ;

- **Films pour bâtiment ;**
- **Films pour sacs de poubelle, sacs-cabas ;**
-

III.1.8.2 Extrusion lamination

Cette application du PEbd est faite sur papier Kraft, afin de l'imperméabiliser et de le rendre thermosoudable (sacs, emballages du lait) et sur les feuilles d'aluminium pour rendre ce matériau plus imperméable.

III.1.8.3 Extrusion- gainage

Le PEbd est parmi les meilleurs isolants électriques; la fabrication des isolants pour câbles va des câbles téléphoniques au transport de courant force, aussi bien en cuivre qu'en aluminium.

III.1.8.4 Injection

- Objets domestiques : seaux, cuvettes, bassines, bacs, arrosoirs, passoires, bacs de légumes, bols, bacs pour réfrigérateurs, bouchons, caches pots, égouttoirs de salade, entonnoirs en gobelets, boites hermétiques, raclettes pour pâtisserie, capsules et joints pour fermetures de récipients, articles ménagers divers,
- Matériel hospitalier : urinoirs, vases de nuit, brocks, crachoirs, cuvettes, etc.;
- Fleurs artificielles ;
- Jouets miniatures, pelles et sceaux de plage ;
- Pièces industrielles diverses : mécaniques, électriques;
-

III.1.8.5 Extrusion- soufflage de cops creux

- Emballages de produits alimentaires ;
- Flacons et tubes à presser ;

- Jerrycans, fûts, bonbonnes, bidons ;
- Automobiles : réservoirs de liquides de freins, de liquides de refroidissement soufflets ;
- Bornes, balises, voyants, flotteurs, bouées ;
- Jouets : coques de tracteurs, de motos.
-

III.2 Le polypropylène

Ce polymère, qui peut être obtenu sous forme isotactique, syndiotactique ou atactique, est l'aboutissement direct des travaux du professeur NATTA à l'institut polytechnique de l'université de Milan, sur la polymérisation stéréospécifique [28, 29].

III.2.1 Préparation du monomère

Le cracking des fractions légères de pétrole fournit le propylène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$). Il doit être d'une grande pureté pour que l'activité du catalyseur ne soit pas bloquée.

III.2.2. Polymérisation

La fabrication se déroule de la façon suivante :

Le propylène dissous dans un solvant paraffinique est mis en présence du catalyseur (alkylaluminium et halogénure de titane) à des pressions de l'ordre de 10 bars à 100°C.

Le polymère reste en suspension dans le solvant. Il en est séparé par centrifugation. Le propylène n'ayant pas réagi est recyclé.

III.2.3 Propriétés physiques et chimiques

Le PP est un thermoplastique incolore et inodore. Sa structure isotactique lui confère un degré de cristallinité élevé et par suite d'excellentes caractéristiques qui se maintiennent à température élevée. Sa densité particulièrement basse (0,89 à 0,91) en fait la plus légère des matières plastiques actuellement connues.

Le PP se travaille suivant les procédés et avec l'outillage normalement employés pour les résines thermoplastiques, extrusion, moulage par injection, formage par dépression [28].

III.2.4 Propriétés mécaniques

Le *tableau III.2* regroupe les principales propriétés mécaniques.

Tableau III.2. Les propriétés mécaniques du polypropylène [26, 29].

Propriétés	Unité	PP
Indice de fluidité (23°C; 2,16 MPa/kg)	g/10 min	0,2-2,5
Contrainte au seuil d'écoulement (traction)	MPa	32-38
Résistance à la rupture	%	31-42
Module d'élasticité en traction	(kgf/mm ²)	110-130
Dureté Shore D	-	80

III.3 Applications

III.3.1 Injection

- Une caractéristique particulière du PP est son aptitude à constituer des charnières incorporées à un objet moulé : des charnières en PP supportent des dizaines de milliers de pliages sans s'affaiblir ;
- Intérieur de la machine à laver la vaisselle ;
- Pièces mécaniques diverses.

III.3.2 Fils et fibres

Les bandelettes extrudées, les fils en bourre, les fils continus, les monofilaments, etc.

III.3.3 Extrusion de feuilles, films, plaques, profilés, tubes

Ces films sont utilisés pour la fabrication des sachets soudés latéralement pour emballage d'articles textiles, de produits alimentaires : pâtisseries, chips, gâteaux salés, etc. ils remplacent de plus en plus la cellophane.

Des films très minces (environ 10 microns) trouvent ainsi de nombreuses applications : condensateurs électriques, bandes isolantes pour câbles, transformateurs, support de bandes adhésives, etc. [26].

III.4 Les adjuvants

De nombreux additifs entrent dans la composition finale des matières plastiques pour améliorer ou adapter plus finement leurs propriétés à leur utilisation. Ces adjuvants sont de

plusieurs types avec des rôles spécifiques, fonctions de la quantité incorporée. Parmi les adjuvants les plus utilisés, on distingue [28] :

- **Les charges**

Minérales (verre, carbone, talc, ...), métalliques (aluminium, ...) ou organiques (farine de bois), les charges améliorent la rigidité et l'adhésivité des matières plastiques mais agissent également sur leur résistance chimique, leur isolation électrique et thermique. Leur proportion par rapport à la résine peut aller de 1 % à 300 % selon l'effet voulu. Un avantage important d'un grand nombre de charges, surtout minérales, est d'ordre économique : elles sont moins chères que les polymères ;

- **Les plastifiants**

Contrairement aux charges, les plastifiants sont utilisés pour abaisser la rigidité des matières plastiques. Leur présence peut être permanente ou temporaire (introduits lors de la synthèse des polymères, ils en facilitent la mise en oeuvre et sont ensuite éliminés) ;

- **Les stabilisants**

Différents stabilisants chimiques, empêchent la dégradation des polymères lors de leur transformation en les stabilisant contre les effets de la température, de l'oxygène et du rayonnement UV. Ils sont ajoutés à la résine à raison de 0,1 à 1 % ;

- **Les lubrifiants**

Les lubrifiants tels que les cires et paraffines facilitent la mise en oeuvre des polymères et réduisent leur adhérence aux parois des machines de transformation. Des lubrifiants solides peuvent également être ajoutés pour améliorer les propriétés de glissement et d'usure des matières plastiques ;

- **Les colorants et pigments**

Les colorants et pigments permettent de donner une couleur particulière aux matières plastiques qui sont en général incolores à l'état pur. En plus de la coloration, les pigments peuvent également changer certaines propriétés des polymères dans lesquels ils sont introduits. Ils se comportent alors comme des charges ;

- **Les retardateurs de flamme ou ignifugeants**

Ces additifs permettent aux matières plastiques de mieux résister au feu. Ils sont très utilisés dans la fabrication de matériaux pour la construction et l'aménagement intérieur ;

- **Les agents antistatiques**

Introduits dans les matières plastiques, ces additifs permettent de réduire le dépôt de poussières sur les produits finis.

III.5 Mélanges polymère-polymère

Quand deux polymères de nature chimique différente sont mélangés, le résultat produit est en général celui d'une totale séparation de phases. Cette ségrégation en phases de taille macroscopique, tient au fait que les deux polymères tendent à réduire leur surface de contact et cette surface est minimale lorsque la démixion est macroscopique. La faible enthalpie de mélange qui résulte de leur nature macromoléculaire ainsi qu'une enthalpie de mélange généralement endothermique, explique leur incompatibilité. Deux polymères seront ainsi d'autant plus difficiles à mélanger que leurs masses molaires respectives seront élevées.

Jusqu'au milieu des années 1970, les polyméristes pensaient que toute tentative de mélanger deux polymères se heurterait nécessairement aux lois de la thermodynamique, de sorte que très peu d'exemples de mélanges homogènes étaient connus.

Le mélange [polystyrène/poly (2,6-diméthyl-1,4-oxypénylène)] (vendu sous le nom commercial de Noryl) était une exception. Le sujet s'est vraiment développé après qu'on eut montré que la plupart des mélanges pouvaient se prêter à une séparation de phases par élévation de température (en général, les chercheurs augmentaient la température avec l'espoir de rendre les polymères miscibles).

A partir de ce stade, de nombreux travaux ont porté sur les fenêtres de miscibilité, obtenues soit en modulant la température soit en introduisant des interactions spécifiques entre polymères. C'est ainsi que les mélanges se sont avérés miscibles grâce à l'utilisation de copolymères statistiques [30].

III.6 Thermodynamique des mélanges de polymères

Le comportement des mélanges de polymères est généralement défini à l'aide de la relation suivante [31] :

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

ΔG_m : représente l'énergie libre de mélange

ΔH_m : l'enthalpie de mélange

ΔS_m : l'entropie de mélange

T : température absolue

La condition nécessaire mais non suffisante pour que les constituants du mélange soient miscibles est :

$$\Delta G_m < 0$$

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

L'enthalpie de mélange, ΔH_m est représentative de la nature exothermique ou endothermique du processus de mélange. Si les interactions entre constituants du mélange sont répulsives, il faut fournir de l'énergie pour mélanger les polymères et donc, elle est positive. Par contre, elle peut être négative si des interactions entre les molécules mélangées existent.

Dans le cas des macromolécules, ΔS_m est positive, mais proche de zéro. Pour que le mélange soit miscible, il faut donc que ΔH_m soit négative ou proche de zéro [31].

III.7 Applications de polymère en mélange

L'industrie utilise des mélanges de polymères pour obtenir des propriétés nouvelles. C'est même une des voies de recherche les plus fructueuses au cours de la dernière décennie pour créer de nouveaux matériaux à base de polymères.

Beaucoup d'applications de polymères en mélange ont été développées. Les plus anciennes sont la réalisation de piquets de vignes et palettes de manutention. Les déchets plastiques servent dans ce cas de liants pour d'autres déchets, essentiellement du papier.

Chapitre IV

LA DEGRADATION DU POLYETHYLENE BASSE DENSITE



IV.1 Introduction

La dégradation des polymères est inséparable de leur préparation, de leur transformation et de leur utilisation. Elle intervient essentiellement au niveau de :

- L'altération des propriétés des matériaux organiques par modification de leur structure et diminution de leur masse moléculaire ;
- La production de substances de faibles masses moléculaires qui, en diffusant hors des polymères, entraînent des modifications de leur aspect et limitent leur utilisation dans les domaines de l'alimentation et de la santé ;
- La production de matériaux photo-ou biodégradables avec, pour objectif, des utilisations chirurgicales et la protection de l'environnement.

Quels que soient le facteur de dégradation et l'évolution ultérieure des matériaux, la dégradation d'un polymère commence toujours par une rupture de liaison (scission primaire). L'énergie nécessaire à cette rupture peut être d'origine thermique, lumineuse, mécanique, chimique, etc. En général, seules les coupures photochimiques sont relativement sélectives. [32]

Les polymères peuvent être dégradés par cinq types de mécanismes pouvant interagir [33] :

- Photodégradation ;
- Dégradation chimique (hydrolyse, oxydation) ;
- Dégradation thermique ;
- Dégradation mécanique ; et
- Biodégradation en présence de microorganismes.

IV.2 Les différents types de vieillissement

IV.2.1 Vieillissement physique

Le vieillissement physique est un phénomène d'évolution irréversible du matériau non induit par une modification chimique des macromolécules. On distingue les mécanismes suivants :

IV.2.1.1 Mécanismes résultant de transferts de masse

Les solvants (eau incluse) peuvent pénétrer dans l'édifice macromoléculaire, détruire localement les interactions entre chaînes et leur donner assez de mobilité pour subir des réarrangements morphologiques importants en présence de contraintes mécaniques.

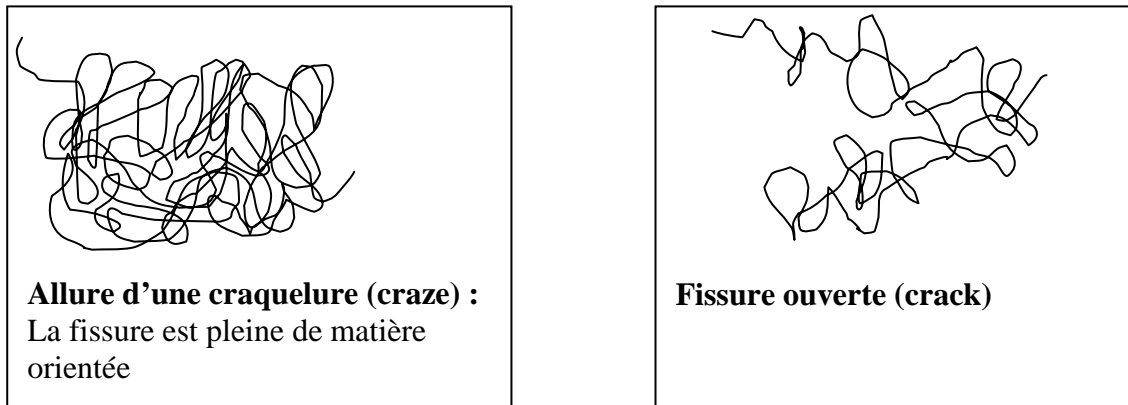


Figure IV.1 Craquelure et fissure [34].

IV.2.1.2 Mécanismes sans transferts de masse

La morphologie d'un polymère n'atteint pas l'état stable immédiatement après le refroidissement qui suit l'opération de mise en œuvre. Dans certain cas le segment de chaîne de la phase amorphe conserve encore assez de mobilité pour donner lieu à une évolution de la morphologie (cristallisation d'un film de PE) au cours du stockage suivant sa mise en œuvre. Ces restructurations morphologiques peuvent avoir des conséquences importantes sur les propriétés physiques et en particulier mécaniques comme l'indique la *figure IV.2*.

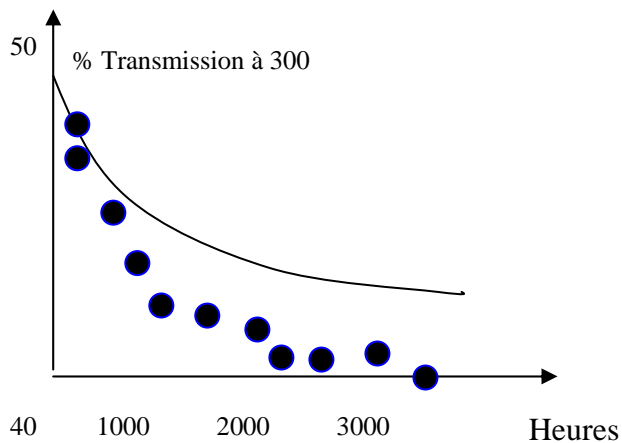


Figure IV.2 Opacification liée à la cristallisation d'un film PE au cours de son stockage à température ambiante.

IV.2.2 Vieillessement thermique

Le vieillissement thermique est une évolution lente et irréversible de la structure, de la composition et de la morphologie des matériaux, liée à leur exposition à des températures plus ou moins élevées, soit pendant sa mise en œuvre, soit pendant son utilisation. Il peut résulter de la superposition de mécanismes physiques et de mécanismes chimiques parmi lesquels l'oxydation par l'oxygène atmosphériques joue souvent un rôle prépondérant [34,35].

IV.2.3 Vieillessement climatique

C'est un phénomène très complexe influencé par différents facteurs dont les plus importants sont cités dans le *tableau IV.1*. Certains de ces facteurs agissent en synergie, ce qui conduit à de grandes difficultés d'analyse.

- **Photodégradation**

C'est l'aspect le plus important du vieillissement climatique. Le spectre solaire contient 2 à 7% de radiations ultra-violettes, qui transportent assez d'énergie pour photo-exiter certains groupes chimiques ayant une absorption sélective dans ce domaine spectral. Les caractères généraux du vieillissement photochimique sont les suivants :

- Les photons absorbés peuvent donner lieu à des réactions où les motifs structuraux du PE sont transparents donc la photosensibilisation résulte essentiellement d'impuretés ou d'irrégularités structurales;
- L'irradiation UV provoque une oxydation amorcée, cette oxydation se traduit essentiellement par des coupures de chaînes;
- Des coupures de chaînes entraînent une chute des propriétés mécaniques, essentiellement des propriétés à la rupture.

Tableau IV.1 Différents facteurs climatiques influençant la dégradation du PE [34].

Facteur influant	Phénomène
• Lumière solaire (UV)	Photodégradation
• Température	Thermo-oxydation, migration, d'adjuvants
• Humidité	Hydrolyse, gonflements différentiels
• Pluie	Extraction d'adjuvants par lavage
• Variation de température	Dilatations différentielles

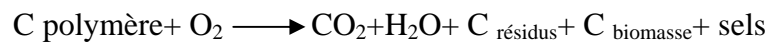
IV.2.4 La biodégradabilité

Le polyéthylène (PE) n'est pas naturellement biodégradable. En cas d'abandon dans la nature, au bout de 14 à 16 mois suivant les conditions climatiques, il devient fragmentable, fragile, il perd ses propriétés mécaniques et cesse d'être un polymère, il devient hydrophile et biodégradable, c'est-à-dire assimilable par les micro-organismes présents dans le sol, jusqu'à sa disparition totale.

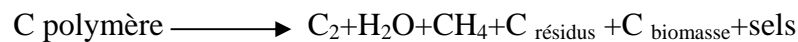
Il s'agit d'une fragmentation par l'action des microorganismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modification chimiques. La structure des matériaux se simplifie pour finalement se convertir en H₂O, CO₂ et /ou CH₄, une nouvelle biomasse et éventuellement en résidus.

Le processus chimique est résumé par les équations suivantes [36,37] :

Conditions aérobie (C représente le carbone)



Conditions anaérobies :



Les étapes sont représentées dans la *figure IV.3*

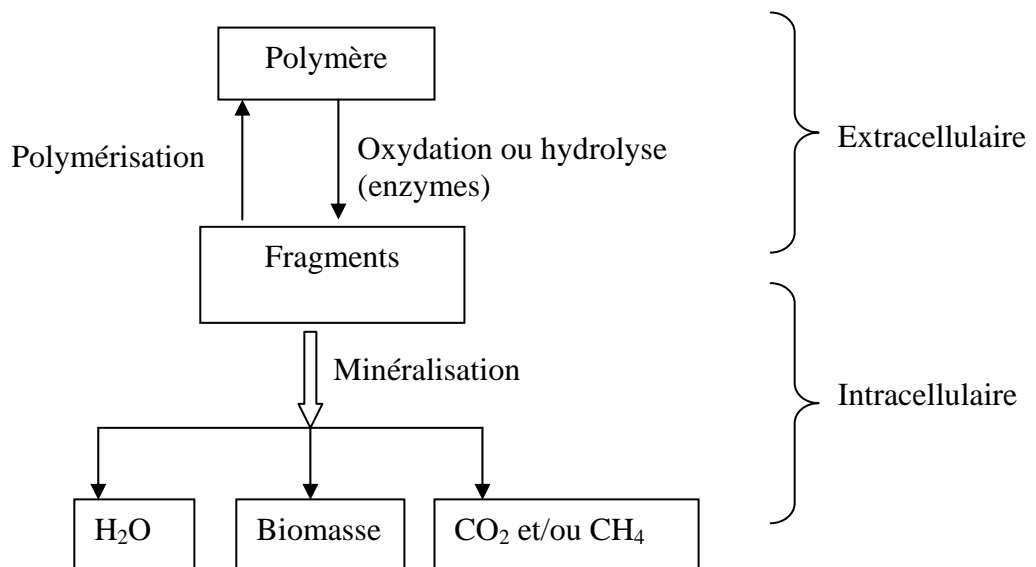


Figure IV.3 les étapes de la biodégradation du polymère (PE) [36,37].

Les éléments de la biodégradation :

Il existe trois éléments indispensables pour la biodégradation [36] :

1. **Les microorganismes** : la base de tout les processus de biodégradation est l'existence de microorganismes capables de synthétiser les enzymes actives sur le polymère cible, afin d'initier le processus de fragmentation et de minéraliser les monomères et oligomères formés par ce processus ;
2. **L'environnement** : certains facteurs sont indispensables au processus de biodégradation comme la température, l'humidité, les sels minéraux, l'oxygène, l'élément le plus significatif étant l'humidité ;
3. **Le substrat** : la structure du polymère influence le processus de dégradation, ces facteurs structuraux comprennent les liaisons chimiques, le degré et le type de ramification, le degré d'hydrophobicité, la distribution des masses moléculaires, la cristallinité et d'autres aspects morphologiques.

IV.3 Mécanismes de la dégradation

La dégradation d'un polymère commence par une rupture de liaison. L'énergie nécessaire à cette dégradation peut être d'origine : thermique, lumineuse, mécanique, chimique,...etc. [38].

Les principaux modes de dégradation le polyéthylène basse densité sont:

IV.3.1 La dégradation thermique

La dégradation thermique est tout phénomène d'évolution de la structure chimique à court terme, lié à l'exposition du matériau à des températures élevées, soit pendant sa mise en œuvre, soit pendant son utilisation, Elle est caractérisée par la rupture de la plus faible liaison, donc elle est déterminée par l'énergie de dissociation [35]. Elle est en relation directe avec les liaisons constitutives du polymère.

La figure IV.4 montre le phénomène de la dégradation thermique concernant le PE

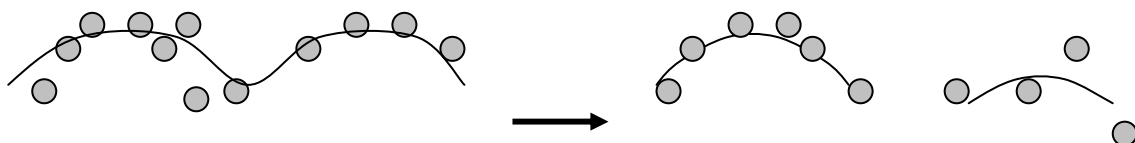
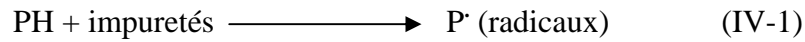


Figure IV.4. Coupure statistique de chaîne [34].

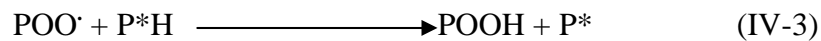
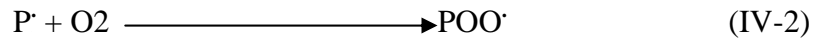
IV.3.2 La thermo oxydation

Le mécanisme de dégradation par thermo-oxydation est comme suit [39,40] :

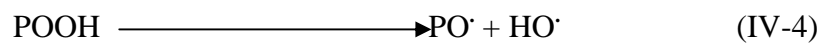
- **Amorçage:**



- **Propagation:**



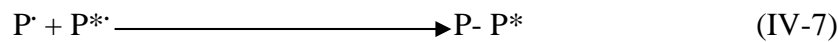
Hydroperoxyde



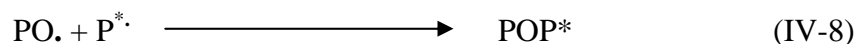
Alcool



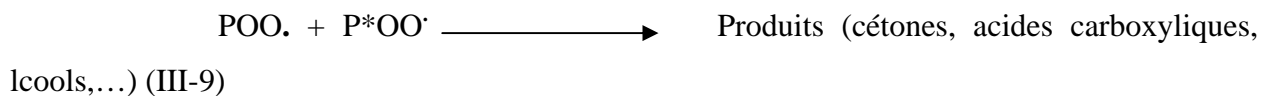
- **Terminaison:**



Pont covalent



Pont éther



IV.3.3 La photo-oxydation

La photo-oxydation est un phénomène mis en œuvre dans les plastiques photodégradables. Elle procède par un mécanisme en chaîne provoqué par les radicaux libres en présence d'oxygène et de lumière ultraviolette qui rompt des liaisons moléculaires et génère des hydroperoxydes et des groupes hydroxydes, carbonyles et vinyles qui absorbent également les rayonnements UV.

Les réactions UV sont particulièrement efficaces pour provoquer la dégradation photochimique des polymères qui comportent des groupements absorbant dans le domaine 200 – 290 μm . Ces groupements peuvent provenir de [30,41]:

- L'oxydation;
- D'un début de dégradation thermique;
- De la présence d'additifs divers (phénols...);
- De la copolymérisation avec des monomères photosensibles.

La photodégradation peut être accélérée par l'ajout de réactifs oxydants et est limitée par la lumière naturelle.

IV.4 Caractérisation des polymères vieillis

La caractérisation des polymères vieillis est basée sur trois méthodes : chimique, physique et mécanique [42].

IV.4.1 Méthodes physiques

Ces méthodes sont utilisées pour déterminer la nature chimique de la dégradation et elles donnent souvent l'indication sur le matériau qui a subi un changement. L'absorption de l'oxygène peut être mesurée directement par des méthodes manométriques. Elle est généralement observée par le signal d'absorption infrarouge des produits d'oxydation (groupements carbonyles et hydroxyles). Il existe d'autres techniques plus spécifiques telles que la spectroscopie rayons X-photonélectron (XPS).

La mesure du poids moléculaire est utilisée pour indiquer le niveau de rupture des chaînes ou de réticulation.

IV.4.2 Méthodes chimiques

Elles sont utilisées pour étudier la morphologie de l'échantillon. La microscopie optique et/ou microscopie à balayage 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 analyse enthalpique différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC).

IV.4.3 Méthodes mécaniques

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 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 l'exposition. Après la rupture de l'échantillon et pour déterminer le mécanisme de rupture et déduire le rôle du vieillissement dans le changement de comportement, il est conseillé d'analyser la surface par DSC et/ou par microscope photonique.

Chapitre V

DESCRIPTION DES METHODES UTILISEES



V.1 Introduction

Les applications des plastiques dans tous les domaines, en particulier dans différents moyens de transport, dans les sciences et les techniques les plus récentes de l'électronique, de l'informatique, de la bureautique ou de la communication ont pour conséquence l'utilisation de ces matériaux à des niveaux de contraintes souvent proches des limites supportables. Les marges de sécurité se trouvent, de ce fait, de plus en plus réduites. Il est donc nécessaire de contrôler plus étroitement leurs caractéristiques.

Les essais d'environnement consistent à exposer des éprouvettes ou des objets en plastiques dans un milieu défini (microorganismes, lumière naturelle, chaleur, humidité, brouillard d'eau, ... etc.) et à évaluer l'effet de ce milieu sur les plastiques en mesurant une ou plusieurs de leurs caractéristiques avant et après exposition.

L'importance qualitative et quantitative de certaines applications des plastiques nous amène à citer des méthodes d'essais qui, bien peuvent être généralisées [43].

Le présent chapitre décrit les essais physico-chimiques généraux, les essais mécaniques et le comportement en vieillissement utilisés dans le cadre de notre travail.

V.2 Méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques

Les polymères sont de nature organique sans pour autant être des composés simples. Ils sont hétérogènes du fait de l'association des diverses molécules qui les composent. Chaque variante de ces molécules de base et de leur combinaison, conduit à des caractéristiques et des propriétés différentes, liées plus ou moins directement à leur nature.

Les méthodes classiques de caractérisation (chimique, physique, mécanique) ne sont plus suffisantes pour analyser et interpréter directement le comportement de ces matériaux. Une approche multidisciplinaire, grâce à une panoplie d'essais spécifiques est indispensable. Ces techniques destructives sont regroupées au sein de la physico-chimie.

En général, elles permettent [44]:

- ✓ L'identification des composés ;
- ✓ La détermination de la composition et de la structure des polymères et des adjuvants.

Elles permettent de suivre l'évolution de tous ces paramètres au cours d'un vieillissement ou d'une utilisation en service.

V.2.1 Détermination de la masse volumique

La masse volumique ρ d'un corps homogène est le rapport entre sa masse (m) et son volume (V) ou encore la masse d'une unité de volume du corps à une température donnée T(°C)

$$\rho = m/V \text{ (g)/(cm}^3\text{)} \text{ ----- (V.1)}$$

ρ : masse volumique

m : masse

V : volume

La masse volumique d'un plastique pris dans un état physico-chimique donné (état compact, poudre ou granulé, structure alvéolaire) 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 le principe d'Archimède, tout corps plongé dans un liquide subit de la part de ce liquide une poussée verticale orientée de bas en haut égale au poids du liquide déplacé. La masse volumique d'un solide est déterminée à l'aide d'un liquide de masse volumique connue. Pour cela, il faut peser le solide dans l'air, puis plongé dans ce liquide. A partir de ces deux pesées (en grammes), la masse volumique du solide ρ_s se calcule de la manière suivante [45,46] :

$$\rho_s = (A/P) * \rho_0 \text{ ----- (V.2)}$$

ρ_s : masse volumique du solide

A : poids du solide dans l'air

P : poussée du liquide auxiliaire à la température T données

ρ_0 : masse volumique du liquide auxiliaire à la température T donnée

D'une autre manière, la masse volumique est calculée selon la formule:

- ✓ Si la masse volumique est supérieure à :

$$\rho = \{P_{air} / (P_{air} - P_{eau})\} \times \rho_L \text{ ----- (V.3)}$$

- ✓ Si la masse volumique est inférieure à 1:

$$\rho = \{P_{air} / P_{air} - (P_{eau-p} - P_{eau})\} \times \rho_L \text{ ----- (V.4)}$$

ρ_L : Masse volumique du liquide d'immersion à la température d'essai (g/cm³);

P_{air} : Poids de l'échantillon dans l'air (g);

P_{eau} : Poids de l'échantillon dans l'eau (g).

P_{eau-p} : Poids de l'ensemble échantillon et porte échantillon dans l'eau (g).

V.2.2 Détermination de l'indice de fluidité à chaud

L'indice de fluidité à chaud (MFI) est devenu un critère largement connu pour l'estimation de l'extrudabilité des matières thermoplastiques, surtout les polyoléfines.

Il s'agit de la norme ASTM D1238 (ou NFT 51-016), qui consiste en la mesure du poids de polymère extrudé en 10 minutes (débit massique) à température constante (190° C) à travers une filière cylindrique de diamètre 2,2 mm (0,0825 in) sous l'action d'un poids de 2160 kg.

Cette mesure effectuée selon des conditions standardisées peut servir dans certains cas à effectuer un classement par la viscosité de différents grades de polymère d'une même famille chimique [45,47].

L'appareillage utilisé est un plastomètre d'extrusion qui se compose des parties suivantes:

- Cylindre en acier, fixé verticalement et convenablement isolé thermiquement afin de pouvoir opérer à 300 °C. La longueur du cylindre doit être comprise entre 115 et 180 mm, et le diamètre inférieur de 0,55 mm;
- Piston en acier coulissant à l'intérieur du cylindre;
- 02 charges amovibles (poids) pouvant être fixées sur le sommet du piston (2,16 Kgf, 5 Kgf);
- Un dispositif de mesure de chauffage permettant de maintenir le polyéthylène à une température donnée;
- Une filière de 2,095 mm de diamètre se plaçant à la partie inférieure du cylindre;
- Une filière de 1,18 mm de diamètre interchangeable avec la précédente;
- Une balance de précision de $\pm 0,5$ mg pour la pesée des échantillons.

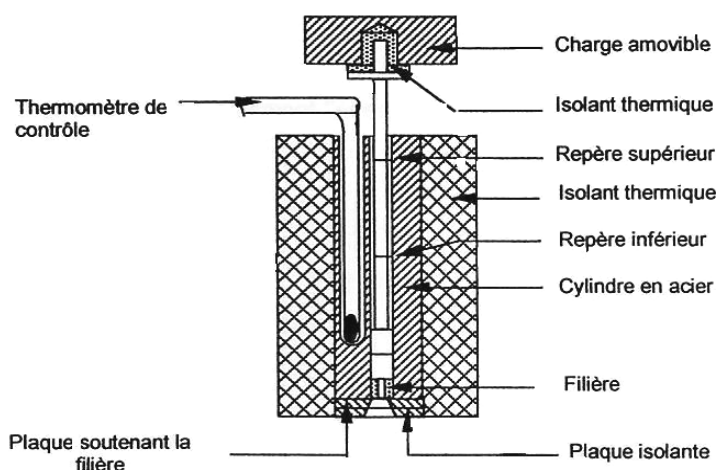


Figure V.1 Appareil pour la détermination de l'indice de fluidité à chaud [47,48].

V.2.3 Analyse enthalpique différentielle a balayage (AED)

Elle permet d'étudier le comportement des matériaux soumis à des variations de température sous divers environnements (gazeux, contrainte mécanique...).

Elle permet d'enregistrer les flux de chaleur de réactions en fonction de la température.

- **Principe de fonctionnement**

On mesure la différence de puissance entre l'échantillon et une référence inerte pour maintenir la même température pendant une montée en température programmée [49].

Le polymère est chauffé dans un dispositif schématisé dans la *figure V.2*.

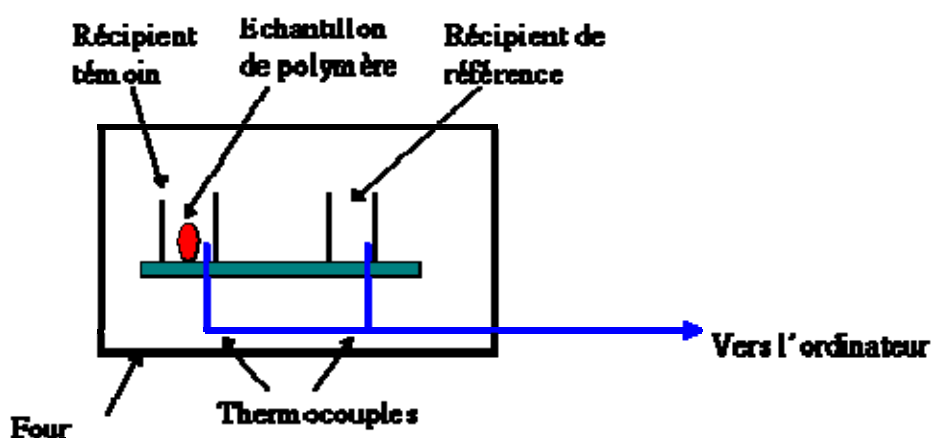


Figure V.2 Schéma représentatif de la calorimétrie différentielle à balayage [50].

V.2.4 Analyse par microscopie électronique à balayage

Le MEB joue un rôle clé dans l'étude de la morphologie et de la microdéformation des polymères de synthèse. L'image est formée par les interactions entre l'échantillon et un large faisceau d'électrons qui le traverse ; elle est ensuite agrandie par un système de lentilles électromagnétiques [51]

- **Mode image**

Suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, les électrons sont plus ou moins absorbés par l'échantillon. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut observer une image par transparence de la zone irradiée.

- **Mode diffraction**

Ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons. Lorsque le faisceau traverse un échantillon cristallographique, il donne lieu au phénomène de diffraction. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent pour former l'image, grâce aux lentilles magnétiques

Un microscope électronique en transmission est composé des principaux éléments suivants [52]:

- d'un canon à électrons, qui fournit le faisceau électronique ;
- de lentilles magnétiques ;
- d'un système de détecteurs d'électrons.

- **Préparation des échantillons**

La préparation de l'échantillon consiste essentiellement à rendre celui-ci conducteur en employant une matrice à base de carbone et de couches d'or-palladium et comprend des variantes selon les matériaux et la finalité de l'analyse [53].

La préparation des échantillons pour une observation au microscope électronique en transmission est une phase très importante. C'est elle qui déterminera en partie la qualité des résultats obtenus. Le faisceau d'électrons devant traverser l'échantillon, son épaisseur doit être idéalement de l'ordre de quelques nanomètres. Suivant l'utilisation que l'on fait du MEB (biologie ou science des matériaux), la technique de préparation des échantillons diffère.

- **Le principe de fonctionnement**

La microscopie électronique repose sur le même principe que la microscopie optique, à la différence près que le rayon incident est constitué par un faisceau d'électrons au lieu d'un rayon de lumière visible. La microscopie électronique à balayage (*figure V.4*) permet d'obtenir une image réfléchie (*agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus*) de l'échantillon, mettant en évidence des détails impossibles à déceler autrement et de dimensions excessivement réduites.

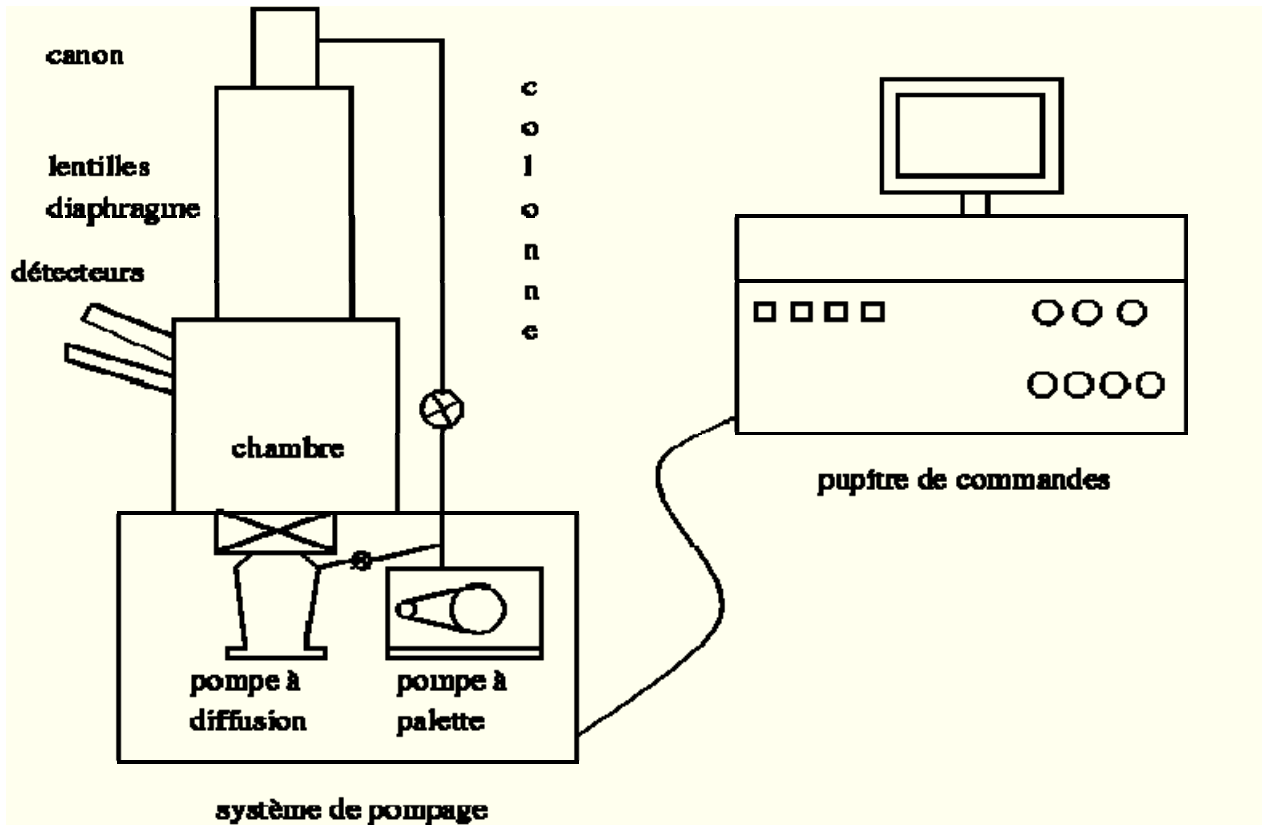


Figure V.3 Vue générale d'un MEB [54].

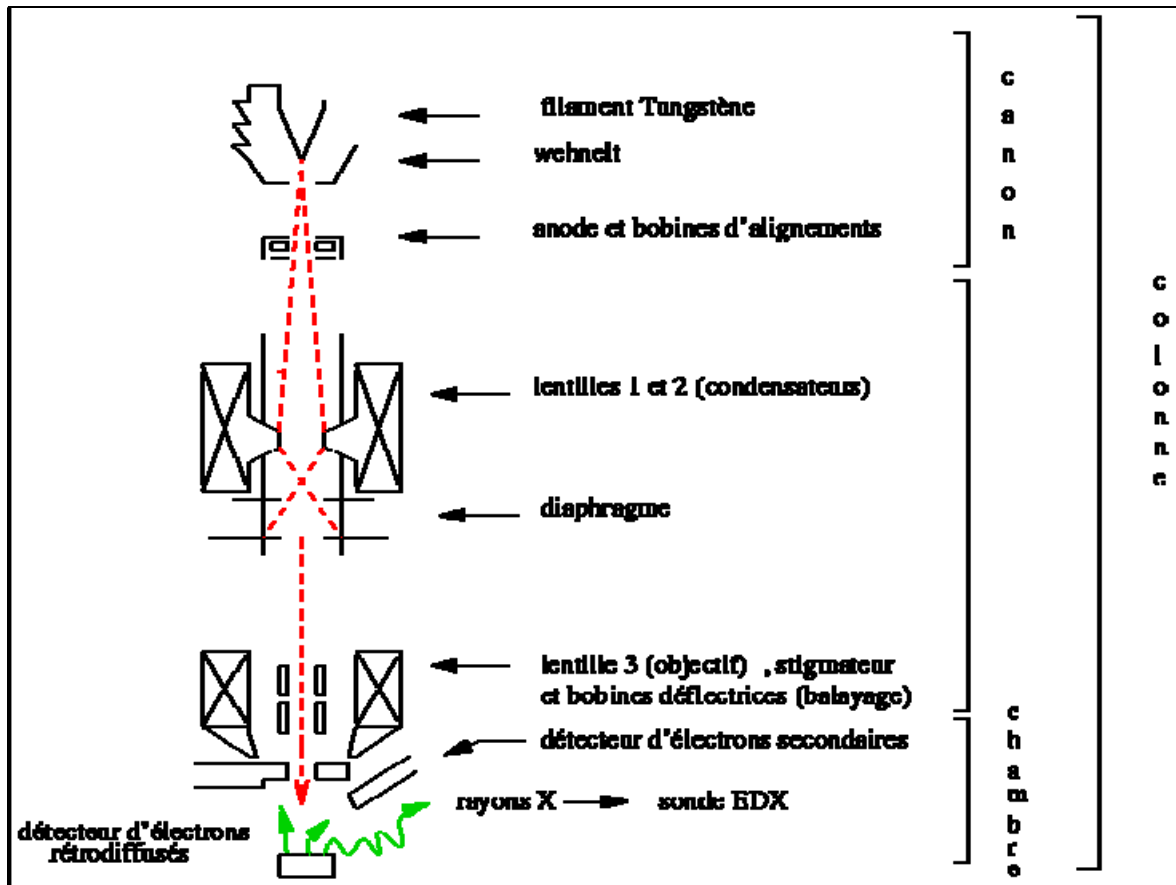


Figure V.4 Schéma de fonctionnement [54].

V.2.5 Absorption d'eau

La mesure de cette caractéristique permet d'évaluer les éventuelles variations de masse de certains plastiques utilisés en contact avec de l'eau ou exposés à l'humidité. L'absorption est déterminée [43] :

- ✓ Soit *par immersion* dans de l'eau froide ou dans l'eau bouillante ;
- ✓ Soit *par exposition dans une enceinte* à humidité et température définies.

V.2.6 Résistance à l'eau

Sous l'effet de l'eau, une matière plastique est ordinairement le siège de plusieurs phénomènes qui peuvent être concomitants (interactions eau-polymère) [54] :

- ✓ d'une part, une absorption de liquide et une extraction de ses constituants par l'eau ;
- ✓ d'autre part, une réaction chimique entraînant le plus souvent une modification sensible de ses propriétés.

V.2.7 Vieillissement thermique

L'analyse thermique englobe toute une série de techniques de caractérisation des matériaux fondée sur l'étude de variation d'une propriété physique sous l'action de la température pendant une période donnée. Il s'agit donc essentiellement d'approches macroscopiques du comportement des matériaux, qui font intervenir des considérations de thermodynamique des états d'équilibre et des processus irréversibles [55].

Tout polymère amorphe, au dessous de la température de transition vitreuse, c'est-à-dire tout verre organique, est dans un état instable. Lorsqu'on étudie le volume et l'enthalpie d'un polymère pendant son refroidissement, on observe que son volume diminue jusqu'à un certain point où, subitement, il quitte l'équilibre [56].

V.3 Méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques

Les matières plastiques, comme tous les matériaux, peuvent être caractérisés par leurs propriétés mécaniques. Elles se distinguent des métaux, avec lesquels elles entrent de plus en plus fréquemment en compétition, par leurs masses volumiques plus faibles, leur meilleure souplesse et leur plus grande élasticité, ce qui se traduit par une dureté et un module d'élasticité plus faibles, et par une résistance aux agressions atmosphériques supérieure [28].

Les phénomènes observés lors de l'étude des propriétés mécaniques des matières plastiques sont complexes. Les essais qui nous intéressent sont :

V.3.1 Essai de traction

Un matériau peut répondre de trois manières différentes à une sollicitation mécanique extérieure [30] :

- ✓ Déformation élastique instantanée impliquant une réversibilité ;
- ✓ Déformation viscoélastique au cours de laquelle intervient la composante temps, impliquant à la fois la relaxation et une certaine réversibilité ;
- ✓ Déformation visqueuse au dessus de T_g irréversible et variant. avec le temps.

L'essai de traction s'effectue sur des éprouvettes en forme d'haltère (*figure V.5*) 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 doit être moulée (par injection ou par pression), soit découpée au moyen d'un emporte-pièce sous forme d'haltère avec des dimensions variées normalisées [57].

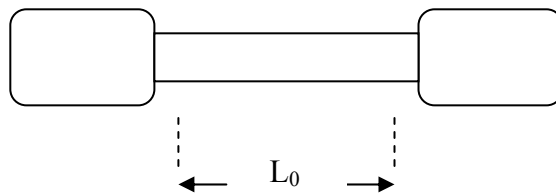


Figure V.5 Eprouvette haltère pour essai de traction.

La machine comporte [58]:

- Un bâti de charge: composé d'un profilé en aluminium, d'une traverse et d'un système de chariot mobile;
- Un boîtier électronique test contrôle;
- Un boîtier de force: le capteur de force sert à la détermination des forces de traction. Il doit être centré sur l'axe et ne peut en aucun cas être chargé au delà de sa nominale;
- Un extensomètre: pour la détermination de l'allongement entre deux points;
- Mâchoire à pince: les mâchoires à pince peuvent être utilisées jusqu'à une charge nominale de 500N;
- Mâchoires à coin: elles peuvent être utilisées jusqu'à une charge nominale de 2,5 kN;
- Les mors: les mors sont intégrés à la machine. Ils maintiennent l'éprouvette.

Les courbes de traction types des matières plastiques sont schématisées dans la *figure V.6*

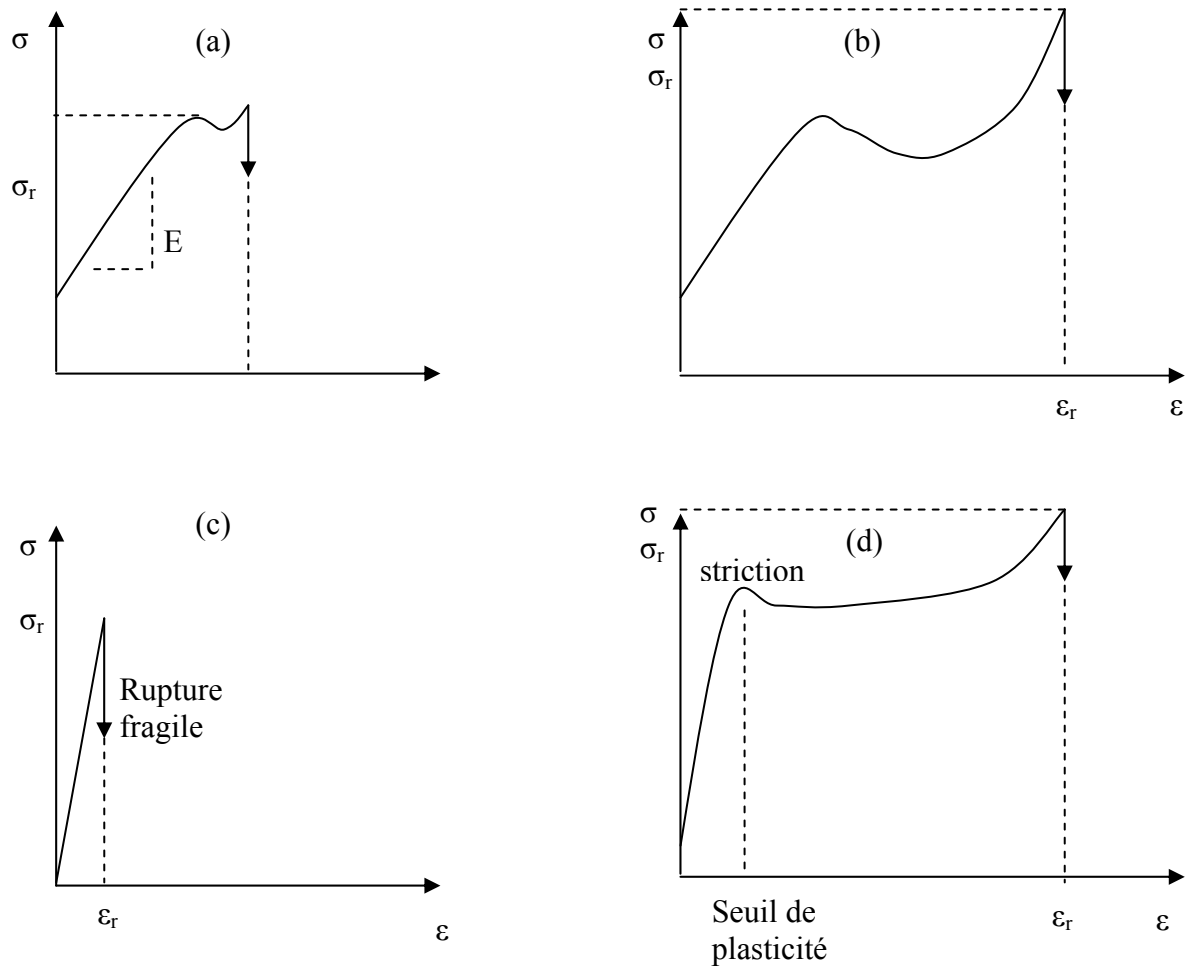


Figure V.6 Courbes de variation contrainte- déformation pour 4 situations typiques [57] :

- (a) polymère mou et peu résistant
- (b) polymère mou et résistant
- (c) polymère dur et fragile
- (d) polymère dur et ductile

Les trois paramètres essentiels pour cet essai sont [59]:

- ✓ la contrainte à la rupture ;
- ✓ l'allongement à la rupture ;
- ✓ le module d'Young.

On définit les paramètres suivants:

- **Contrainte de traction F (MPa):**

La plus forte valeur atteinte par la force, au cours de l'essai.

- **Résistance à la rupture σ_r (MPa):**

Contrainte de traction maximale supportée par l'éprouvette au cours de l'essai de traction poursuivi jusqu'à la rupture;

$$\sigma_r = F/S \text{ ----- (V.5)}$$

F: La force de traction (N);

S: la section transversale de l'éprouvette (m²), est mesurée à partir des dimensions de l'éprouvette (épaisseur et largeur).

- **Allongement à la rupture σ_r (%):**

Accroissement de la longueur de l'éprouvette à la rupture, exprimé en pourcentage par rapport à la longueur initiale.

$$\sigma_r = (L - L_0) / L_0 \times 100 \text{ ----- (V.6)}$$

L: Longueur finale de l'éprouvette

L₀: Longueur initiale de la partie calibrée de l'éprouvette.

- **Contrainte au seuil de l'écoulement (MPa):**

Contrainte de traction correspondant au premier point sur la courbe contrainte-allongement où un accroissement supplémentaire de la déformation n'est pas accompagné d'une augmentation de la contrainte.

- **Allongement au seuil de l'écoulement (%):**

Allongement correspondant au premier point sur la courbe contrainte – allongement où un accroissement supplémentaire de la déformation n'est pas accompagné d'une augmentation de la contrainte.

- **Module d'Young ou module d'élasticité E (MPa):**

Quel que soit le type de courbe, on peut calculer le *module d'Young* E qui correspond à la pente à l'origine de la courbe contrainte – allongement.

$$E = \frac{F/S}{(L-L_0)/L_0} \text{ ----- (V.7)}$$

V.3.2 Essai de dureté

La méthode d'essai la plus courante de la dureté d'une pièce en caoutchouc ou élastomère est l'emploi d'un duromètre qui définit la résistance relative qu'oppose une surface à la pénétration d'une pointe (échelle A et C) ou d'un cône arrondi (échelle D) de dimensions données, sous l'effet d'une charge déterminée. Les valeurs sont indiquées en Shore A, C ou D. Les duromètres étant gradués avec la même échelle arbitraire de 0 (souple) à 100 (très dur). L'échelle de dureté Shore A sert exclusivement à la mesure des pièces en caoutchouc mou. Les échelles C et D à celle du caoutchouc durci et des matières plastiques.

Pour être valable, une mesure de dureté Shore doit être faite sur une base plane (ex. une plaque d'acier) sur une épaisseur minimale de 6 mm et une surface de mensuration également plan de 30 mm de diamètre (à 20°C). Pour des épaisseurs inférieures à 6 mm, les erreurs de mesure peuvent atteindre jusqu'à 10° Shore [60,61].

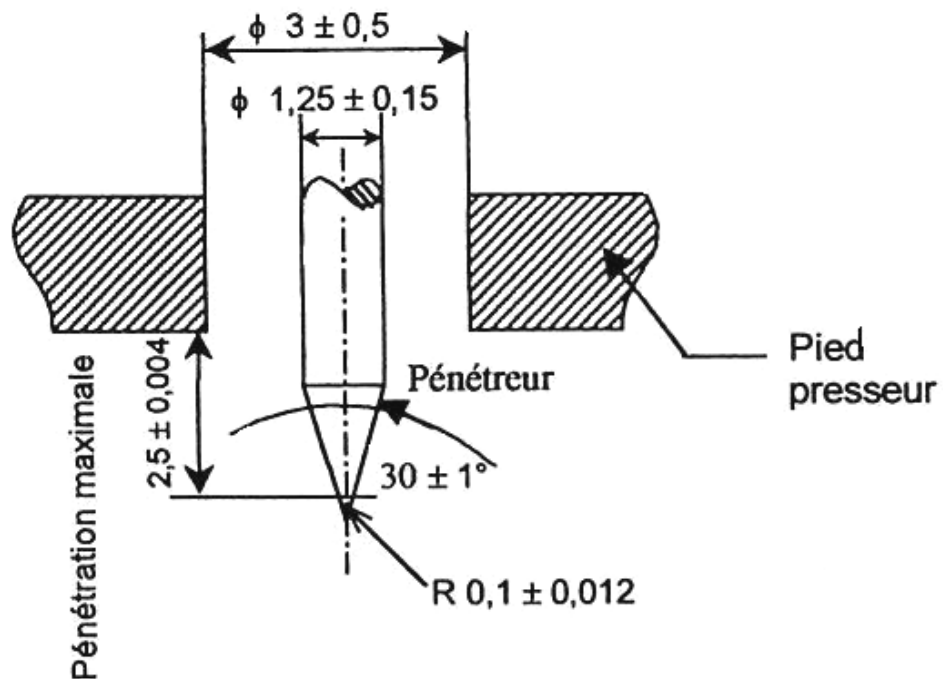


Figure V.7 Pénétrateur pour le duromètre du type D [62].

V.4 Méthodes spectroscopiques

Elles consistent à exciter ou irradier un échantillon à l'aide d'un rayonnement électromagnétique ou électronique, puis enregistrer les spectres.

L'infrarouge ou l'ultraviolet permettent d'enregistrer les spectres de vibrations des groupements moléculaires (vibrations, déformation...) et leurs diverses transitions dans le

domaine du spectre électromagnétique considéré en fonction de la fréquence du rayonnement incident.

V.4.1 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

Cette technique est aujourd'hui très employée dans l'industrie pour l'analyse de pollutions ou le contrôle en ligne de process (également pour trier des matériaux en vue de leur recyclage) [49,63].

Elle permet en effet :

- ✓ l'identification de composés organiques, quel que soit leur état (solide, liquide ou gaz...);
- ✓ On peut en respectant certaines conditions, déterminer également la teneur d'une substance dans un mélange ;
- ✓ Les interactions intra ou intermoléculaires, la conformation des chaînes, la cristallinité du polymère, l'orientation des macromolécules ;
- ✓ Etudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines.

Cette technique a connu un renouveau au cours des années 70 avec l'apparition des appareils à transformée de Fourier.

• Principe de fonctionnement

L'échantillon à analyser est éclairé par un faisceau infrarouge qui le traverse en excitant la structure des molécules le constituant. Le détecteur qui reçoit le faisceau transmis capte un ensemble de raies, qui forment ce qui est appelé un spectre, véritable *EMPREINTE DIGITALE* de l'échantillon [49].

La loi la plus simple d'absorption de l'intensité lumineuse par une substance dans un quelconque domaine spectroscopique est la loi de **Beer-Lambert**. Cette loi relie l'absorption de la lumière à la concentration de la substance à analyser, par la relation [64] :

$$D_o = A = \log (I_o/I_t) = \epsilon \cdot L \cdot C \text{ ----- (V.8)}$$

A: Absorbance;

D_o: densité optique;

I_o: Intensité du rayonnement incident;

I_t: Intensité du rayonnement transmis;

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($l / cm \cdot mol$);

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

L: Epaisseur de l'échantillon traversé par le faisceau (cm).

Les radiations infrarouges se situent dans la partie du spectre électromagnétique entre 4000 et 400 cm^{-1} . Il s'agit de l'infrarouge moyen correspondant à des énergies de transition entre niveaux vibrationnels [64].

Le schéma d'un spectrophotomètre IRTF est représenté dans la *figure V.8*

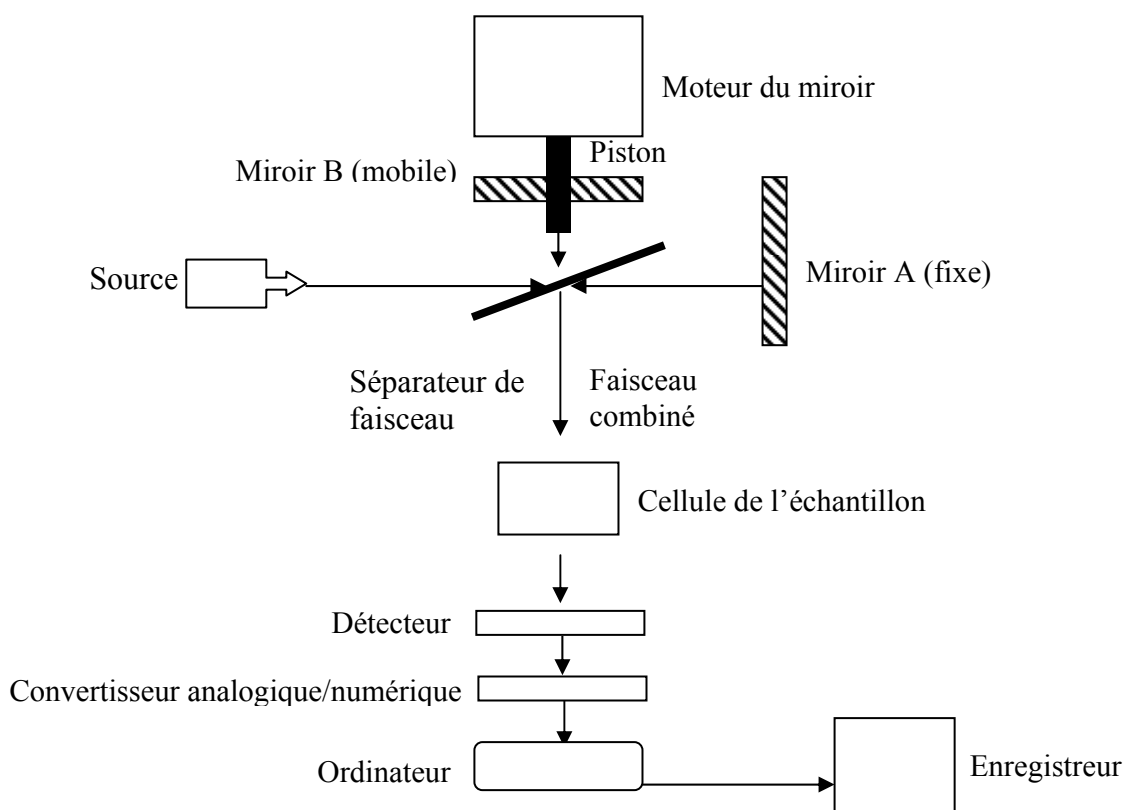


Figure V.8 Schéma d'un spectromètre IRTF [64].

V.4.2 Spectroscopie UV-visible

Plusieurs matériaux absorbent les radiations dans la région de l'UV autant que dans la région du visible, ce qui permet au spectromètre 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.

Cette analyse est fondée sur l'étude de 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. La *figure V.9* décrit le spectrophotomètre UV [65].

Le domaine du spectre ultraviolet en analyse s'étend environ de 200 à 400nm [66].

- **Le principe de fonctionnement**

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.

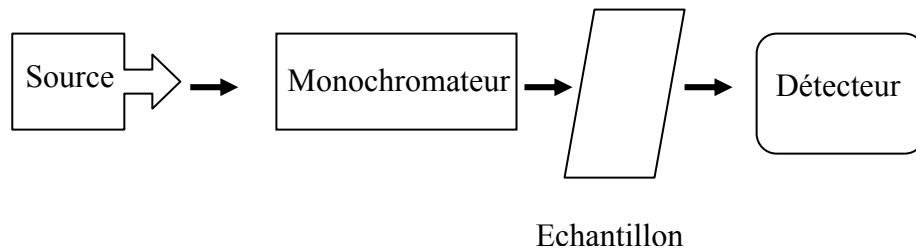
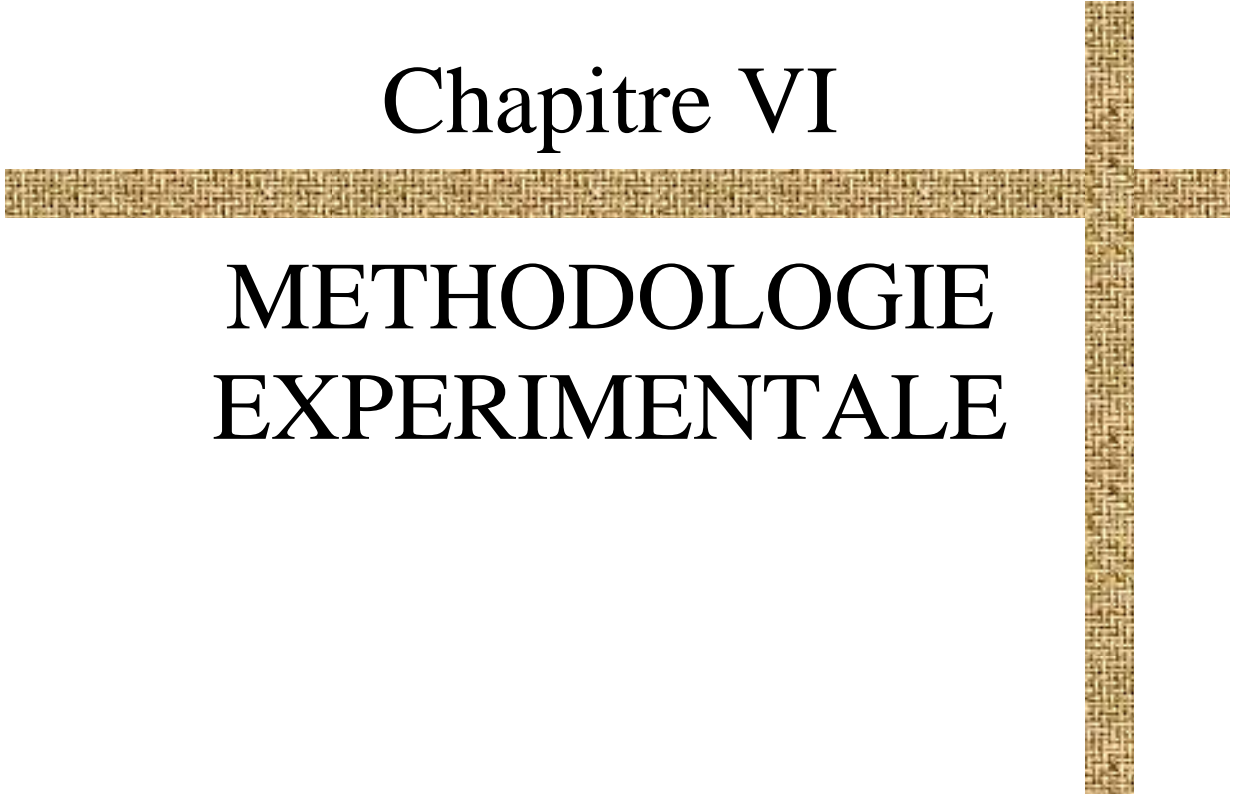


Figure V.9 Schéma d'un spectrophotomètre UV de type séquentiel.

Chapitre VI

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE



VI.1 Introduction

Dans ce chapitre, la préparation des mélanges PEbd/PP avec et sans comptabilisant et les méthodes de caractérisation utilisées sont décrites.

Au préalable, une description de l'unité de régénération de Rouiba d'où proviennent les PEbd régénérés utilisés est présentée.

VI.2 Description de l'unité de recyclage TP1/R de Rouiba

L'unité de régénération de Rouiba est une unité de l'Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs (ENPC) qui s'occupe de la transformation des plastiques et des caoutchoucs.

Dans la transformation des plastiques, il y a une ligne de production de films agricoles pour serres et ensilages. Il y a aussi une ligne de recyclage des déchets plastiques. Le mode de recyclage adopté par l'unité est le recyclage mécanique de déchets de PEBD de différentes provenances:

- Chutes et carottes de fabrication;
- Déchets de films agricoles;
- Déchets de pochettes de lait.

La collecte, le tri et le compactage des déchets se font par des particuliers qui les revendent 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. La ligne de régénération comprend les éléments suivants qui sont schématisés sur la *figure VI.1*

1. Table de réception: cet élément qui est le premier de la chaîne de recyclage sert à recevoir les déchets de PEBD en forme de ballot, pour faciliter la manipulation et l'alimentation;

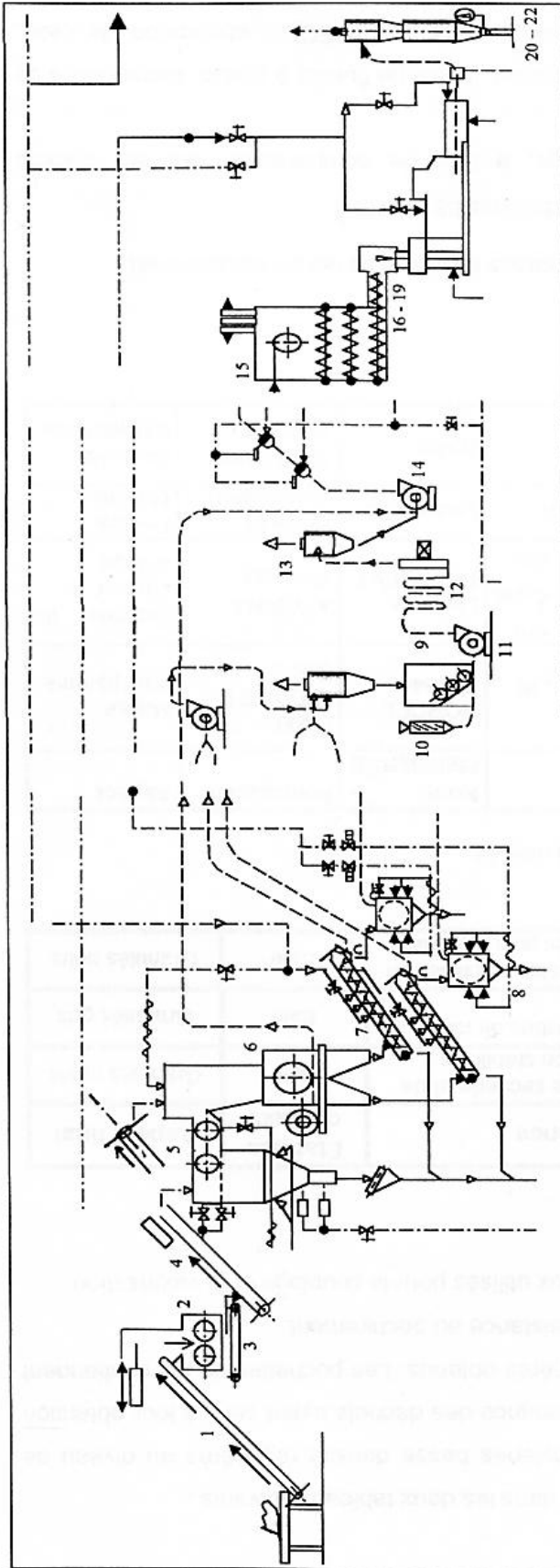
2. Tapis roulant incliné: celui-ci transporte les ballots qui alimentent le déchiqueteur;

3. Déchiqueteur: Il comporte deux cylindres rotatifs qui découpent la matière et la préparent au lavage;

4. Tapis roulant d'évacuation: Il a pour fonction d'évacuer de 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 de là assurer 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 alimenter dans le broyeur;
- 7. Broyeur:** Il assure un broyage humide du matériau de telle sorte qu'on obtienne un meilleur lavage et un meilleur calibrage;
- 8. Laveur par frictions:** Il sert à conduire le matériau broyé qui tombe du broyeur et alimente 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 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 à 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 séchage:** Il est constitué d'une nervure qui sert à transférer les granulés refroidis des tuyaux vers un silo. Des sacs en plastiques 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	POSTES	DESIGNATION
1	Tapis convoyeur	6	Broyeur	II 1	Ventilateur de transport	16-19	Extrudeuse		
2	Déchiqueteur	7	Laveur par friction	II 2	Ligne de séchage thermique				
3	Tapis convoyeur	8	Sécheur	II 3	Cyclone				
4	Tapis convoyeur	9	Silo-tampon de dosage	II 4	Ventilateur de transport	20-22	Dispositif d'ensachage		
5	Bac de lavage	10	Réchauffeur d'air	II 5	Silo à paillettes				

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

VI.3 Présentation des différents constituants des mélanges élaborés

Les différents matériaux utilisés dans ce travail sont regroupés dans les *tableaux VI.1* et *VI.2*. Les PEBD régénérés **R1** et **R2** utilisés dans cette étude ont été produits au niveau de l'unité TP1/R de l'Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs (ENPC) de Rouiba.

Tableau VI.1 Les polyéthylènes régénérés utilisés

Désignation des PEbd régénérés utilisés	provenance	Etat des déchets	Aspect final
R1	Déchets de films agricoles neutres (non stabilisés)	Sale	Granulés verts
R2	Pochettes de lait	Sale	Granulés gris

Tableau VI.2 Les autres matériaux utilisés.

Produit	Nature	Formule chimique	Nom commercial	Fournisseur	Aspect
PP	Polypropylène	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ CH_3	SUNOCO	Etat-unis	Granulés transparents
PEbd vierge	Polypropylène basse densité	$\sim (\text{CH}_2-\text{H}_2)_n \sim$	B21/2	ENIP* Skikda (Algérie)	Granulés transparents
Compatibilisant (C1)	Elastomère à base d'oléfines	/	VISTAMAXX VM 6100	EXXON MOBIL (France)	Granulés transparents
Compatibilisant (C2)	Copolymère éthylène-propylène fonctionnalisé avec l'anhydride maléique	/	EXXELOR VM 1801	EXXON MOBIL (France)	Granulés transparents

* *Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques*

VI.4 Protocole expérimental

Notre travail se divise en trois parties : la première est consacrée à la caractérisation préliminaire des produits de base utilisés (PEbd et PP), les deuxième et troisième parties traitent de la réalisation des mélanges binaires (non compatibilisés) et des mélanges ternaires (compatibilisés) respectivement.

VI.4.1 Caractérisation préliminaire des PEBD régénérés, du PEbd vierge et du PP

Les régénérés, le PEbd vierge et le PP ont été tout d'abord caractérisés en termes de:

- ✓ **Propriétés physico-chimiques:** masse volumique, indice de fluidité, température de fusion, absorption d'eau, analyse par spectroscopies UV visible et infrarouge;
- ✓ **Propriétés mécaniques:** essai de traction, dureté Shore D ;
- ✓ **Essai de vieillissement thermo oxydant :** a été effectué à 100 °C avec les deux PEBD régénérés.

VI.4.2 Préparation des mélanges (PEbd/PP) étudiés

Dans ce contexte, toutes les caractérisations ont été effectuées sur des éprouvettes obtenues par moulage.

L'élément de base est un granulé d'approximativement 2 mm de diamètre et de longueur, ce qui permet un remplissage aisé, sans foisonnement, de la trémie des machines et une fusion facile à chaud lors de la transformation

D'abord, on introduit 300g de PEbd dans la trémie de l'appareil à injection, les conditions de malaxage sont :

- **Température :**
 - Zone 1 :**180°C
 - Zone 2 :**190°C
 - Zone 3 :**200°C
 - Moule :** 20 à 50°C
- **Pression d'injection :** 80 kg/cm²

VI.4.2.1 Machine d'injection :

Les machines d'injection permettent de réaliser directement, mais en discontinu, des objets de formes complexes, irréalisables par extrusion ou par post-mise en œuvre (thermoformage par exemple) de demi-produits extrudés. Les machines d'injection sont aujourd'hui essentiellement des machines à vis. Initialement, cependant, les machines d'injection des thermoplastes étaient des machines à pison.

Une machine à injection comporte toujours trois parties : *l'unité d'injection, l'unité porte moule et de fermeture et le moule* proprement dit. S'y ajoute parfois, surtout sur les

machines modernes, une *unité d'extraction* (manipulateur, robot) qui extrait l'objet fini du moule.

- **Unité d'injection**

L'unité d'injection comporte un fourreau chauffé et une vis. Celle-ci peut être animée non seulement d'un mouvement de rotation, mais encore d'un mouvement de translation. La queue de la vis est constituée d'un arbre cannelé de grande longueur. Elle peut coulisser axialement dans une couronne reliée à un dispositif d'entraînement, moteur électrique ou hydraulique, et s'appuie sur un piston relié à la centrale hydraulique de l'installation.

Le mouvement de rotation de la vis entraîne le déplacement du polymère vers l'aval et provoque sa fusion ou sa gélification.

Sous l'effet de la pression générée par l'accumulation de matière à son extrémité, la vis recule.

Une certaine pression (pression de maintien) reste appliquée sur la matière expulsée pour compenser partiellement les contractions dues au retrait de la matière se trouvant dans le moule et en train de se refroidir.

Quand la matière est totalement figée, le moule s'ouvre, la pièce est éjectée et le cycle recommence par mise en rotation de la vis

- **Unité de fermeture**

C'est celle qui porte le moule, elle doit donc reprendre les efforts appliqués sur celui-ci au moment de l'injection. C'est donc un dispositif très robuste dont le verrouillage est assuré soit mécaniquement par une genouillère, soit hydrauliquement.

Les forces de fermeture totales des machines d'injection peuvent atteindre exceptionnellement 100 000 N

- **Moule**

Le moule est la pièce clé de la machine. C'est lui qui par sa quantité et sa précision donne à la pièce sa forme et son aspect. Il comporte en général une *carotte (sprue)* en communication directe avec le nez d'injection, des *canaux (runners, busting)* de répartition de la matière vers la ou les *cavités (cavities)* proprement dites [67].

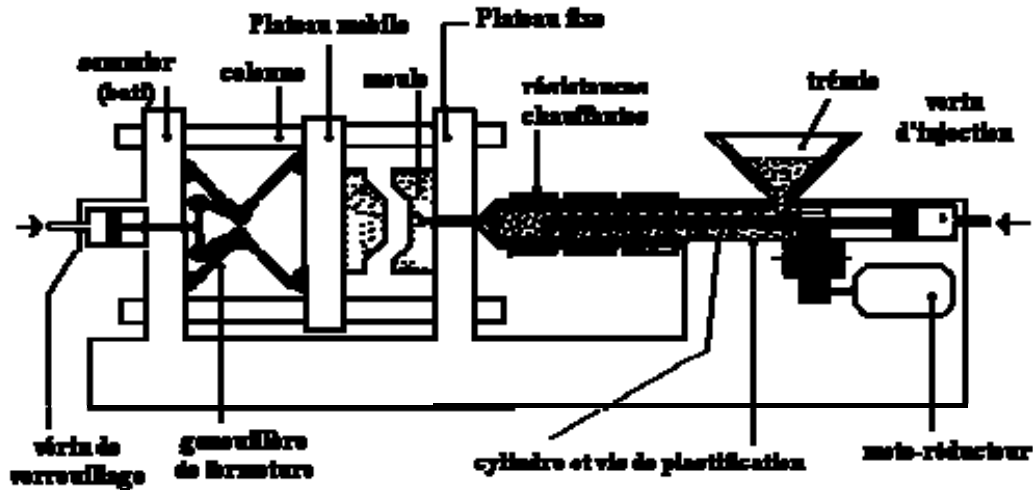


Figure VI.2 Composition d'une presse à injection plastique [67,68].

Les éprouvettes de forme haltères (H_3) sont obtenues pour servir les différents tests de caractérisation

VI.4.2.2 Méthode de fabrication des éprouvettes

La méthode de fabrication des éprouvettes peut quelquefois influencer sur les résultats d'essai. L'orientation pendant la fabrication et la vitesse de refroidissement (affectent la taille des sphérolites dans les polymères cristallins), peuvent varier suivant le procédé de fabrication et peuvent exercer un effet sur les résultats des essais. Pour tenir compte de ces facteurs, une norme d'essai d'un matériau donné spécifie normalement, suivant les besoins, la méthode de préparation et de conditionnement de l'échantillon avant l'essai [69].

VI.4.3 Mélanges binaires PEbd/PP

Pour étudier le comportement du PEbd régénéré vis-à-vis du PP, différents mélanges ont été réalisés selon le *tableau VI.3*.

Ces mélanges ont été caractérisés en termes de :

- ✓ Propriétés physico-chimiques: masse volumique, absorption d'eau et résistance à l'eau ;
- ✓ Propriétés mécaniques : essai de traction et dureté Shore D;
- ✓ Vieillessement thermique.

Tableau VI.3 Composition des différentes formulations PEbd_{régénéré}/PP

Produit	% poids				
	0	25	50	75	100
PEbd (Ri)	0	25	50	75	100
PP	100	75	50	25	0

VI.4.4 Mélanges ternaires PEBD régénérés/PP/compatibilisants

Afin d'étudier l'influence de l'agent compatibilisant sur les mélanges PEBD régénéré/PP du point de vue caractéristiques physico-chimiques et mécaniques, différents taux des deux compatibilisants ont été introduits en les faisant varier comme suit: 5; 10; 15; 20 % en poids. La teneur en PP a été maintenue constante (50%) dans tous les mélanges ternaires réalisés. Le *tableau VI.4* regroupe les formulations réalisées.

Tableau VI.4 Composition des différentes formulations PEbd/PP

Produit	% en poids				
	50	47,5	45	42,5	40
PEBD régénéré R _i (i = 1 à 2)	50	47,5	45	42,5	40
PP	50	47,5	45	42,5	40
EXXELOR VM 1801 ou VISTAMAXX VM 6100	0	5	10	15	20

Ces mélanges ont été caractérisés en termes de:

- ✓ Propriétés physico-chimiques: Masse volumique, absorption d'eau et résistance à l'eau;
- ✓ Propriétés mécaniques: essai de traction et la dureté Shore D;
- ✓ MEB.

VI.5 Méthodes d'analyses

VI.5.1 Masse volumique

Cette mesure a été réalisée à l'aide d'une balance graduée de marque LHOMARGY (France) selon la norme T 51-561 (déc. 1990) [70].

Les échantillons à analyser sont des rectangles pesant de 3 à 4 g.

VI.5.2 Indice de fluidité à chaud IF

Cet essai a été réalisé à l'aide d'un plastomètre à extrusion de marque CEAST 6542/000, selon la norme NF T 51 – 016 (1993) [71].

L'essai consiste à extruder une quantité de polymère à analyser. L'indice de fluidité (IF ou MFI) est égal à la masse du produit qui s'écoule après 10 minutes dans les conditions opératoires suivantes:

- Température: **190 °C**;
- Pression: **2,164 Kgf**

IF de l'échantillon est la moyenne des valeurs obtenues avec cinq essais.

VI.5.3 Absorption d'eau

L'essai d'absorption d'eau a été réalisé selon la norme ISO 62-1980 [72]. Cet essai consiste à sécher l'éprouvette d'essai à l'étuve pendant 24 ± 1 h à 50 ± 2 °C, et à la laisser refroidir jusqu'à la température ambiante dans un dessiccateur. L'éprouvette est pesée (M1) à l'aide d'une balance de marque SARTORIUS de précision 0,0001g, puis immergée dans de l'eau distillée (ou de pureté équivalente) à $23 \pm 0,5$ °C pendant 24 h. Au bout de ce temps, l'éprouvette est essuyée et pesée à nouveau (M2).

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

Le résultat est donné sous forme de pourcentage selon la formule:

$$\text{Taux d'absorption d'eau} = (M2 - M1) / M1$$

M1: La masse de l'éprouvette avant immersion;

M2: La masse de l'éprouvette après immersion.

L'absorption de l'eau est la moyenne des valeurs obtenues avec cinq essais.

VI.5.4 Analyse enthalpique différentielle à balayage (AED) ou calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La température de fusion a été déterminée à l'aide d'un appareil de marque Dupont. Les thermogrammes ont été enregistrés avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min [49].

VI.5.5 Résistance à l'eau

L'essai a été effectué, dans un bain thermostaté de marque MEMMERT selon la norme ISO 1817 (1975) [73].

Il consiste à immerger les éprouvettes de traction dans l'eau distillée à la température de 70 °C pendant 7 jours. Les éprouvettes sont ensuite retirées et soumises à l'essai de traction.

Les propriétés mesurées représentent la moyenne des valeurs obtenues avec cinq essais.

VI.5.6. Essai de traction

La machine de traction (dynamomètre) utilisée est de type ZWICK / ROELL (France) qui est pilotée par un logiciel test Contrôle.

Les essais mécaniques en traction ont été réalisés à température ambiante selon la norme ISO 527 (1993) [58]. L'éprouvette d'essai est fixée entre deux mâchoires (mâchoires inférieure et supérieure), la traverse mobile se déplace à une vitesse fixe jusqu'à fin d'essai (la rupture). Dans notre étude, nous avons utilisé une vitesse de traction de 250 mm/min.

Les résultats sont obtenus par calcul de la moyenne des mesures sur cinq essais reproductibles.

VI.5.7 Dureté Shore D

Un duromètre du type Shore D qui est utilisé pour les thermoplastiques a été employé. L'essai a été effectué selon la norme ISO 868-1978 (F) [60], 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.

La dureté Shore D est la moyenne des valeurs obtenues avec cinq essais.

VI.5.8 Vieillessement thermo-oxydant

Des éprouvettes de traction ont été suspendues dans une étuve à circulation d'air de marque MEMMERT (France) pendant 14 jours à une température de 100 °C. L'air entre dans l'étuve de telle façon qu'il passe sur la surface des éprouvettes.

Les éprouvettes sont prélevées tous les 3 jours pendant les 6 premiers jours, puis après, tous les 4 jours. Les éprouvettes prélevées ont subi ensuite une caractérisation mécanique (Essai de traction). L'essai a été effectué selon la norme CEI- 811-1-2 (1985) [74].

Les résultats sont obtenus par calcul de la moyenne des mesures sur cinq essais reproductibles.

VI.5.9 Spectroscopie UV visible

L'analyse spectroscopique UV visible a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible de marque PERKIN ELMER Lambda 2.

Les échantillons analysés sont des films de faible épaisseur. Les films de PEbd vierge et de PEBD régénérés sont obtenus après dissolution à chaud (120 °C) de 0,2g d'échantillon dans 10 ml de p-xylène avec agitation. La solution a été versée et étalée sur un verre de montre, puis placée dans une étuve à 40 °C pendant 24 heures. Après ce séchage le film est extrait délicatement du verre de montre et analysé [65].

VI.5.10 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)

Les films analysés par spectroscopie UV visible ont été caractérisés par spectroscopie IRTF.

Pour cela, un spectrophotomètre modèle MATSNI MATSON a été utilisé dans les conditions suivantes :

- Résolution : 2 cm^{-1} .
- Nombre de scans : 25
- Logiciel GRAMS.

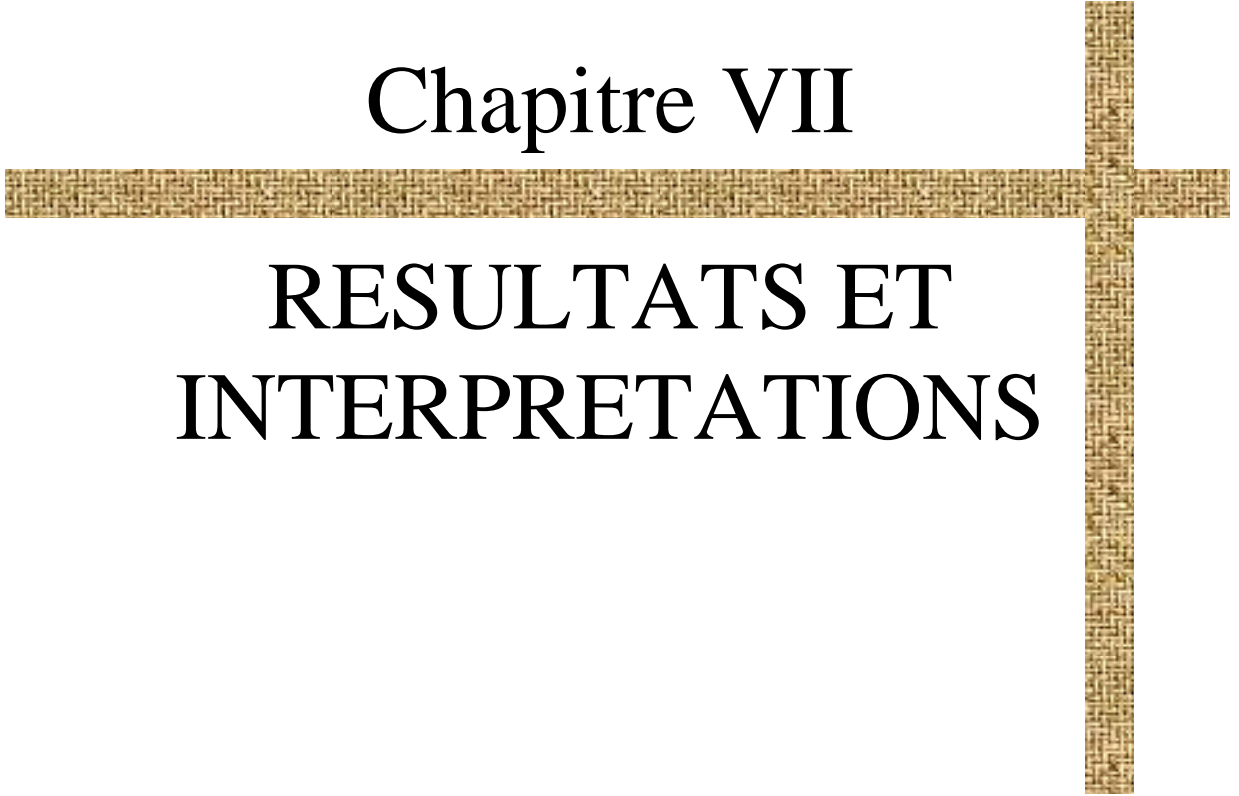
VI.5.11 Microscopie électronique à balayage

L'analyse a été effectuée sur un appareil de marque JEOL.

Les échantillons sont coupés de façon à avoir une surface plane. Les dimensions des échantillon (longueur, largeur, diamètre) doivent être égales à celles du porte échantillon qui est de l'ordre de 5 mm ; l'échantillon est collé sur le porte échantillon par une fine couche d'or, puis il subi une métallisation. Le dépôt de couches minces métalliques se fait sous vide élevé.

Chapitre VII

RESULTATS ET INTERPRETATIONS



VII.1 Introduction

Les résultats des essais effectués sur un matériau sont fonction des conditions opératoires ambiantes de température et d'humidité, des dimensions, de la forme et de la méthode de préparation des éprouvettes, ainsi que des normes employées [69].

Dans ce travail, quatre matériaux sont utilisés :

- PEBD régénéré provenant des sachets de lait;
- PEBD régénéré provenant des films agricoles;
- PEBD vierge;
- Polypropylène vierge.

Le PEbd, le PP, et les deux régénérés sont caractérisés physico chimiquement et mécaniquement, ensuite une caractérisation des mélanges binaires Ri/PP est effectuée. Elle sera complétée par une caractérisation de ce mélange en ajoutant deux compatibilisants, à titre comparatif.

VII.2 Caractérisation préliminaire des polymères bruts

VII.2.1 Caractérisation physico-chimique

Le PEbd et les régénérés sont caractérisés en termes de masse volumique, d'absorption d'eau, d'indice de fluidité et de température de fusion. Ils sont aussi analysés par spectroscopies UV-visible et IRTF.

Le *tableau VII.1* regroupe les caractéristiques physiques des polymères utilisés.

Tableau VII.1 Caractéristiques physiques du PEBD vierge, des PEBD régénérés et du PP.

Echantillons	Masse volumique (g/cm ³)	Absorption d'eau à 23°C (%)	Indice de fluidité (g/10min)	Température de fusion (°C)
PEBD vierge	0,928	0,034	0,262	118,73
R1	0,932	0,048	0,420	115,90
R2	0,934	0,042	0,334	125,83
PP	0,906	0,039	/	/

Les résultats obtenus sont conformes à la littérature [20,75].

La masse volumique des deux régénérés est légèrement supérieure à celle du PEBD vierge et à celle du PP.

L'absorption d'eau des deux régénérés est supérieure à celle du PEBD vierge, et à celle du PP, ce qui laisse supposer la présence de microcavités.

Le taux d'absorption d'eau de **R1** ($\approx 0,05\%$) est supérieur à celui de **R2** ($\approx 0,04\%$), ce qui signifie que le volume libre occupé par les molécules d'eau est relativement plus élevé.

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 [89]. Les indices de fluidités de R1 et R2 sont supérieurs à celui du PEbd vierge ce qui signifie que leurs masses moléculaires sont relativement plus faibles. De plus, l'indice de fluidité de **R1** est supérieur à celui de **R2**. Cette différence est due au fait que le régénéré **R1** provient de déchets de films agricoles non stabilisés ayant subi des agressions extérieures qui se sont traduites par des réactions de coupures de chaînes d'où une diminution de la masse moléculaire. Par contre, le deuxième régénéré est issu de déchets de pochettes de lait, son niveau de dégradation thermo et photo oxydante est moins élevé et il se traduit par une masse moléculaire un peu plus grande.

La température de fusion varie en sens inverse de l'indice de fluidité. Le régénéré **R1** qui possède l'indice de fluidité le plus élevé possède la température de fusion la plus basse, ce qui correspond à la masse moléculaire la plus petite et confirme que c'est l'échantillon qui possède les chaînes les plus courtes.

Les *figures VII.1, VII.2 et VII.3* illustrent les spectres UV-visibles du PEbd vierge et des deux régénérés (**R1** et **R2**), respectivement.

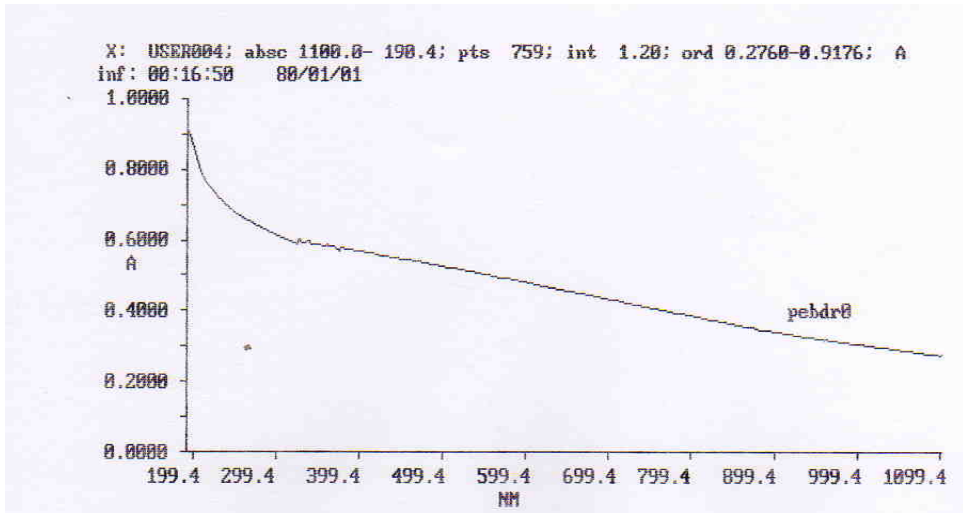


Figure VII.1 Spectre UV-visible du PEBD vierge.

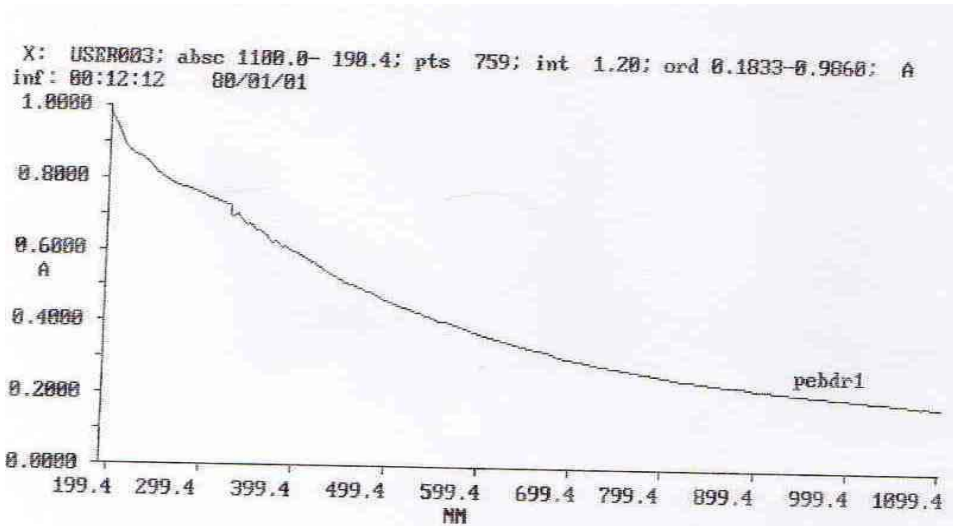


Figure VII.2 Spectre UV-visible du régénéré R1.

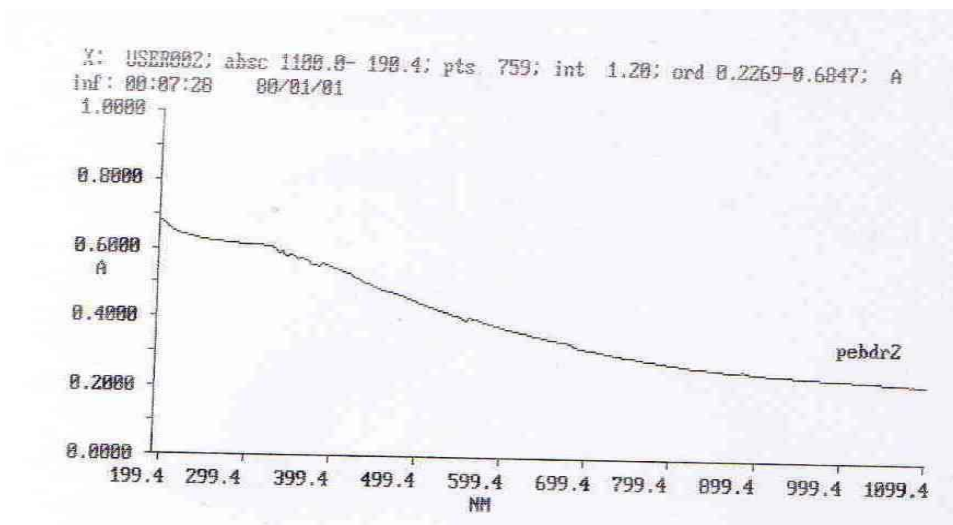


Figure VII.3 Spectre UV-visible du régénéré R2.

A partir des spectres des *figures VII.2 et 3*, on remarque la présence de très faibles bandes d'absorption dans la zone 300-450 nm. Ces dernières sont un peu plus intenses dans le cas de R1. Ces bandes peuvent être dues à la présence d'insaturations C=C ou à celle de groupements carbonyles dus aux coupures de chaînes qui ont eu lieu lors de l'oxydation du polymère au cours de la mise en œuvre ou au cours de l'utilisation. Ces résultats sont en accord avec ceux de l'IF et de l'absorption d'eau.

Les spectres IRTF du PEbd vierge et des deux régénérés sont représentés dans les *figures VII.4, VII.5, VII.6*. Le *tableau VII.2* illustre les groupements fonctionnels caractéristiques de ces échantillons.

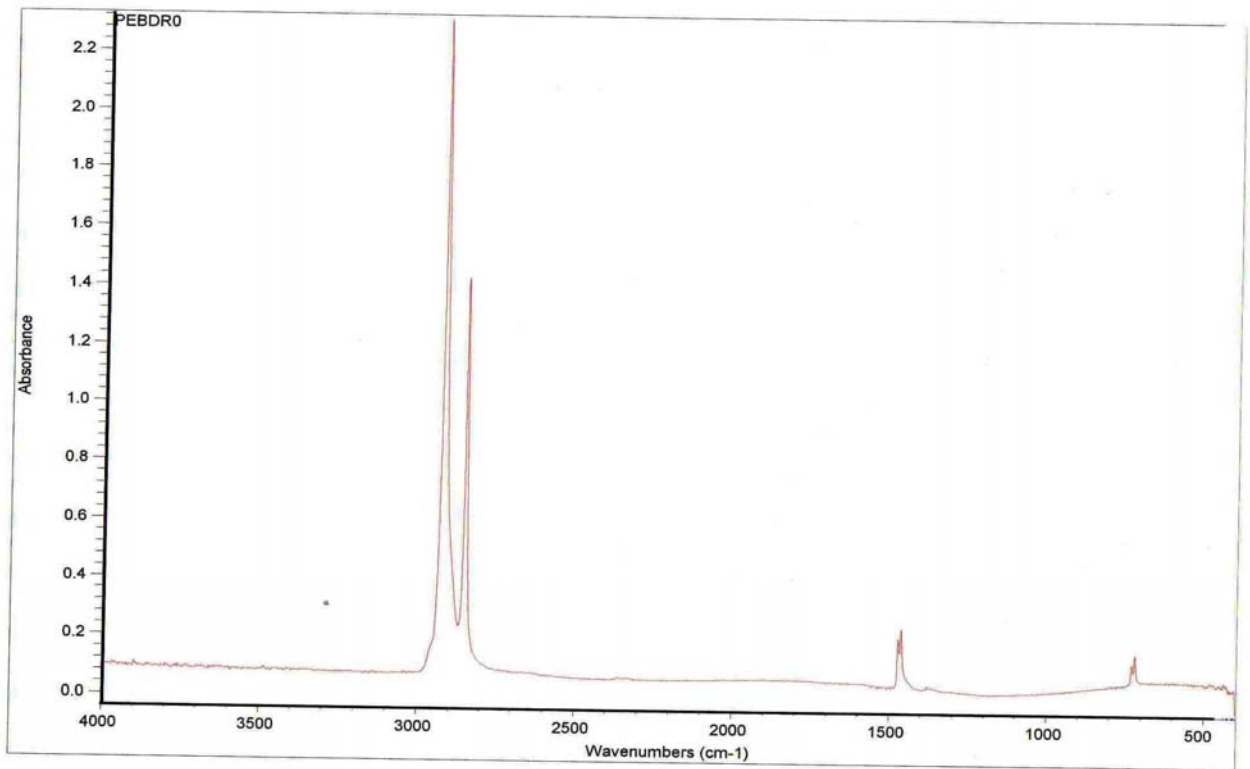


Figure VII.4 Spectre infrarouge du PEbd vierge.

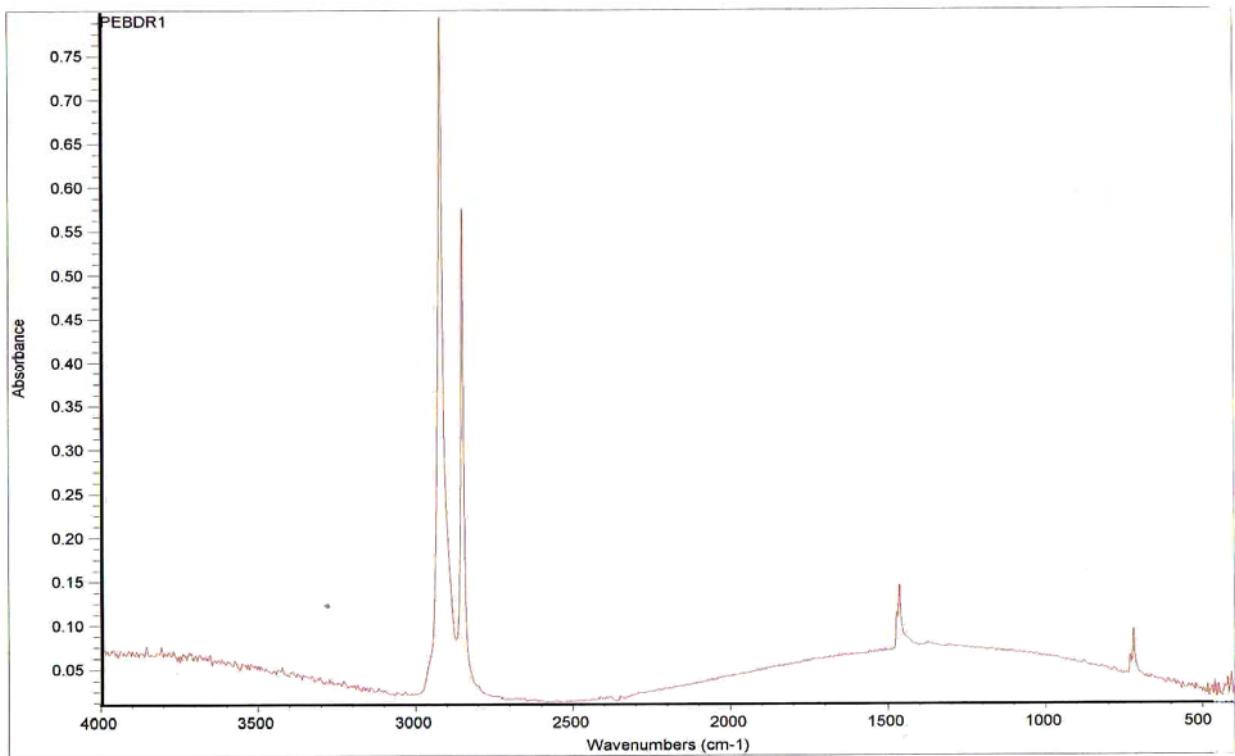


Figure VII.5 Spectre infrarouge du régénéré R1.

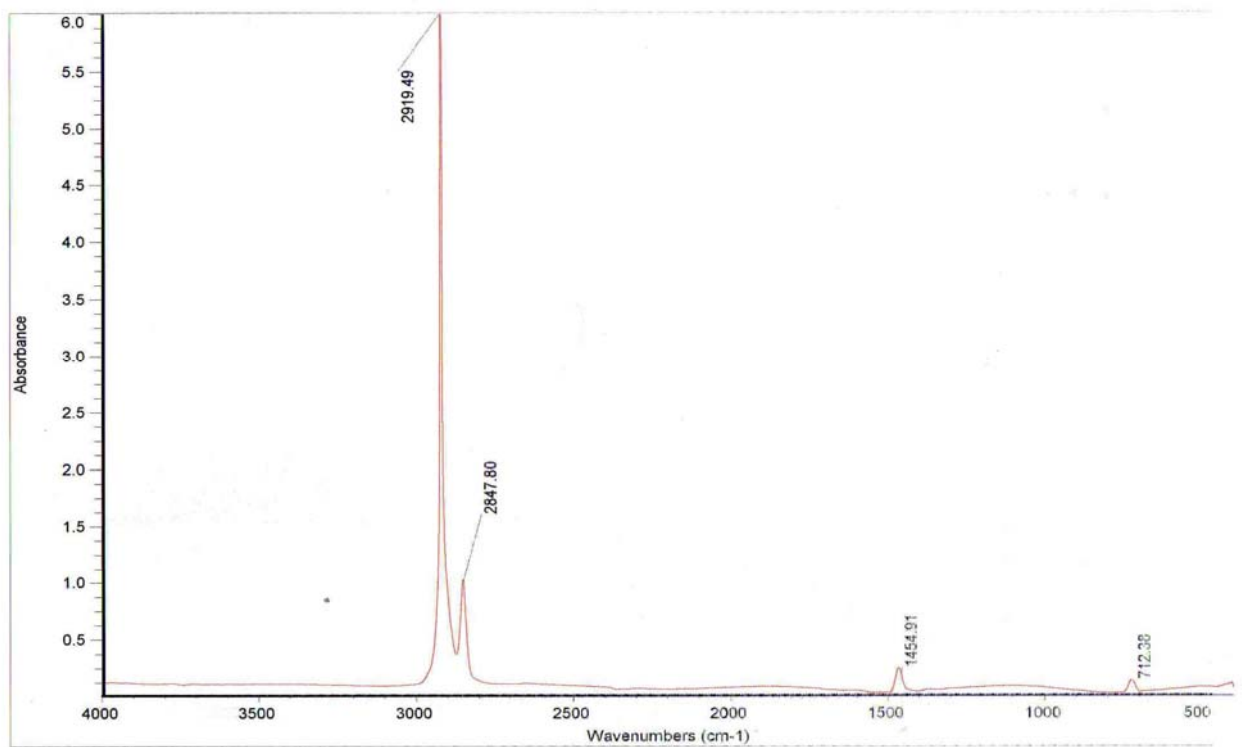


Figure VII.6 Spectre infrarouge du régénéré R2.

Tableau VII.2. Les groupements fonctionnels caractéristiques du PEbd et des régénérés [76,77].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
2914	Elongation de -CH- (méthyles, méthylènes)
2847	Elongation de -CH- (méthyles, méthylènes)
1460	Déformation de -CH ₂ - (méthylène)
727	Déformation de (CH ₂) _{n>3} (méthylènes)

A partir de ces spectres la zone des carbonyles a été zoomée et les taux d'oxydation ont été calculés, en utilisant la formule suivante [78]:

$$R_{OX} = (A_{C=O} / A_{CH_2}) \quad (VII.1)$$

Avec,

$A_{C=O}$: absorbance des groupements carbonyles à 1720 cm⁻¹

A_{CH_2} : absorbance des groupements méthylènes à 727 cm⁻¹

Les résultats obtenus sont regroupés dans le *tableau VII.3*

Tableau VII.3 Taux d'oxydation des PEBD vierge et régénérés

Echantillon	R _{ox}
PEBD vierge	0,00
R1	0,40
R2	0,35

Les taux d'oxydation dans le cas des deux régénérés indiquent la présence d'un certain niveau de dégradation. Ces résultats confirment les résultats précédents.

VII.2.2 Caractérisation mécanique

Le PEbd vierge, les deux régénérés et le PP ont subi les essais de traction. La *figure VII.7* illustre les allures des courbes contrainte-allongement obtenues. Le *tableau VII.4* regroupe les principaux paramètres mécaniques en traction (contrainte et allongement à la rupture, module d'Young) ainsi que les valeurs de la dureté Shore D. Il est à noter que les propriétés à la rupture sont très utilisées pour juger de l'état de dégradation d'un matériau et particulièrement l'allongement à la rupture qui est très sensible même à des changements infimes [78,79].

La *figure VII.7* montre que les courbes contrainte-allongement obtenues avec les régénérés ont la même allure que celle du PEbd vierge [78,80].

Les allongements à la rupture des deux régénérés sont supérieurs à celui du PEbd vierge, cela est lié à la nature des déchets qui ont subi une dégradation thermo et photo-oxydante qui a conduit à la réticulation et à l'augmentation de la masse moléculaire. Le module d'Young de R2 est supérieur à celui de R1, cela est dû au fait que R2 n'a pas subi le même degré de dégradation que R1.

Enfin, en ce qui concerne la dureté, les PEbd régénérés possèdent une dureté légèrement plus élevée que celle du PEbd vierge, ceci est lié au niveau de réticulation atteint par les régénérés qui influe sur leur rigidité et donc sur leur dureté.

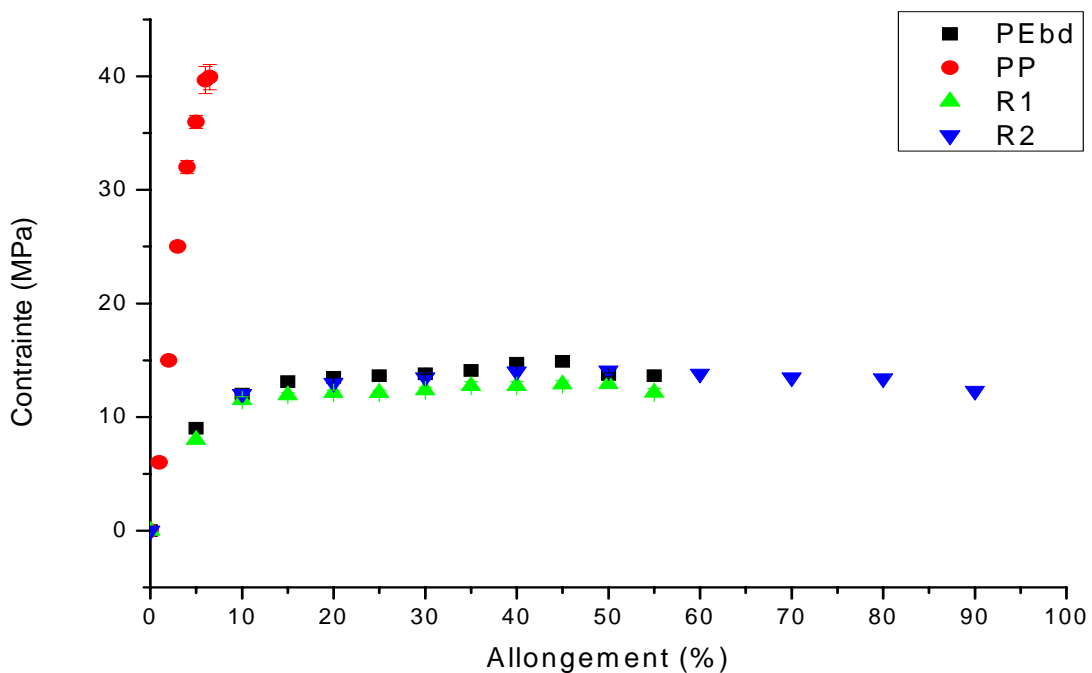


Figure VII.7 Variation de la contrainte en fonction de l'allongement des polymères bruts.

Tableau VII.4 Caractéristiques mécaniques du PEBD vierge, des deux régénérés R1 et R2 et du PP.

Echantillon	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module d'Young (MPa)	dureté Shore D
PEbd	54,61	13,74	225,24	51,2
R1	56,31	12,14	172,76	52,4
R2	105,74	11,98	250,38	51,4
PP	6,5	39,78	607,19	70

VII.2.3 Vieillessement thermo-oxydant

Les éprouvettes des deux régénérés R1 et R2 ont subi les essais de vieillissement à 100°C. Les figures VII.8, VII.9 et VII.10 représentent les variations de la contrainte à la rupture, de l'allongement à la rupture et du module d'Young en fonction du temps.

D'après la figure VII.8, la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement donne deux allures différentes. Elle montre une augmentation de la contrainte à la rupture dans le cas de R2 et une diminution dans le cas de R1. Cela peut être expliqué par la décomposition des hydroperoxydes présents initialement. Cette décomposition va conduire à des réactions de réticulation qui vont augmenter les liens entre les chaînes, ce qui se traduit par des contraintes à la rupture élevées.

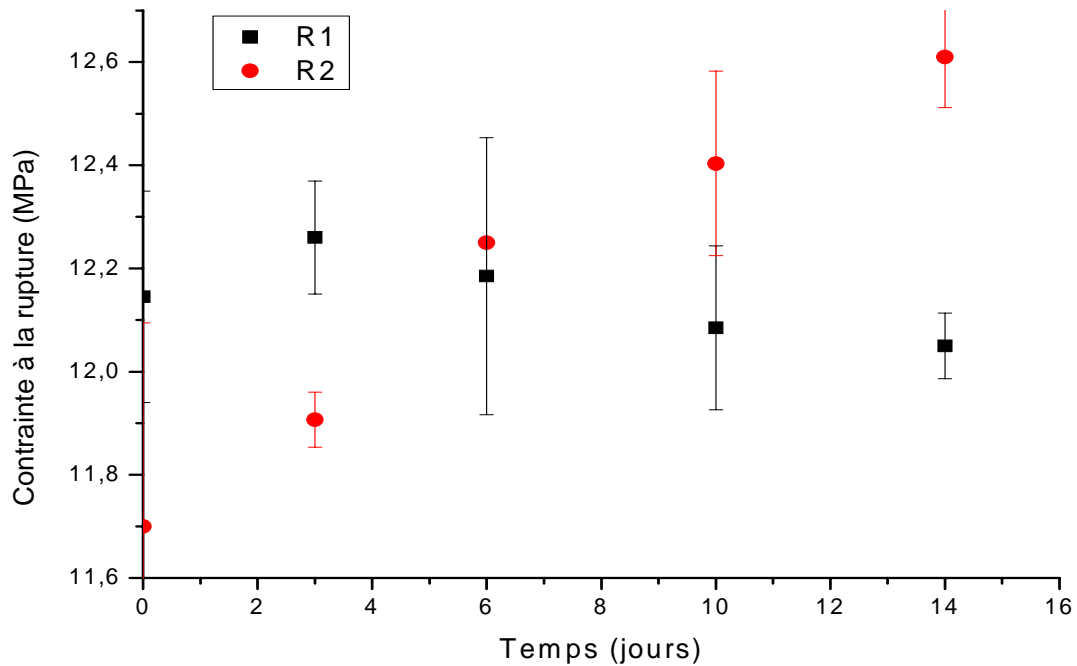


Figure VII.8 Variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100°C.

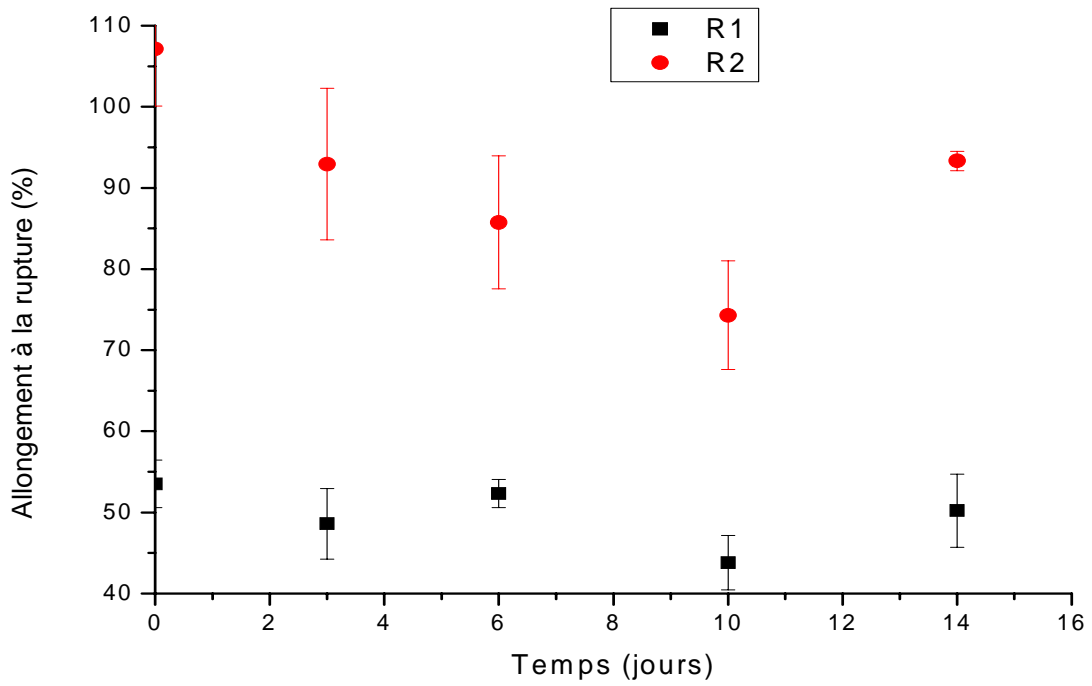


Figure VII.9 Variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100°C.

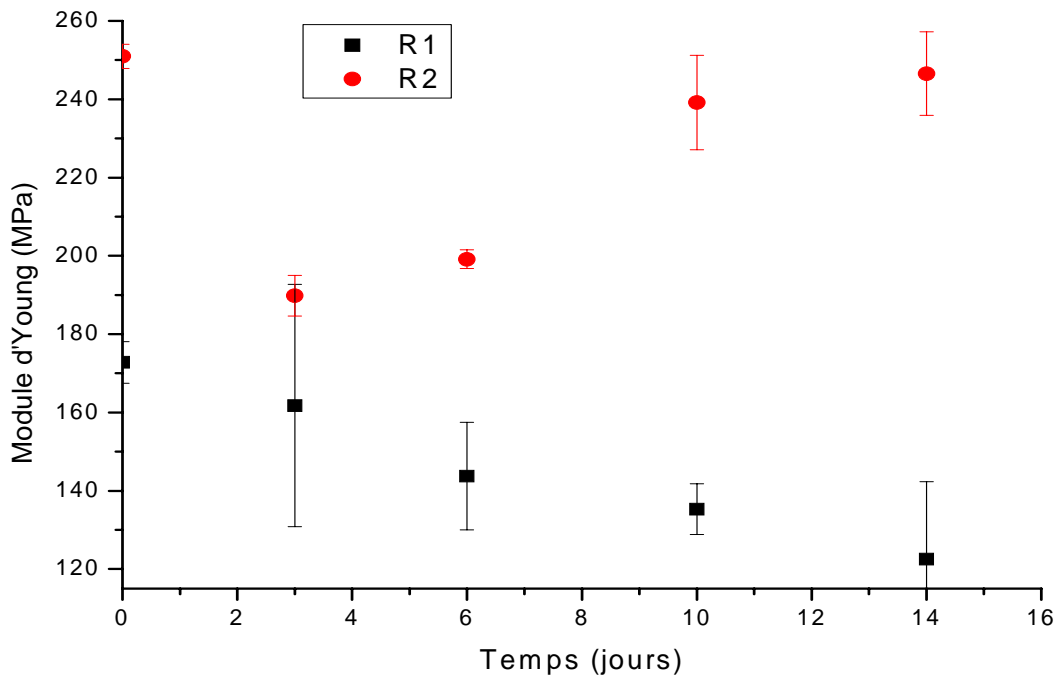


Figure VII.10 Evolution du module d'Young en fonction du temps de vieillissement à 100°C.

D'après la *figure VII.9*, l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement donne deux allures similaires pratiquement pour les deux régénérés. Elle montre une diminution de l'allongement à la rupture qui atteint un minimum d'environ 42,42 % pour R1 et 75 % pour R2. Ces résultats nous permettent de prévoir les durées de vie de chaque régénéré à 100° C. Elle est égale, par convention, au temps au bout duquel l'allongement à la rupture devient égal à la moitié de celui de l'échantillon initial [27]. Les durées de vie des deux régénérés dépassent les 14 jours.

Le module d'Young est lié aux énergies de cohésion des matériaux et il est d'autant plus important que les interactions sont fortes. La *figure VII.10* montre que le module d'Young augmente dans le cas de R2 et diminue dans le cas de R1, ce qui veut dire, qu'en fonction du temps de vieillissement, les réticulations prédominent dans le cas de R2 alors que dans le cas de R1 c'est les ruptures de chaînes qui l'emportent.

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

$$\sigma_r (\%) = (\sigma_{ri} - \sigma_{r0}) / \sigma_{r0} \text{ ----- (VII.2)}$$

$$\epsilon_r (\%) = (\epsilon_{ri} - \epsilon_{r0}) / \epsilon_{r0} \text{ ----- (VII.3)}$$

$$E_r (\%) = (E_{ri} - E_{r0}) / E_{r0} \text{ ----- (VII.4)}$$

Où :

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 $t = 0$.

E_{ri} : Valeur du module d'Young au temps t_i ;

E_{r0} : Valeur du module d'Young au temps $t = 0$.

Les *figures VII.11, 12 et 13* représentent, respectivement, l'évolution des taux de variation de la contrainte à la rupture, de l'allongement à la rupture et du module d'Young en fonction du temps de vieillissement. En les comparant avec les trois graphes précédents, on remarque qu'ils ont les mêmes allures, ce qui confirme la dégradation des deux régénérés en général.

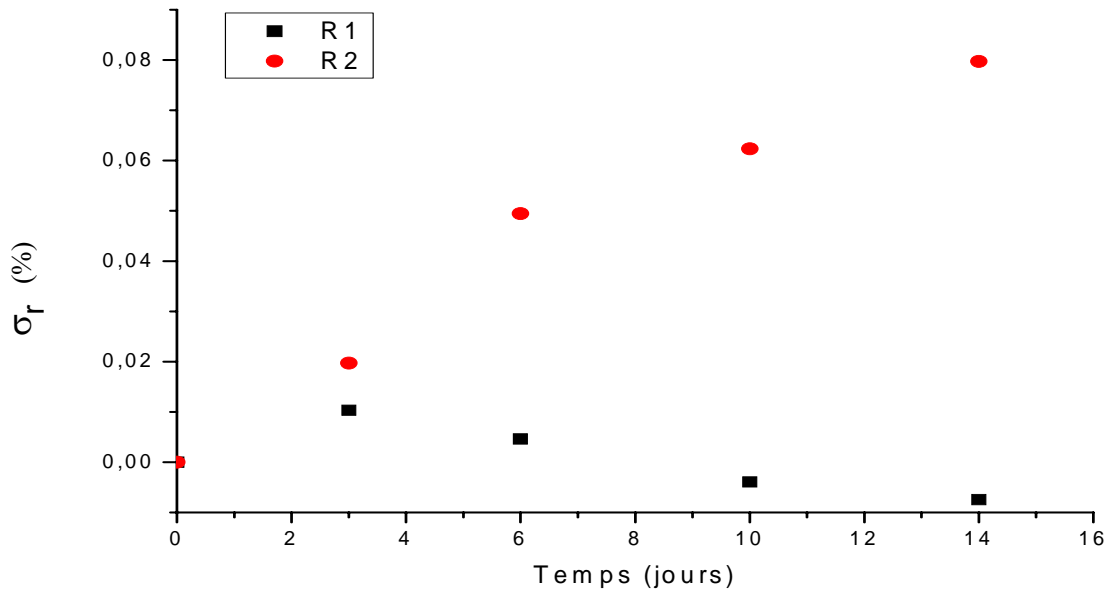


Figure VII.11 Evolution du taux de variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100°C.

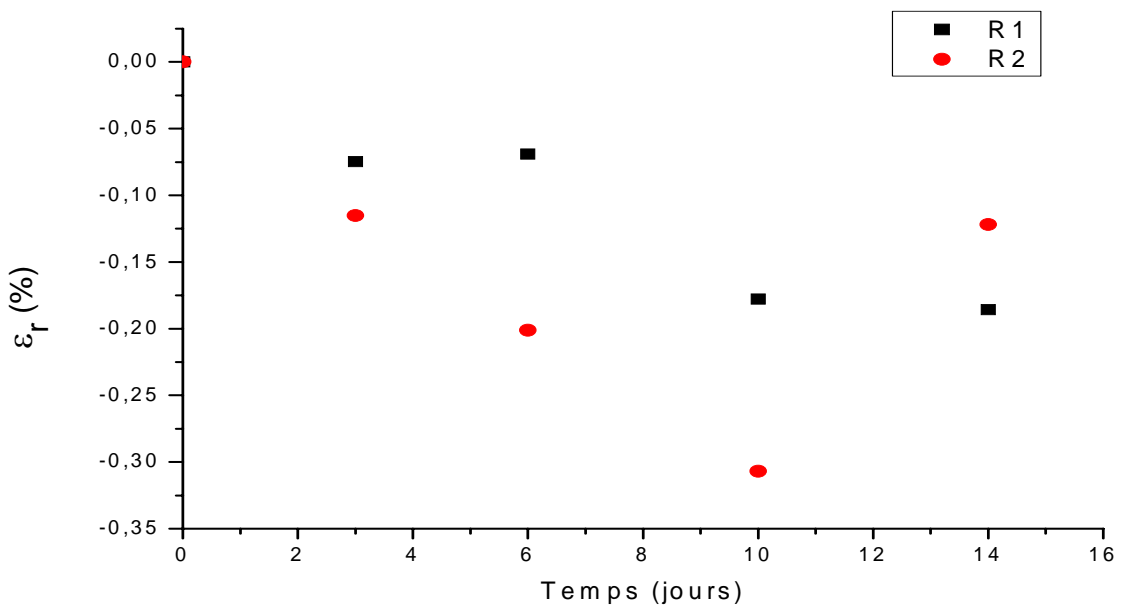


Figure VII.12 Evolution du taux de variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100°C.

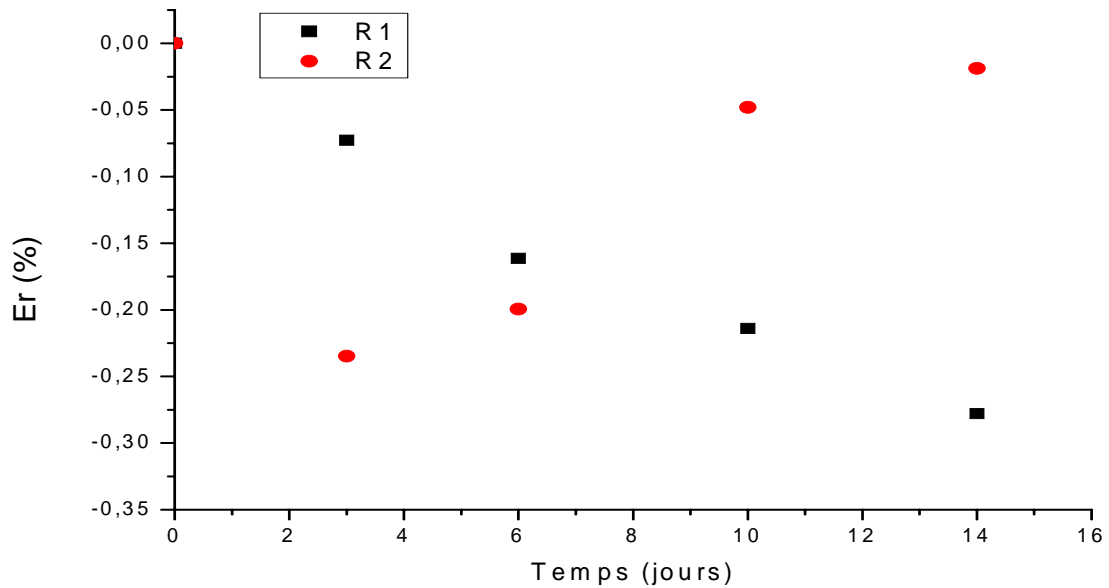


Figure VII.13 Evolution du taux de variation du module d'Young en fonction du temps de vieillissement à 100°C.

VII.3 Caractérisation des mélanges binaires PEbd régénérés/PP

VII.3.1 Caractérisation physique

La figure VII.14 illustre la variation de la masse volumique en fonction du taux de PP. On remarque que la masse volumique des mélanges diminue pour les deux régénérés avec l'augmentation du taux de PP, ce qui est normal vu que le PP est plus léger que le PEbd.

La figure VII.15 illustre la variation de l'absorption d'eau à $23 \pm 0,5$ °C en fonction du taux de PP. Elle montre que le taux d'absorption d'eau augmente en fonction de la teneur en PP, ce qui est dû à l'immiscibilité des deux polymères qui favorise l'existence de microvides dans les mélanges et facilite la pénétration des molécules d'eau. Un tel comportement a déjà été observé par Kabdi [80] et Chouiref [81].

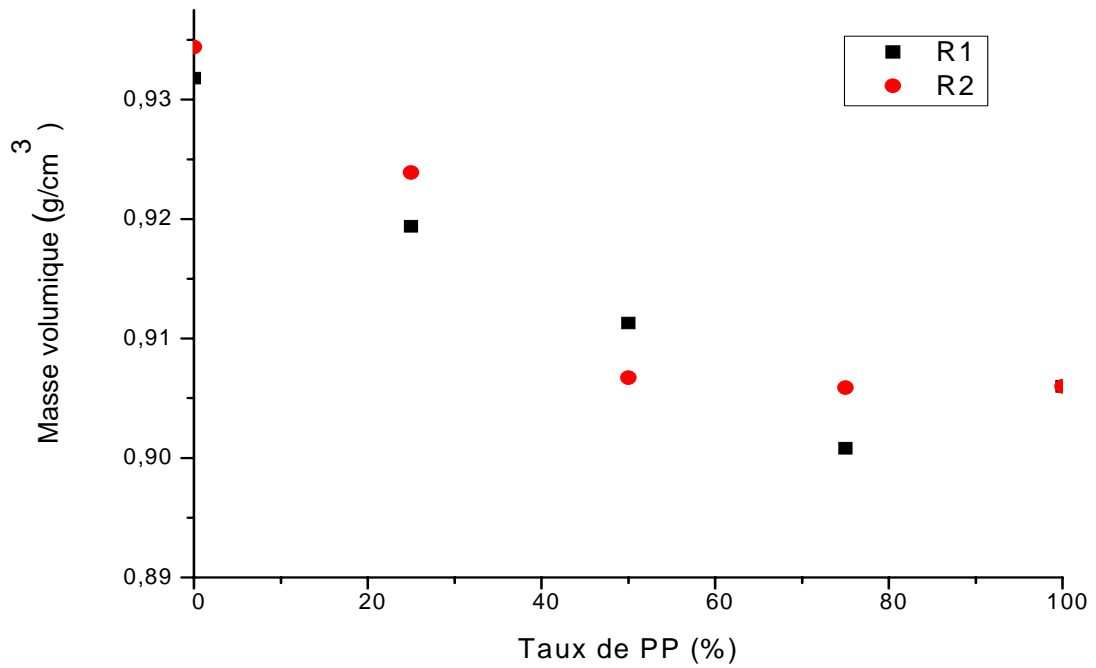


Figure VII.14 Variation de la masse volumique en fonction du taux de PP.

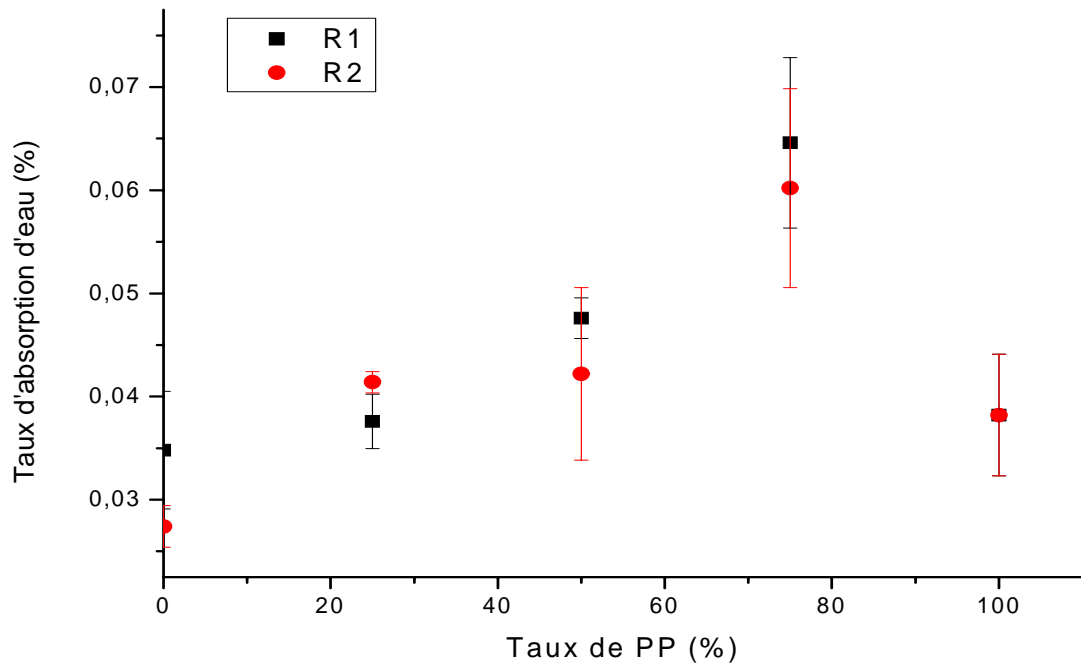


Figure VII.15 Variation de l'absorption d'eau des régénérés en fonction du taux de PP.

VII.3.2 Caractérisation mécanique

Les mélanges de PEbd régénérés et de PP à différents taux d'incorporation ont subi une caractérisation mécanique (essai de traction et dureté Shore D).

Les figures VII.16, 17 et 18 montrent, respectivement, les variations de la contrainte à la rupture, de l'allongement à la rupture et du module d'Young en fonction du taux de PP.

La figure VII.16 montre clairement que la contrainte à la rupture augmente en fonction du taux de PP; ce dernier étant plus cristallin et plus rigide que le PEbd.

La figure VII.17, montre une nette diminution de l'allongement à la rupture, ce qui veut dire que les mélanges Ri/PP se cassent plus rapidement à cause de la non miscibilité de leurs constituants.

La figure VII.18 montre que le module d'Young des mélanges augmente en fonction du taux de PP. C'est ce dernier qui est responsable de l'augmentation vu que son module d'Young est très supérieur à ceux des régénérés (tableau VII.4).

La figure VII.19 montre une augmentation de la dureté Shore D en fonction du taux de PP. Comme la dureté de ce dernier est supérieure à celle du PEbd, son incorporation à ce dernier est un facteur déterminant pour l'augmentation de la dureté.

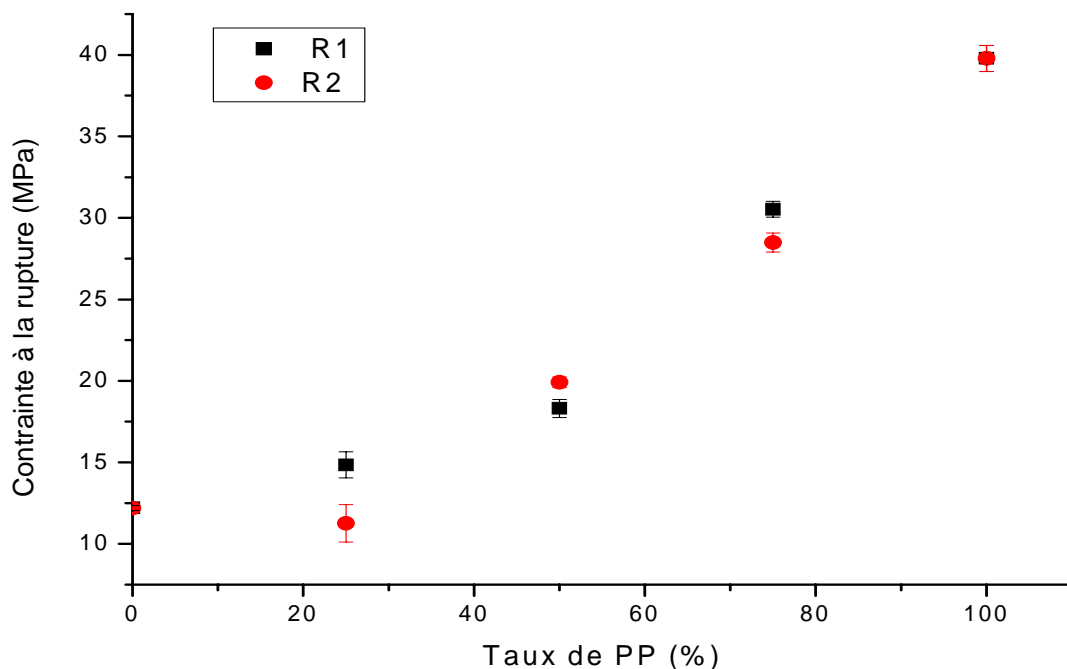


Figure VII.16 Variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de PP.

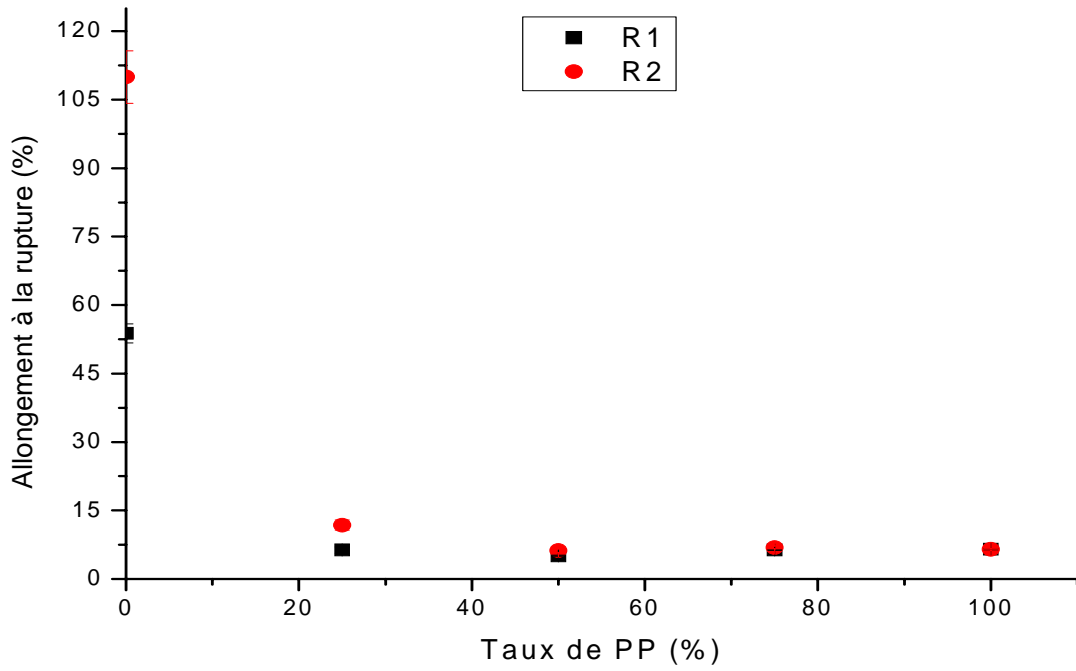


Figure VII.17 Variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux de PP.

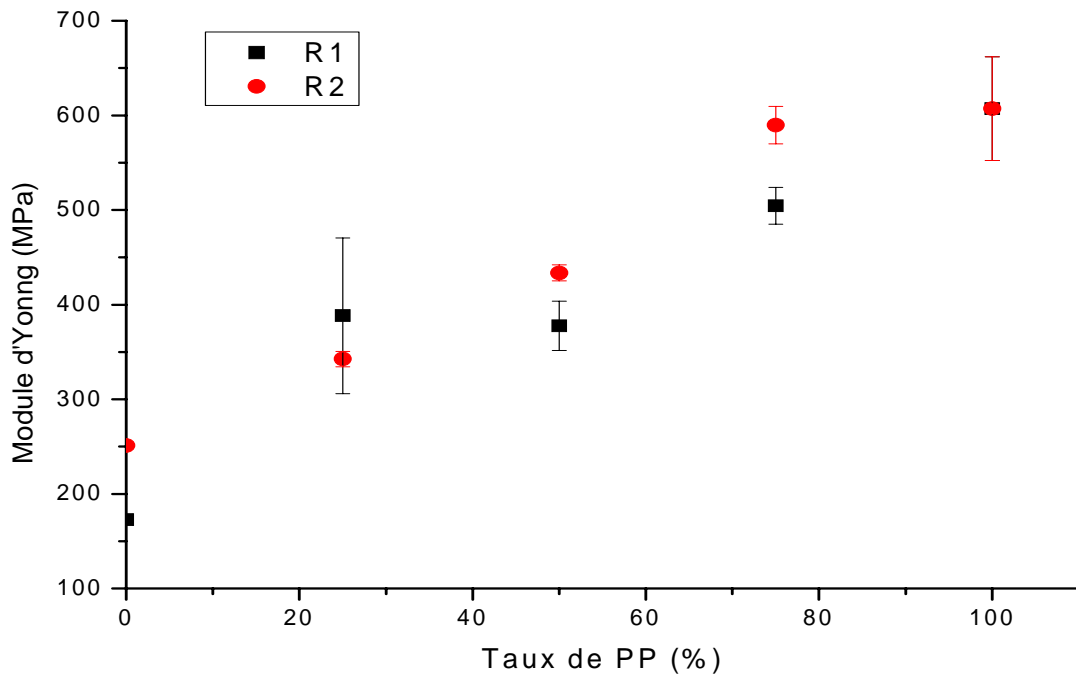


Figure VII.18 Variation du module d'Young en fonction du taux de PP.

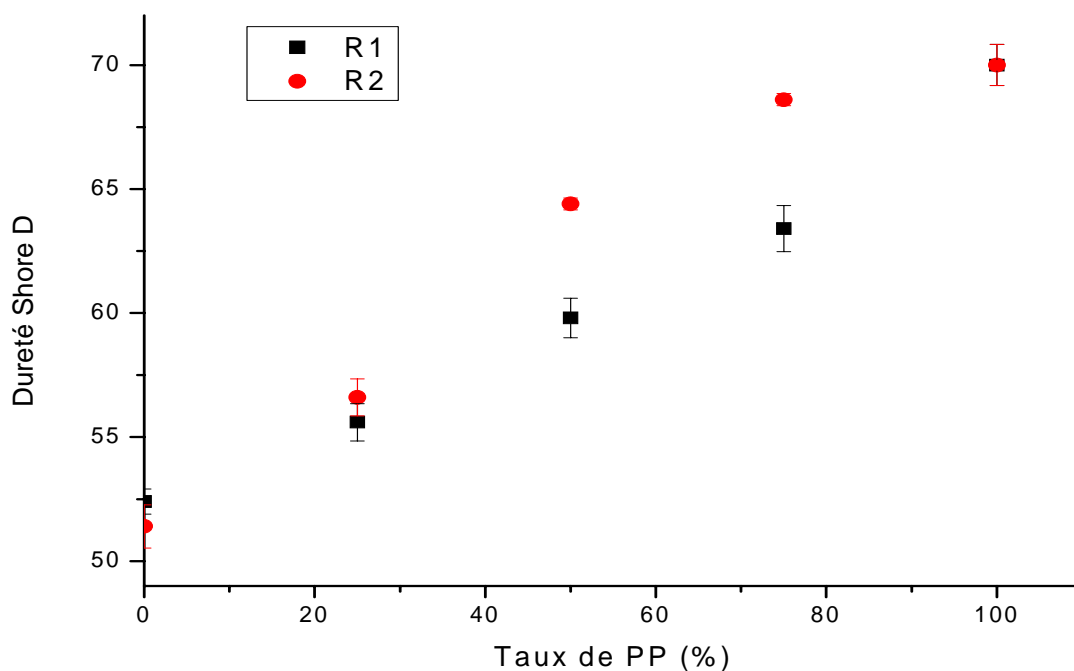


Figure VII.19. Variation de la dureté Shore D en fonction du taux du PP.

VII.4 Caractérisation des mélanges PEbd régénérés/PP/compatibilisant

Afin d'améliorer les propriétés des mélanges binaires PEbd/ PP, on a opté pour l'incorporation d'un compatibilisant (EXXELOR VM1801 ou VISTAMAXX VM6100) à différents taux comme l'indique le *tableau VI.4*, en se basant sur les résultats de la *figure VII.17* qui ont montré une importante diminution de l'allongement à la rupture en fonction du taux de PP. Le mélange binaire (50/50) a été choisi afin de tester l'efficacité des deux compatibilisants EXXELOR VM1801 et VISTAMAXX VM6100.

VII.4.1 Caractérisation des mélanges PEbd régénérés/PP/EX 1801

VII.4.1.1 Caractérisation physique

La *figure VII.20* montre la variation de la masse volumique du mélange en fonction du taux d'incorporation du compatibilisant. Une nette diminution est observée pour le taux de 5% de compatibilisant, ce qui dénote une certaine amélioration de l'adhésion interfaciale entre les deux polymères.

La *figure VII.21* montre une diminution de la quantité d'eau absorbée par rapport aux PEbd régénérés pour un taux de compatibilisant de 5%.

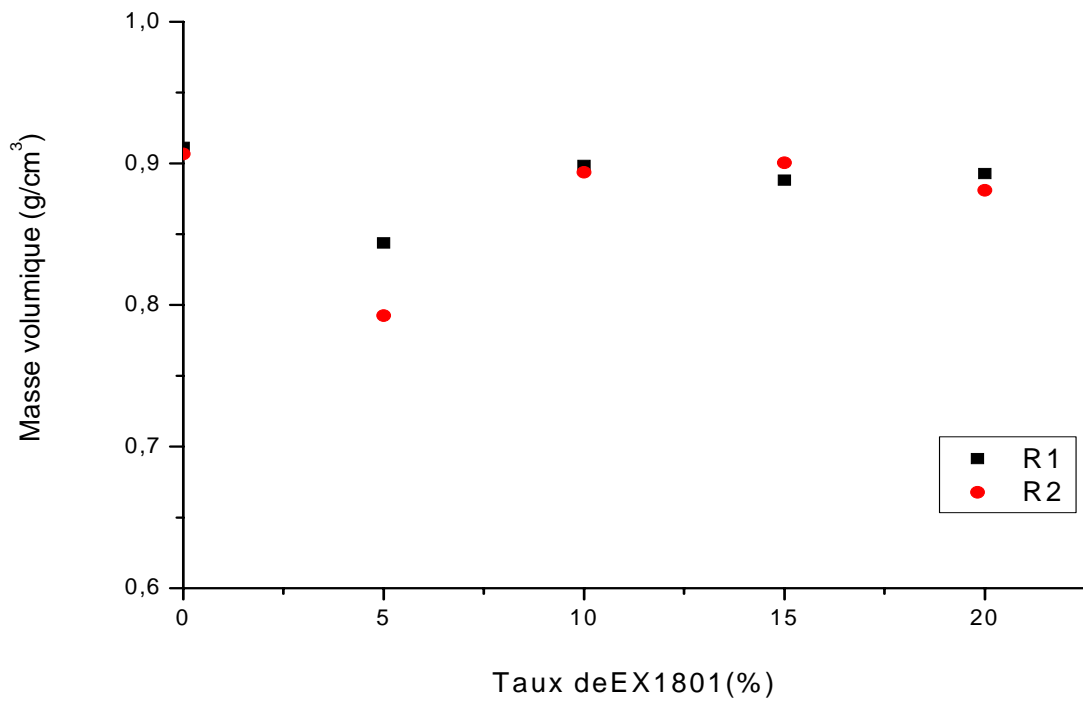


Figure VII.20 Variation de la masse volumique des mélanges Ri/PP en fonction du taux d'incorporation du compatibilisant EX 1801.

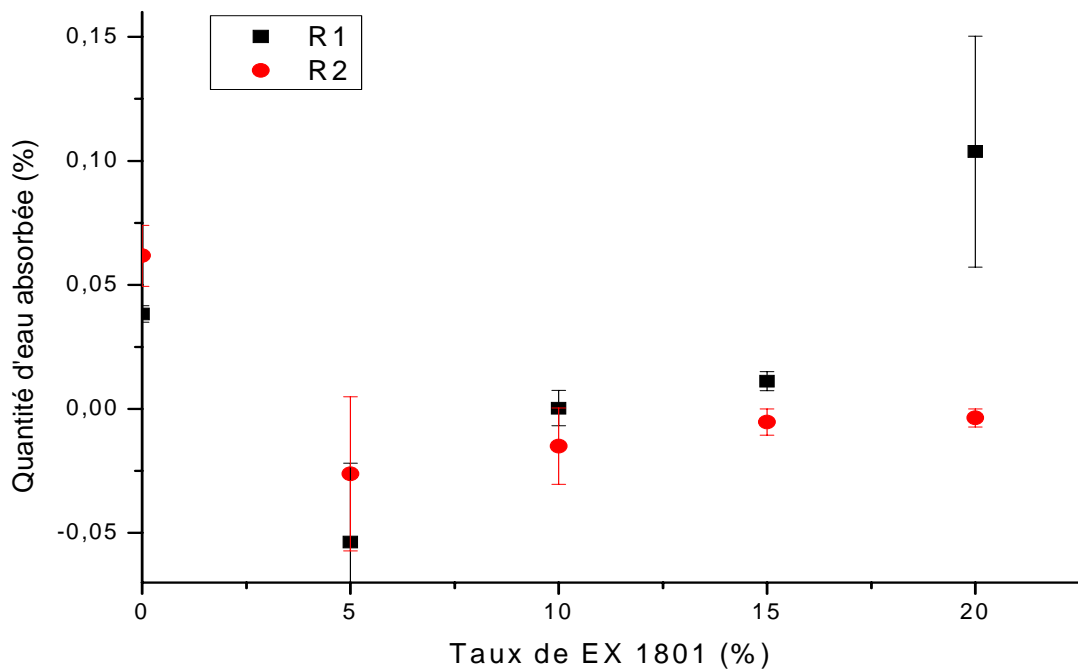


Figure VII.21 Variation de l'absorption d'eau des mélanges Ri/PP en fonction du taux d'incorporation du compatibilisant EX 1801.

VII.4.1.2 Caractérisation mécanique

Les figures VII.22, 23 et 24 illustrent respectivement les variations de la contrainte à la rupture, de l'allongement à la rupture et du module d'Young en fonction du taux de EX 1801.

La figure VII.22 montre nettement la diminution de la contrainte à la rupture tandis que la figure VII.23 illustre clairement l'augmentation de l'allongement à la rupture en fonction du taux de compatibilisant.

La figure VII.24 met en évidence la diminution du module d'Young. Ces résultats reflètent l'amélioration des propriétés mécaniques des mélanges Ri/PP par incorporation du compatibilisant EX 1801.

La dureté des deux régénérés a diminué en ajoutant le compatibilisant comme l'illustre la figure VII.25.

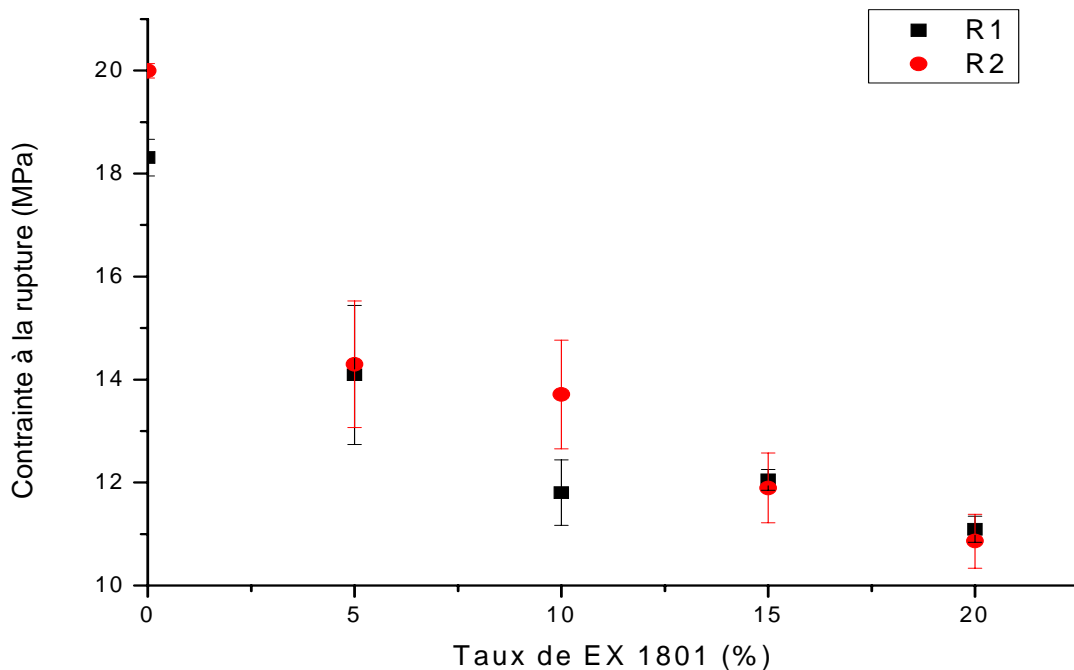


Figure VII.22 Variation de la contrainte à la rupture des mélanges Ri/PP en fonction du taux de compatibilisant EX 1801.

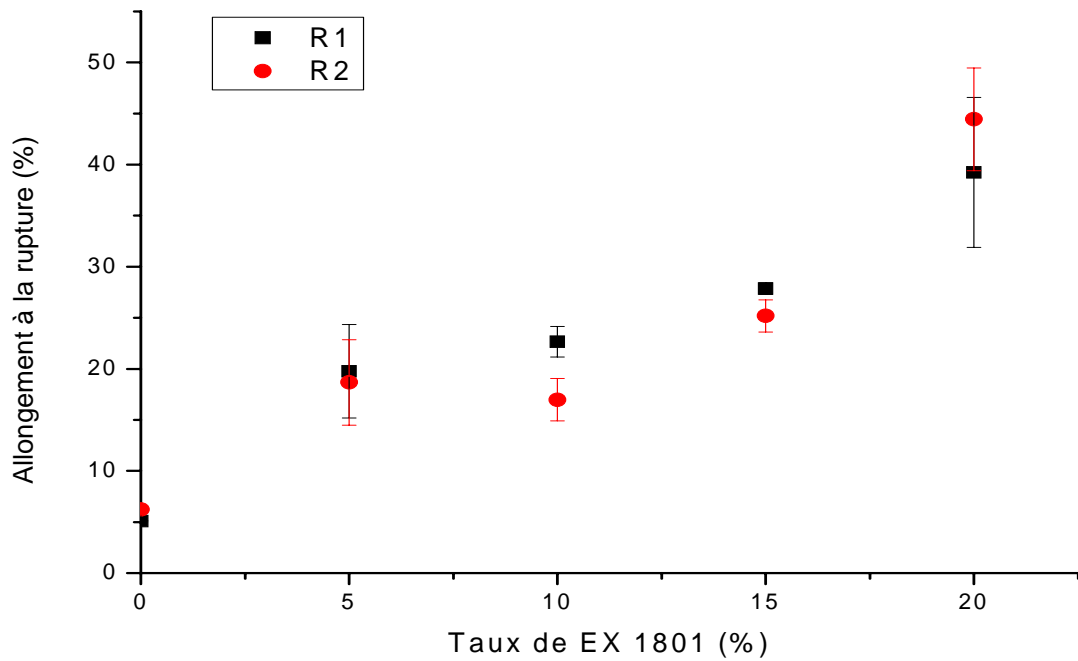


Figure VII.23 Variation de l'allongement à la rupture des mélanges Ri/PP en fonction de taux de compatibilisant EX 1801.

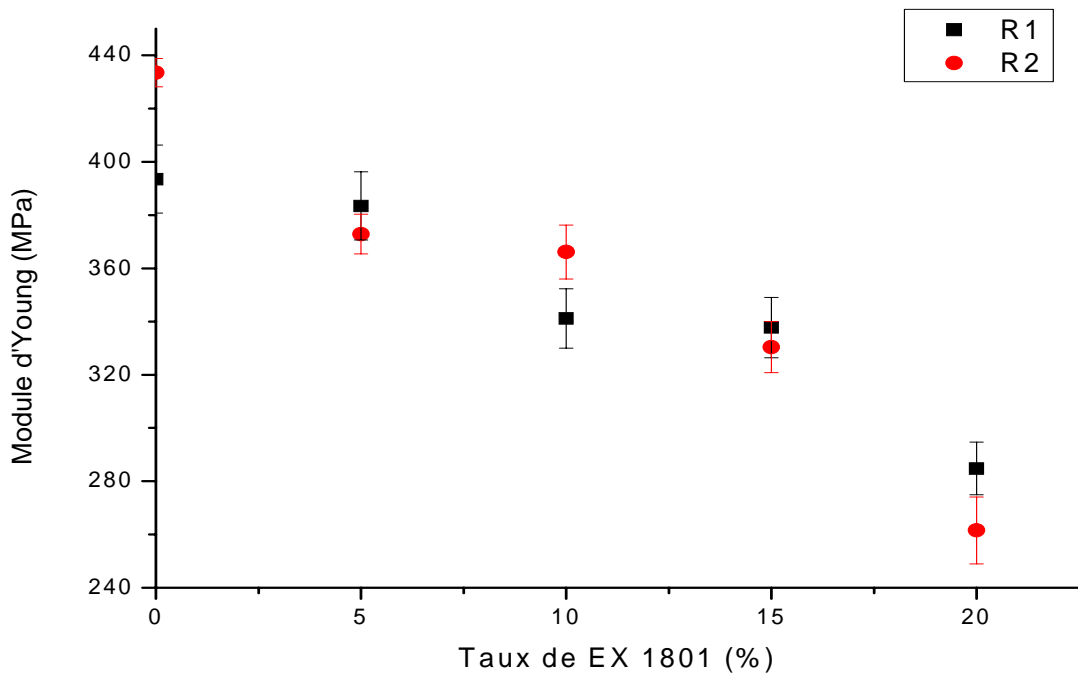


Figure VII.24 Variation du module d'Young des mélanges Ri/PP en fonction du taux de compatibilisant EX 1801.

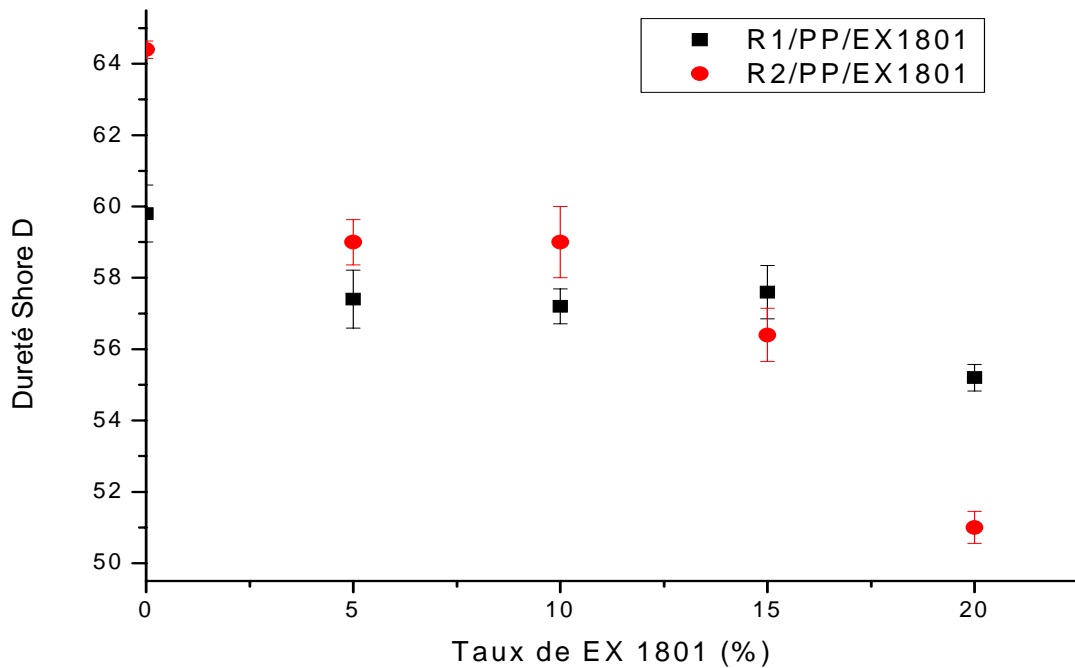
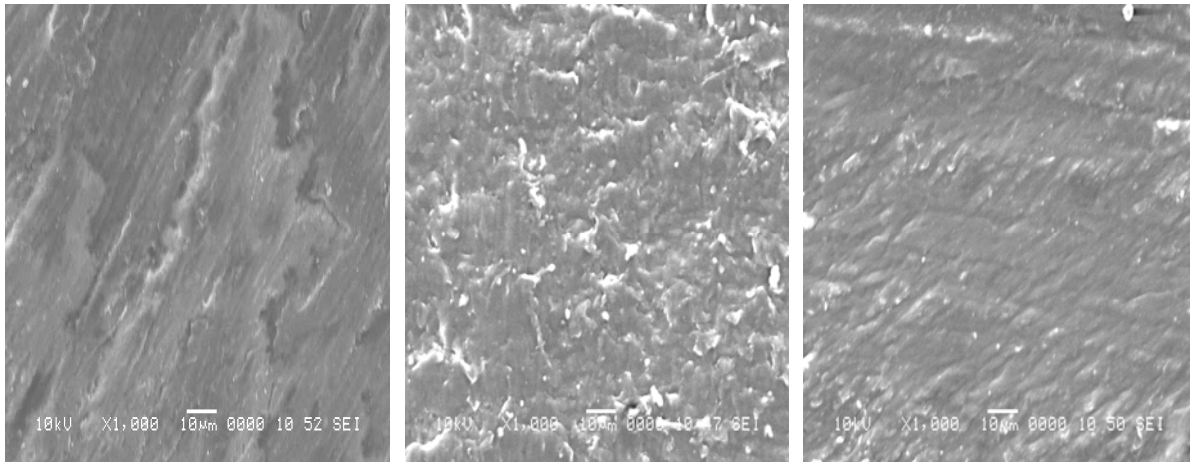


Figure VII.25 Variation de la dureté Shore D en fonction du taux de compatibilisant EX 1801.

VII.4.1.3 Caractérisation morphologique

La figure VII.26 illustre la morphologie des mélanges réalisés à partir du régénéré R1. Dans le cas du mélange R1/P (*figure VII.26.a*), la présence des microvides montre que la capacité d'association des particules de PEbd et de PP est faible, ce qui explique les faibles performances obtenues lors de l'essai de traction. Un changement morphologique est observé avec l'addition du compatibilisant EX 1801 (*figure VII.26.b et c*). Une diminution de la taille des microvides et une meilleure cohésion des constituants du mélange sont obtenus. Ces effets sont d'autant plus notables avec l'augmentation du taux de compatibilisant. Ainsi, l'amélioration des propriétés mécaniques en traction est liée à une meilleure adhésion interfaciale due à la présence du compatibilisant.



a. R1/PP (50/50)

b. R1/PP/EX 1801
(47,5/47,5/5)c. R1/PP/EX1801
(42,5/42,5/15)

Figure VII.26 Analyse des mélanges R1/PP avec et sans comptibilisant par microscopie électronique à balayage (Gr $\times 1000$).

VII.4.2 Caractérisation des mélanges PEbd régénérés/PP/VI 6100

VII.4.2.1 Caractérisation physique

La *figure VII.27* illustre la variation de la masse volumique des mélanges ternaires en fonction du taux de comptibilisant. Une nette diminution est observée pour le taux de 5% de comptibilisant comme dans le cas de la *figure VII.20*. Ce résultat confirme que le comptibilisant améliore l'adhésion interfaciale entre les PEbd régénérés et le PP.

La *figure VII.28* montre clairement la diminution de la quantité d'eau absorbée par les deux mélanges R1 /PP/VI1600 et R2 /PP/VI1600, ce qui indique que le comptibilisant, en améliorant l'adhésion interfaciale, a réduit les microvides entre le PEbd et le PP.

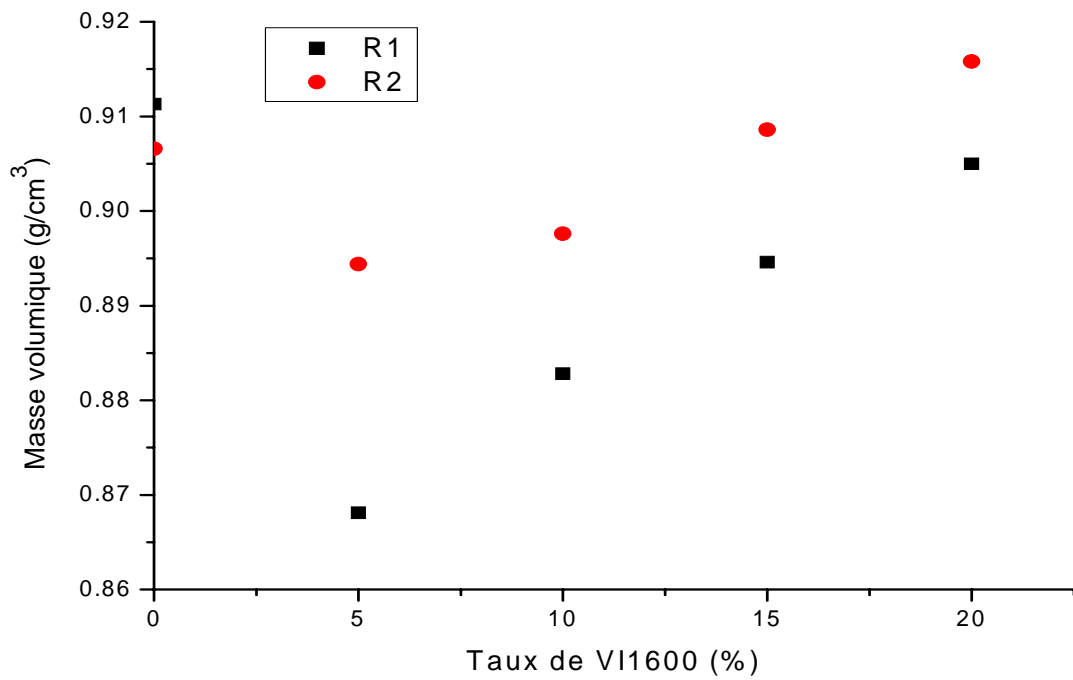


Figure VII.27 Variation de la masse volumique des mélanges Ri /PP en fonction du taux de compatibilisant VI 6100.

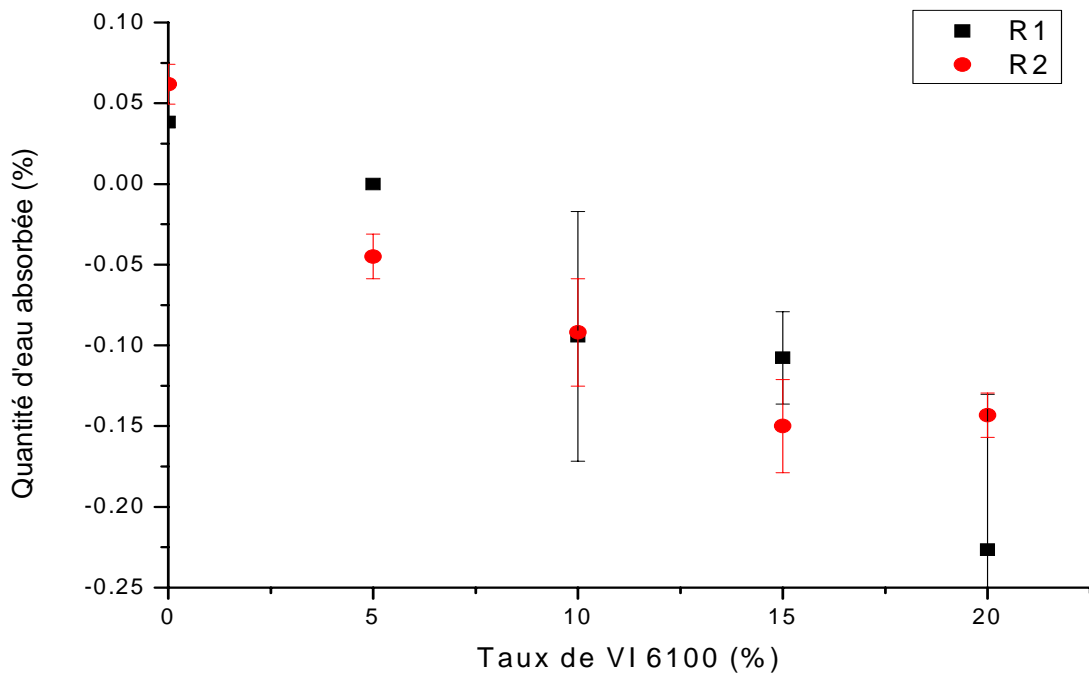


Figure VII.28 Variation de l'absorption d'eau des mélanges Ri/PP en fonction du taux d'incorporation du compatibilisant VI 6100.

VII.4.2.2 Caractérisation mécanique

Les figures VII.29, 30 et 31 illustrent respectivement les variations de la contrainte à la rupture, de l'allongement à la rupture et du module d'Young en fonction du taux de compatibilisant VI 6100.

On remarque que la contrainte à la rupture des deux régénérés a diminué, alors que, l'allongement à la rupture a nettement augmenté ce qui veut dire que le compatibilisant VI 6100 a amélioré les propriétés à la rupture des deux régénérés.

Quant au module d'Young, la figure VII.31 montre clairement une diminution en fonction du taux de compatibilisant.

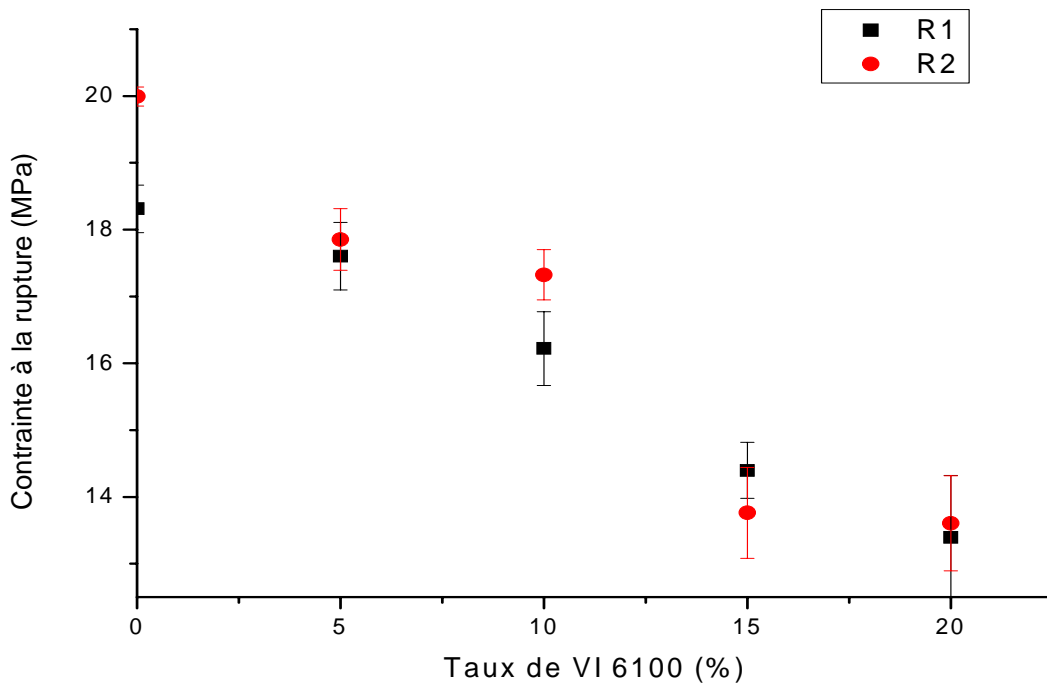


Figure VII.29 Variation de la contrainte à la rupture des mélanges Ri/PP en fonction du taux d'incorporation du compatibilisant VI 6100.

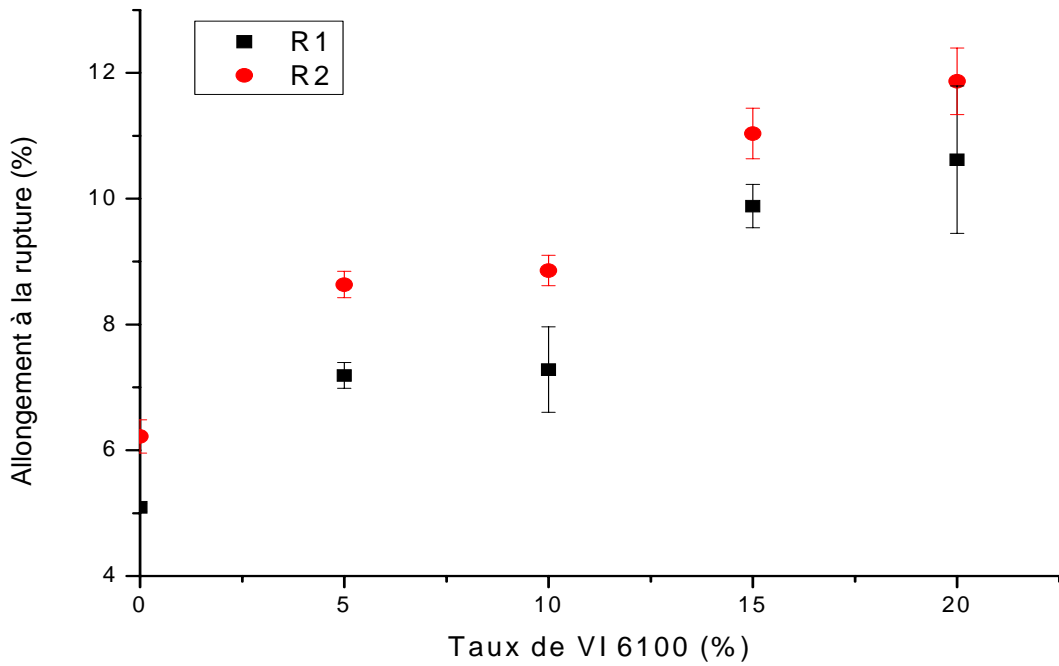


Figure VII.30 Variation de l'allongement à la rupture des mélanges Ri/PP en fonction du taux d'incorporation du compatibilisant VI 6100.

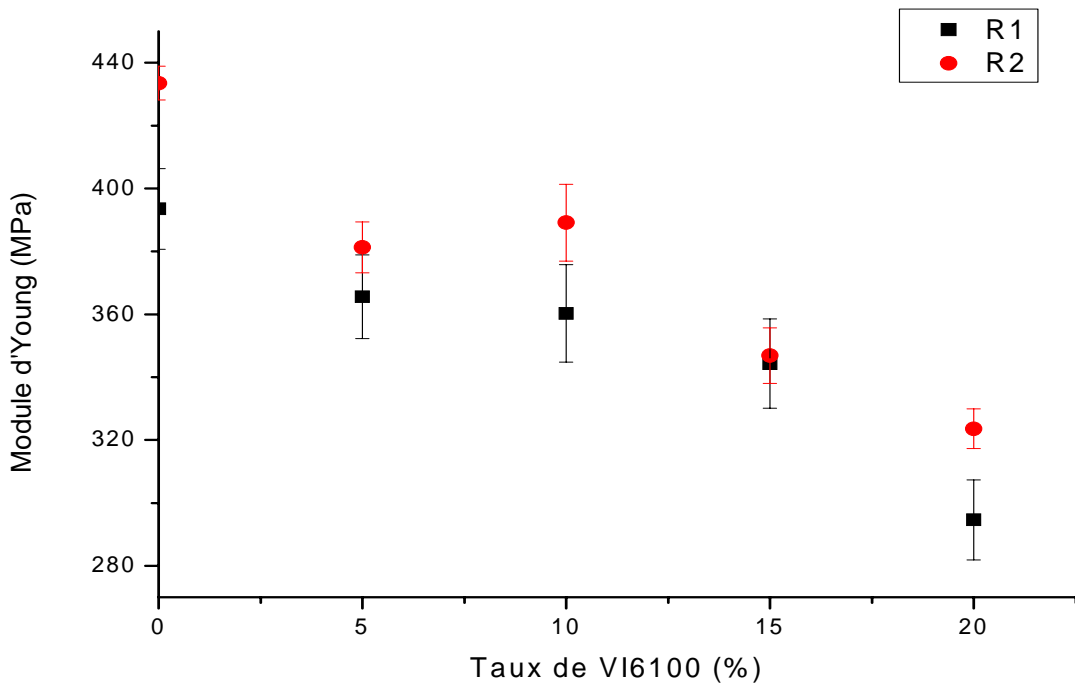


Figure VII.31 Variation du module d'Young des mélanges Ri/PP en fonction du taux d'incorporation du compatibilisant VI 6100.

La figure VII.32 montre l'effet de l'ajout du compatibilisant sur la dureté des mélanges réalisés.

L'incorporation du compatibilisant a diminué la dureté des deux mélanges R1/PP/VI6100 et R2/PP/VI6100.

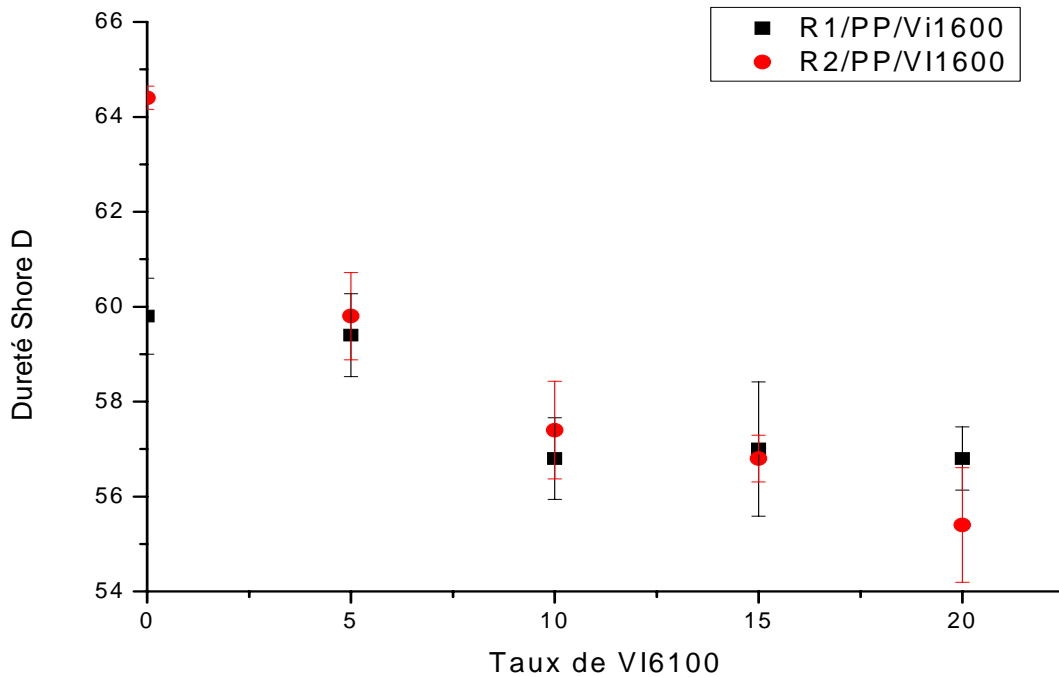


Figure VII.32 Variation de la dureté Shore D en fonction du taux de VI 6100.

VII.4.2.3 Caractérisation morphologique

La figure VII.33 illustre la morphologie des mélanges réalisés à partir du régénéré R1 et du compatibilisant VI 6100. Les observations sont similaires à celles portées dans le cas du compatibilisant EX 1801 et confirment l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre les constituants des mélanges réalisés.

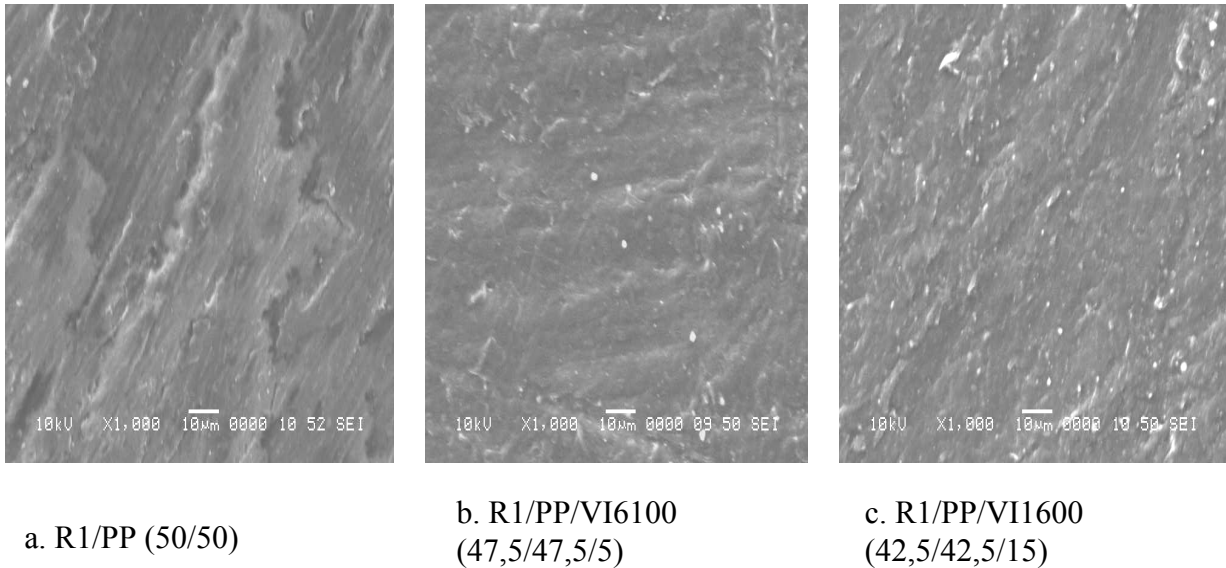


Figure VII.33 Analyse des mélanges R1/PP avec et sans compatibilisant par microscopie électronique à balayage (Gr×1000).

VII.5 Comparaison des propriétés mécaniques

Dans cette partie, une comparaison des performances des deux compatibilisants utilisés est effectuée en se basant sur les propriétés mécaniques.

VII.5.1 Essais de traction

Les figures VII.34 et 35 illustrent, respectivement, la comparaison des contraintes et des allongements à la rupture dans le cas des deux compatibilisants utilisés. Ces figures montrent que les deux compatibilisants provoquent une diminution de la contrainte à la rupture des deux mélanges (R1/PP et R2/PP) et une amélioration appréciable de l'allongement à la rupture. C'est le compatibilisant EX 1801 qui exerce le meilleur effet. La présence de l'anhydride maléique dans sa structure lui confère une meilleure compatibilité avec les deux constituants des mélanges considérés et un meilleur effet au niveau de l'interface.

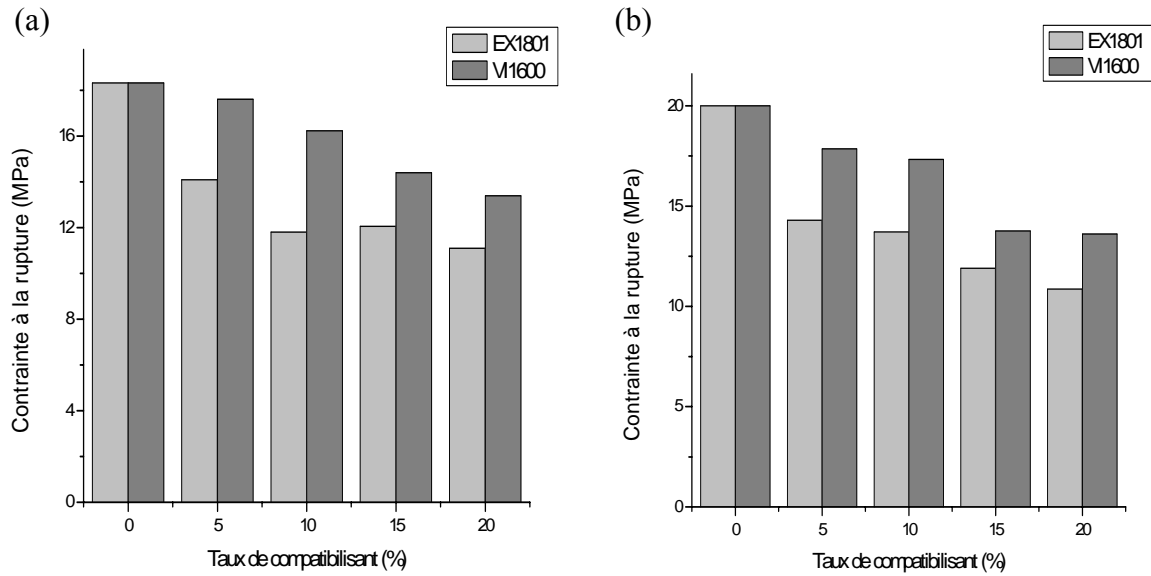


Figure VII.34 Comparaison de la contrainte à la rupture des mélanges R1/PP/compatibilisant (a) et R2/PP/compatibilisant (b).

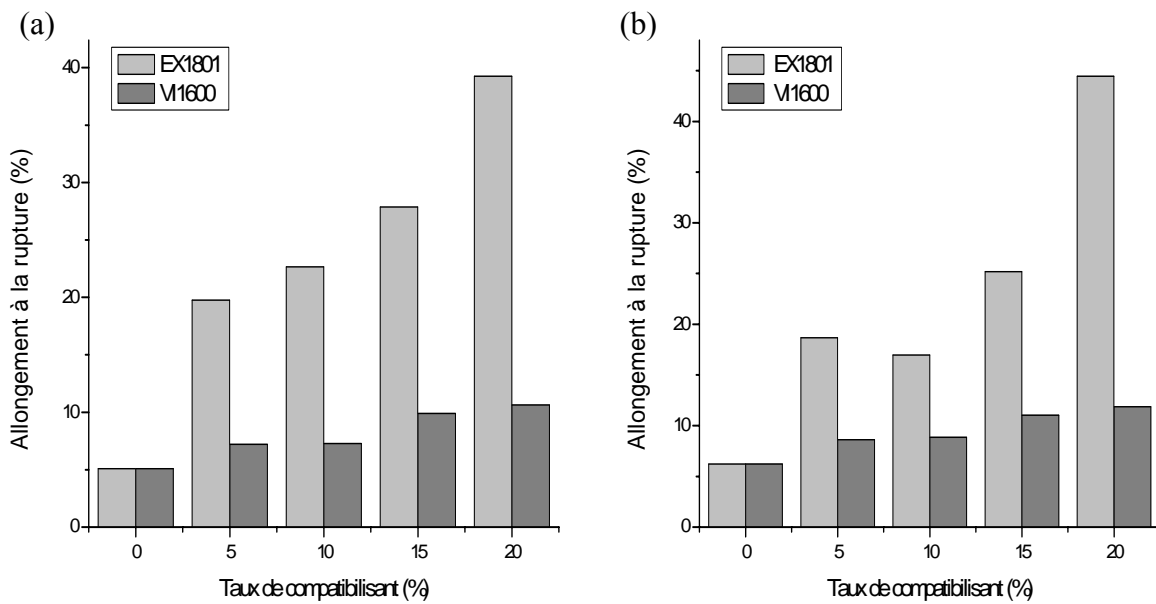


Figure VII.35 Comparaison de l'allongement à la rupture des mélanges R1/PP/compatibilisant (a) et R2/PP/compatibilisant (b).

Les *tableaux VII.5* et *VII.6* regroupent les taux de variation de la contrainte à la rupture et de l'allongement à la rupture dans le cas des deux compatibilisants utilisés.

Le *tableau VII.6* regroupe les taux d'amélioration de l'allongement à la rupture dans le cas des deux compatibilisants utilisés.

Tableau VII.5 Taux de variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de compatibilisant.

Taux de compatibilisant	Taux de variation en %			
	5%	10%	15%	20%
R1/PP/EX1801	-23,04	-35,53	-34,18	-39,40
R1/PP/VI6100	-3,87	-11,41	-21,37	-26,85
R2/PP/EX1801	-28,47	-31,42	-40,49	-45,67
R2/PP/VI6100	-10,69	-13,34	-31,17	-31,95

Les propriétés en traction sont généralement considérées comme un critère de qualité, notamment l'allongement à la rupture qui est paramètre très sensible. Il ressort des deux tableaux précédents que les taux de variations augmentent en fonction du taux de compatibilisant incorporé. Les meilleurs résultats sont obtenus dans le cas du régénéré R1 et du compatibilisant EX 1801.

Tableau VII.6 Taux de variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux de compatibilisant.

Taux de compatibilisant	Taux de variation en %			
	5%	10%	15%	20%
R1/PP/EX1801	288,28	345,15	447,41	670,99
R1/PP/VI6100	41,22	43,06	94,14	108,64
R2/PP/EX1801	200,72	173,43	305,56	615,70
R2/PP/VI6100	39,02	42,62	77,72	91,09

VII.5.2 Essai de dureté Shore D

La *figure VII.36* montre que les compatibilisants (EX1801 et VI6100) diminuent légèrement la dureté des mélanges PEbd/PP, ce qui veut dire que ces compatibilisants leur confèrent un certain caractère élastique.

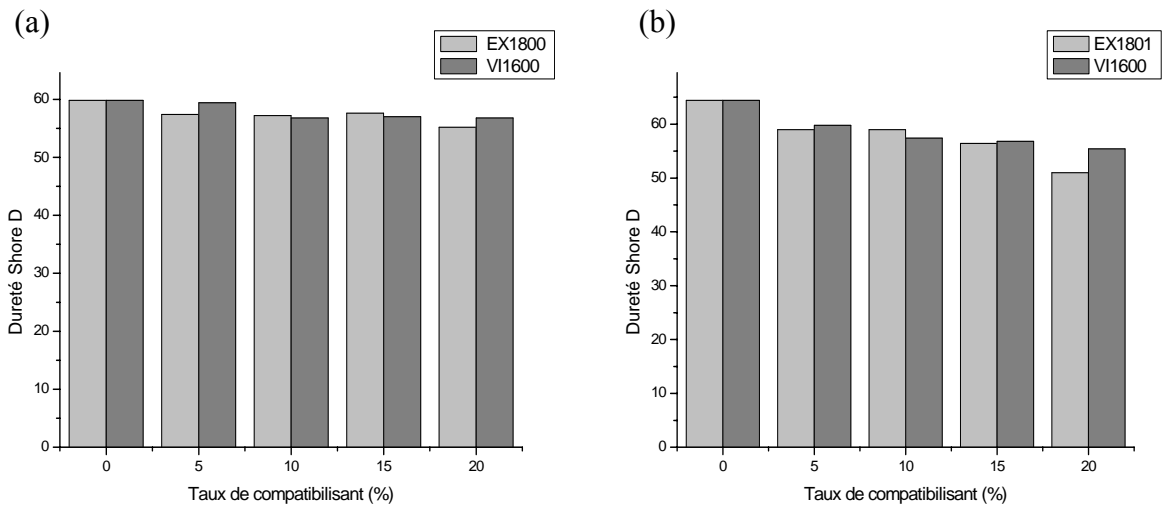


Figure VII.36 Comparaison la dureté Shore D des mélanges R1/PP/compatibilisant (a) et du mélange R2/PP/compatibilisant (b).

VII.6 Essai de résistance à l'eau

Les *tableaux VII.7* et *VII.8* illustrent les variations de la contrainte à la rupture et de l'allongement à la rupture des mélanges ternaires contenant 20% de compatibilisant soumis à l'action combinée de la température et de l'humidité.

Le *tableau VII.7* montre que toutes les contraintes à la rupture ont légèrement augmenté au bout de 7 jours de vieillissement thermique dans l'eau.

Le *tableau VII.8* montre que l'allongement à la rupture a diminué dans le cas des mélanges ternaires R1/PP/compatibilisants et R2/PP/compatibilisants.

Cela signifie, que des réactions de réticulations ont eu lieu sous l'action de la température.

Par ailleurs, il est clair que le comportement des mélanges compatibilisés vis-à-vis des contraintes combinées humidité et température est lié à la nature et la qualité du régénéré et à la nature du compatibilisant.

Tableau VII.7 Taux de variation de la contrainte à la rupture des mélanges ternaires contenant 20% de compatibilisant.

Mélange ternaire	Contrainte à la rupture (MPa)		
	0 jour	7 jours	% de variation
R1/PP	18,31	19,12	4,42
R1/PP/EX1801	11,09	11,40	2,80
R1/PP/VI6100	13,39	14,30	6,80
R2/PP	19,99	19,91	0,40
R2/PP/EX1801	10,86	12,61	16,11
R2/PP/VI6100	13,6	14,27	4,93

Tableau VII.8 Taux de variation de l'allongement à la rupture des mélanges ternaires contenant 20% de compatibilisant.

Mélange ternaire	Allongement à la rupture (%)		
	0 jour	7 jours	% de variation
R1/PP	5,09	5,22	2,55
R1/PP/EX1801	39,24	33,74	-14,02
R1/PP/VI6100	10,62	9,55	-10,08
R2/PP	6,21	6,22	0,16
R2/PP/EX1801	44,44	28,3	-36,32
R2/PP/VI6100	11,86	10,97	-7,50

CONCLUSION



GENERALE

Au cours de ce travail, trois étapes ont été abordées dans le but d'étudier la possibilité de la valorisation du polyéthylène basse densité régénéré par couplage avec le polypropylène avec ou sans compatibilisant. Dans la première étape, on a caractérisé physico chimiquement et mécaniquement les deux PEbd régénérés provenant de lots de déchets sales. Cette étape a permis de détecter la détérioration des propriétés des deux régénérés suite à des réactions de coupures de chaînes et de réticulation et a permis de mettre en évidence les faits suivants :

- Le PP possède une masse volumique supérieure à celle des deux régénérés;
- L'absorption d'eau du PP est inférieure à celles des deux régénérés;
- Le PP possède des contraintes à la rupture et des duretés supérieures à celles des deux régénérés;
- Les analyses spectroscopiques par UV-visible et IRTF des PEbd régénérés ont montré la présence des groupements carbonyles résultant des coupures de chaînes qui ont eu lieu lors des phénomènes de thermo et photodégradation;
- Le test de vieillissement thermique effectué à 100°C pendant 14 jours a permis de montrer deux modes de dégradations : coupures de chaîne et réticulations;

Dans la deuxième étape, qui a permis de caractériser les propriétés physico chimiques et mécaniques des mélanges PEbd régénérés/PP, on a constaté que les deux polymères sont incompatibles. Par conséquent, l'ajout d'un compatibilisant a été nécessaire pour améliorer les propriétés des mélanges. C'est la troisième étape de ce travail qui a consisté à ajouter différents taux de compatibilisant (EX1801 ou VI6100) dans le mélange de proportions 50/50. Une caractérisation physico chimique et mécanique a été faite sur ces mélanges ternaires (compatibilisant/PEbd régénéré/PP), les résultats sont les suivants :

- Une diminution de la masse volumique par rapport au mélange binaire;
- Une diminution de l'absorption d'eau;
- Une amélioration considérable de l'allongement à la rupture.

L'essai de la résistance dans l'eau à 70°C pendant 7 jours a montré que le comportement des deux régénérés R1 et R2 vis-à-vis du compatibilisant (EX1800 et VI6100) est lié essentiellement à la qualité du régénéré.

L'étude morphologique par la microscopie électronique à balayage des mélanges ternaires a montré que, dans le cas des deux compatibilisants utilisés, l'amélioration des propriétés est liée à une meilleure adhésion interfaciale entre les deux polymères incompatibles suite à l'addition du compatibilisant

Enfin une analyse comparative a permis de montrer que les caractéristiques mécaniques sont beaucoup plus améliorées avec le compatibilisant EX1801 qu'avec le compatibilisant VI6100 et cela dans le cas des deux régénérés.

En conclusion, ce travail a permis d'élaborer un nouveau matériau avec des propriétés physico-chimiques et mécaniques appréciables à partir de déchets de PEbd sales et dégradés.

Afin d'approfondir le présent travail, il serait utile de faire la même étude à partir de lots de déchets propres, à titre de comparaison.

- [1]: J. M. BALET, « Aide mémoire Gestion des déchets », Dunod, Paris, pp 123-119, 2005.
- [2]: <http://www.cercle-recyclage.asso.fr>
- [3]: Données du Ministère de L'aménagement du Territoire, de L'environnement et du Tourisme (MATE), 2008.
- [4]: P. GAUTRON, « Valorisation et recyclage des déchets », Techniques de l'ingénieur, A 3830, pp 1-18, 1993.
- [5]: A. M. REQUET, unité de recherche sur la sécurité et la qualité des aliments emballés ; INRA, Mars 1998.
- [6]: G. CHRETIEN, D. HATAT, « Initiation aux plastiques et aux composés », Lavoisier, Paris, pp 1-25, 1990.
- [7]: <http://www.proplast.org/spmp>.
- [8]: Bulletin d'information de la technologie du recyclage, volume 9, numéro 2 et 3, décembre 2001
- [9]: C. DUVAL, « Matières plastiques et environnement : recyclage, valorisation, biodégradabilité, écoconception », Dunod, Paris, pp 67-221, 2004.
- [10]: T. KAZAZIAN, « Il y aura l'âge des choses légers », Victories, 2004.
- [11]: Déchets plastiques et incinération :
<http://www.cniid.org>.
- [12]: Quels sont les impacts des déchets en mer ?
<http://www.longitude181.com>.
- [13]: <http://www.echalier.com/plastiques/pet.php>
- [14]: M.MURAT, « Valorisation des déchets et des sous produits industriels », Masson, Paris, pp 1-3, 1981.
- [15]: Prévention des déchets
<http://www.fne.asso.fr/preventiondechets/dossier/dossier.htm>.
- [16]: F. GERARDI, « Conception et fabrication des emballages en matières plastiques pour une valorisation optimisée, Dunod, Paris, 2007.
- [17]: T. AKEHATA, « Energy recovery », Macromol. Symp: vol.135, pp 359-373, 1998.
- [18]: Brochure ADEME n°3994, enquête pilotée par Eco-emballage, Adelpheat, ADEME et réalisée par ESTEM, janvier 2002.
- [19]: J. M. BALET, « Aide mémoire : gestion des déchets », Dunod, Paris, pp 119-123, 2005.

- [20]: M. CARREGA, « Matériaux polymères, matériaux industriels », Dunod, Paris, 2001.
- [21]: Le recyclage mécanique
<http://www.valorplast.com>.
- [22]: Bulletin d'information de la technologie du recyclage, volume 9, numéro 1, septembre 2005.
- [23]: H. BOCKHORN, A. HORNUNG, U. HORNUNG, W. CHO, « Compatibilizer in polymer blends for recycling of plastics waste I: Preliminary studies on 50/50 wt% virgin polyblends » J.Polymer. Adv. Technol., vol 7, pp 483-492, 1996.
- [24]: M. REYENE, « Les plastiques des emballages : polymère ; technologie de mise en forme, recyclage », Hermès, Paris, pp 53-56, 1991.
- [25]: B. LEVRESSE, « Polyéthylène basse densité », Techniques de l'ingénieur, A3310, 2007.
- [26]: J. BOST, « Matières plastiques 1,2e Ed », Techniques et documentation, Lavoisier, Paris, 1985.
- [27]: R. V. MILBY, « Plastics technology », McGraw-Hill, USA, pp 5-80, 1973.
- [28]: J. GOSSOT, « Les matières plastiques : Fabrication, Technologie », Dunod, Paris, pp 212-214, 1968.
- [29]: C. DUVAL, « Polypropylène (PP) », Techniques de l'ingénieur, AM3320, pp1-16, 2007.
- [30]: M. FONTANILE, Y.GNANOU, « Chimie et physico-chimie des polymères », Dunod, Paris, pp76-82/478-487, 2002.
- [31]: A. COLBEAUX, « Comptabilisation de mélange polyéthylène/polypropylène par extrusion réactive », thèse de doctorat, INSA, Lyon, 2001.
- [32]: J. P.MERCIER, E. MARECHAL ; « Chimie des polymères : traité des matériaux, synthèses, réactions, dégradations », presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, pp 395-393, 1993.
- [33]: A. DECRLAUD-CALMON, V. BELLO-MAUREL, F. SILVESTRE, "Standard method for testing the aerobic biodegradation of polymeric material; Review and properties", Adv in Polym Sci, pp 226-307, 1998.
- [34]: NF C 26-205 et NF T 51-161, « Comportement à long terme ».
- [35]: D. W. VAN KREVELEN, « Properties of polymers », Elsevier Science Publishers B, V, 1976.
- [36]: M. VANDER ZEE, « Structure biodégradability relation of polymeric material ». Thèse de doctorat, université de Twente, Pays bas, 1997.

- [37]: M. Vert, « Intérêt et enjeux des matériaux biodégradables ». Matériaux biodégradables et environnement, Paris, 1999.
- [38]: J. P. MERCIER, E. MARCHAL, « Traité des matériaux, chimie des polymères, synthèse, réactions, dégradations », Dunod, Paris, 1996.
- [39]: F. KHABBAZ, A. C. ALBERTSOON, S. KARLSSON, «Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxydation », Polym. Degrad. & Stab., vol 63, pp 127-138, 1999.
- [40]: J. VERDU; « Différents types de vieillissement chimique des plastiques », Techniques de l'ingénieur, AM 3152, pp 1-14, 2002.
- [41]: G. SCOTT, « The scientific basis of standards for biodegradable plastics»; the industrial application of plastics, York, UK; 2002.
- [42]: J. R. WHITE, « Degradation (weatherability), POLYM, Mat ENCYC, CRC, Press, 1996.
- [43]: M. LABROSSE, « Plastiques, essais normalisés », Technique de l'ingénieur, A 3521, pp 1-8, 1996.
- [44]: Norme ISO 4892-1, « Méthodes d'exposition à des sources lumineuse de laboratoire », 1999.
- [45]: M. LABROSSE, « Plastiques, essais normalisés; essais physico-chimiques généraux », Technique de l'ingénieur, A 3520, pp 1-3, 1995.
- [46]: Spécification technique ST/LAA/ELR/173, « spécification technique relative au polyéthylène des isolants massifs et des gains de câbles de télécommunications cm 24 », Lavoisier, France, 2 septembre 1982, pp 1-19.
- [47]: R. DETERRE, P. MOUSSEAU, A. SARDA, « Injection des polymères : Simulation, Optimisation et Conception », Lavoisier Tec et Doc, Paris, pp 3-305, 2003.
- [48]: Norme ISO 1133 (F), « Détermination de l'indice de fluidité à chaud des thermoplastiques », 1981.
- [49]: F. BOLLAERT, A. LEMASCON, « Analyse de défaillance, pièces plastiques, élastomères ou composites » Centre technique des industries mécaniques (CETIM), pp 140, 1999.
- [51]: J. CHRISTOPHER, G. PLUMBER, « Caractérisation des polymères par microscopie électronique », Techniques de l'ingénieur, AM 3282, pp 1-71 ; 2001.
- [52]: « Electron , microscopy image enhanced », dans la nature, 23 April 1998, pp 768-769.
<http://www.Nature.com>
- [54]: <http://www.enpc.fr>.
- [53]: <http://www.irmh.fr>

- [54]: Norme TS1-029, « Matières plastiques. Détermination de la résistance aux agents chimiques »,1974.
- [55]: G. TEVSSEDRE, C.LACCABANE, « Caractérisation des polymères par analyse thermique », Techniques de l'ingénieur. AM 3274, pp 1-10,1997.
- [56]: P. LEMOINE, « Vieillissement de la matière organique: Des polymères à la biologie », EPD Science, Paris, pp 22-26, 2000.
- [57]: Norme ISO/R 527, « Détermination des caractéristiques en traction », 1966.
- [58]: Norme internationale ISO 527, « Manuel d'utilisation de la machine d'essai des matériaux »,1993.
- [59]: Norme internationale CEI, CEI 811-1-1, « Méthodes d'essais communes pour les matériaux d'isolation et de grainage des câbles électriques, mesures des épaisseurs et des dimensions extérieures- Détermination des propriétés mécaniques », 1993.
- [60]: Norme ISO 686 (F), « Détermination de la dureté par pénétration au moyen d'un duromètre (dureté Shore) »,1991.
- [61]: Norme NF TS1-109, « Détermination de la dureté Shore A et D », 1981.
- [62]: [www .Wikipidia.com](http://www.Wikipidia.com)
Essai de la dureté Shore
- [63]: J-L. GARDETTE, « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique », AM 3271, pp 1-19, 1998.
- [64]: R. M. SILVERSTEIN, G. C. BASLER, « Identification spectrométrique de composés organiques », De Boech et Lacier, Paris et Bruxelles, 1998.
- [65]: D. R. BROWNING, « Méthodes spectroscopiques », Masson et Cie, Paris, 1974.
- [66]: F. RAHMA, « Spectrométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible », IAP, Boumerdès, 2002.
- [67]: K. HENNING-KAUSH, N. HYMANS, K. J. PLUMMER, P. DECROLY, « Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques », Presses Polytechniques et Universitaires ROMANDES, Suisse, pp 578-584, 2001.
- [68]: <http://perso.crans.org>.
- [69]: D.C. MILES, J. H. BRISTON, « Technologie des polymères », Dunod, Paris, pp 427-439.
- [70]: Norme ISO/R 1183/F, « La masse volumique et la densité relative des matières plastiques à l'extrusion des plastiques alvéolaires », 1970.
- [71]: Norme ISO 62, « Plastiques : détermination de l'absorption d'eau », 1980.

- [72]: Norme ISO 1133 (F), «Détermination de l'indice de fluidité à chaud des thermoplastiques», 1981.
- [73]: Norme ISO 1817 F, « Résistance aux liquides », 1975.
- [84]: Norme internationale CEI, CEI 811-1-2, « Méthodes d'essais communes pour les matériaux d'isolation et de gainage des câbles électriques, méthodes de vieillissement thermique », 1985.
- [75]: S. FÜZESSERY, « polyéthylène basse densité », techniques de l'ingénieur, A3310, p 1-14, (1996).
- [76]: F. ROUESSAC, A.ROUESSAC, « Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentale modernes », 5 ième Edition, Dunod, Paris, 2000.
- [77]: D. BERTRAND, E.DUFOUR, « Spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques », Edition TEC et DOC, Lavoisier, Paris, 2006.
- [78]: N. BELHANECHÉ. BENSEMRA, M. A. CHABOU, « Etude des propriétés des mélanges PEbd régénérés/PEbd vierge », Ann. Chim. Sci . Mat; Vol 27; no 4; pp 93-105, 2002.
- [79]: S. A. B. KUMERAKULASINGLE, « Modeling the thermal oxidative degradation kinetics of polyethylene film containing metal pro-oxidants », Polymer, Vol 35, No5, pp 995-1003, 1994.
- [80]: S. A.KABDI, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, « Compatibilization of regenerated low density polyethylene/poly (vinyl chloride) blends », J. Appl. Polym. Sci., Vol.110, pp 1750-1755, 2008.
- [81]: C. C. CHOUIREF, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, « Etudes du recyclage matière du polyéthylène basse densité régénéré avec le polystyrène en présence d'un agent compatibilisant », mémoire de magister, ENP, Alger, 2007.

ANNEXES



ANNEXE A

Résultats des essais de caractérisation mécaniques et physico-chimiques des régénérés R1 et R2.

Avec,

σ_r : contrainte à la rupture

ϵ_r : allongement à la rupture

E : module d'Young

D : dureté shore D

ρ : masse volumique

Tableau A.1 Résultats de caractérisation mécanique des mélanges R1/PP

Taux d'incorporation de PP (%)	$\sigma_r(\text{MPa}) \pm Y_{Er}$	$\epsilon_r(\%) \pm Y_{Er}$	E(%) $\pm Y_{Er}$	D $\pm Y_{Er}$
0	12,207 $\pm 0,1495$	53,830 $\pm 2,0973$	172,763 $\pm 05,3216$	52,40 $\pm 0,50$
25	14,842 $\pm 0,7971$	06,340 $\pm 0,6716$	388,240 $\pm 82,3447$	55,60 $\pm 0,74$
50	18,312 $\pm 0,5594$	05,090 $\pm 0,0989$	377,772 $\pm 25,9800$	59,80 $\pm 0,80$
75	30,535 $\pm 0,4855$	06,362 $\pm 0,0738$	504,450 $\pm 19,4110$	63,40 $\pm 0,92$
100	39,782 $\pm 0,7966$	06,502 $\pm 0,1123$	607.190 $\pm 54,7719$	70,00 $\pm 0,83$

Tableau A.2 Résultats de caractérisation mécanique des mélanges R2/PP

Taux d'incorporation de PP (%)	$\sigma_r(\text{MPa}) \pm Y_{Er}$	$\epsilon_r(\%) \pm Y_{Er}$	E(%) $\pm Y_{Er}$	D $\pm Y_{Er}$
0	12,185 $\pm 0,2551$	109,947 $\pm 5,7172$	250,963 $\pm 03,0942$	51,4 $\pm 0,87$
25	11,262 $\pm 1,1593$	011,795 $\pm 1,1373$	342,590 $\pm 08,1400$	56,6 $\pm 0,74$
50	19,910 $\pm 0,3280$	006,217 $\pm 0,4193$	433,495 $\pm 08,4574$	64,4 $\pm 0,24$
75	28,482 $\pm 0,5816$	006,890 $\pm 0,3201$	589,867 $\pm 19,6991$	68,6 $\pm 0,24$
100	39,782 $\pm 0,7966$	006,502 $\pm 0,1123$	607,190 $\pm 54,7719$	70,0 $\pm 0,84$

Tableau A.3 Résultats de caractérisation physico-chimique des mélanges R1/PP et R2/PP.

Taux d'incorporation de PP (%)	R1		R2	
	Absorption d'eau(%) $\pm Y_{Er}$	$\rho(\text{g/cm}^3)$	Absorption d'eau(%) $\pm Y_{Er}$	$\rho(\text{g/cm}^3)$
0	0,0348 $\pm 0,0057$	0,9317	0,0274 $\pm 0,0020$	0,9343
25	0,0376 $\pm 0,0026$	0,9193	0,0414 $\pm 0,0010$	0,9238
50	0,0476 $\pm 0,0019$	0,9113	0,0422 $\pm 0,0083$	0,9066
75	0,0646 $\pm 0,0082$	0,9007	0,0602 $\pm 0,0096$	0,9059
100	0,0382 $\pm 0,0058$	0,9060	0,0382 $\pm 0,0058$	0,9060

ANNEXE B

Résultats des essais de caractérisation des mélanges binaires en vieillissement thermo-oxydant.

Tableau B.1 Résultats de caractérisation mécanique du régénéré R1.

Temps (jours)	$\sigma_r(\text{MPa}) \pm Y_{Er}$	$\varepsilon_r (\%) \pm Y_{Er}$	$E(\%) \pm Y_{Er}$	$D \pm Y_{Er}$
0	12,145 $\pm 0,2049$	55,383 $\pm 1,2978$	172,763 $\pm 07,5259$	52,4 $\pm 0,50$
3	12,260 $\pm 0,1097$	51,110 $\pm 2,5050$	161,760 $\pm 43,7558$	55,6 $\pm 0,74$
6	12,185 $\pm 0,2684$	51,506 $\pm 1,2831$	143,743 $\pm 19,4347$	59,8 $\pm 0,80$
9	12,085 $\pm 0,1587$	45,410 $\pm 2,8360$	135,310 $\pm 09,1533$	63,4 $\pm 0,92$
14	12,050 $\pm 0,0635$	45,020 $\pm 2,6000$	122,566 $\pm 27,9581$	70,00 $\pm 0,83$

Tableau B.2 Résultats de caractérisation mécanique du régénéré R2.

Temps (jours)	$\sigma_r(\text{MPa}) \pm Y_{Er}$	$\varepsilon_r(\%) \pm Y_{Er}$	$E(\%) \pm Y_{Er}$	$D \pm Y_{Er}$
0	11,700 $\pm 0,3946$	107,110 $\pm 7,0192$	250,963 $\pm 04,3758$	51,4 $\pm 0,87$
3	11,906 $\pm 0,0533$	092,923 $\pm 9,3418$	189,790 $\pm 07,3727$	56,6 $\pm 0,74$
6	12,250 $\pm 0,0000$	085,743 $\pm 8,1895$	199,120 $\pm 03,3606$	64,4 $\pm 0,24$
9	12,403 $\pm 0,1789$	074,306 $\pm 6,7025$	239,133 $\pm 17,0236$	68,6 $\pm 0,24$
14	12,610 $\pm 0,0981$	093,320 $\pm 1,2066$	246,553 $\pm 15,0659$	70,0 $\pm 0,84$

ANNEXE C

Résultats des essais de caractérisation mécanique et physico-chimique des mélanges ternaires R1/PP/compatibilisant.

Tableau C.1 Résultats de caractérisation mécanique des mélanges R1/PP/EX 1801.

Taux d'incorporation de PP (%)	$\sigma_r(\text{MPa}) \pm Y_{Er}$	$\varepsilon_r(\%) \pm Y_{Er}$	$E(\%) \pm Y_{Er}$	$D \pm Y_{Er}$
0	18,311 $\pm 0,3538$	05,090 $\pm 0,0626$	393,521 $\pm 12,8466$	59,8 $\pm 0,80$
5	14,091 $\pm 1,3497$	19,763 $\pm 4,5775$	383,418 $\pm 12,8112$	57,4 $\pm 0,81$
10	11,805 $\pm 0,6373$	22,658 $\pm 1,4964$	341,160 $\pm 11,1337$	57,2 $\pm 0,48$
15	12,051 $\pm 0,2027$	27,863 $\pm 0,5747$	337,728 $\pm 11,3443$	57,6 $\pm 0,74$
20	11,095 $\pm 0,2536$	39,243 $\pm 7,3347$	284,790 $\pm 09,8666$	55,2 $\pm 0,37$

Tableau C.2 Résultats de caractérisation mécanique des mélanges R1/PP/VI6100.

Taux d'incorporation de PP (%)	$\sigma_r(\text{MPa}) \pm Y_{Er}$	$\varepsilon_r(\%) \pm Y_{Er}$	$E(\%) \pm Y_{Er}$	$D \pm Y_{Er}$
0	18,3116 $\pm 0,3538$	05,0900 $\pm 0,0626$	393,5216 $\pm 12,8466$	59,8 $\pm 0,80$
5	17,6016 $\pm 0,5066$	07,1883 $\pm 0,2047$	365,5633 $\pm 13,3342$	59,4 $\pm 0,87$
10	16,2200 $\pm 0,5526$	07,2816 $\pm 0,6784$	360,2516 $\pm 15,4549$	56,8 $\pm 0,86$
15	14,3966 $\pm 0,4191$	09,8816 $\pm 0,3445$	344,2816 $\pm 14,1723$	57,0 $\pm 1,41$
20	13,3933 $\pm 0,9302$	10,6200 $\pm 1,1726$	294,5950 $\pm 12,7293$	56,8 $\pm 0,66$

Tableau A.3 Résultats de caractérisation physico-chimiques des mélanges R1/PP/VI6100 et R1/PP/EX1801.

Taux d'incorporation de PP (%)	R1/PP/VI6100		R1/PP/EX1801	
	Absorption d'eau (%) $\pm Y_{Er}$	$\rho(\text{g/cm}^3)$	Absorption d'eau (%) $\pm Y_{Er}$	$\rho(\text{g/cm}^3)$
0	0,03825 $\pm 0,0033$	0,9113	0,0382 $\pm 0,0033$	0,9113
5	-0,05360 $\pm 0,0317$	0,8439	0 ± 0	0,8681
10	0,00035 $\pm 0,0070$	0,8985	-0,0707 $\pm 0,0595$	0,8828
15	0,01123 $\pm 0,0038$	0,8882	-0,1077 $\pm 0,0285$	0,8946
20	0,10375 $\pm 0,0466$	0,8928	-0,2265 $\pm 0,0961$	0,9050

ANNEXE D

Résultats des essais de caractérisation mécanique des mélanges ternaires R2/PP/compatibilisant.

Tableau D.1 Résultats de caractérisation mécanique des mélanges R2/PP/EX 1801.

Taux d'incorporation du compatibilisant (%)	$\sigma_r(\text{MPa}) \pm Y_{Er}$	$\varepsilon_r(\%) \pm Y_{Er}$	$E(\%) \pm Y_{Er}$	$D \pm Y_{Er}$
0	19,9933 $\pm 0,1401$	06,2183 $\pm 0,2652$	433,4933 $\pm 05,3489$	64,4 $\pm 0,24$
5	14,2983 $\pm 1,2318$	18,6750 $\pm 4,1841$	372,8833 $\pm 07,4576$	59,0 $\pm 0,63$
10	13,7100 $\pm 1,0556$	16,9800 $\pm 2,0788$	366,1400 $\pm 10,1059$	59,0 $\pm 1,00$
15	11,8966 $\pm 0,6776$	25,1850 $\pm 1,5720$	330,4266 $\pm 09,5934$	56,4 $\pm 0,74$
20	10,8616 $\pm 0,5255$	44,4450 $\pm 5,0357$	261,5500 $\pm 12,5445$	51,0 $\pm 0,44$

Tableau D.2 Résultats de caractérisation mécanique des mélanges R2/PP/VI 1600.

Taux d'incorporation du compatibilisant (%)	$\sigma_r(\text{MPa}) \pm Y_{Er}$	$\varepsilon_r(\%) \pm Y_{Er}$	$E(\%) \pm Y_{Er}$	$D \pm Y_{Er}$
0	19,9933 $\pm 0,1401$	06,2183 $\pm 0,2652$	433,4933 $\pm 05,3489$	64,4 $\pm 0,24$
5	17,8533 $\pm 0,4609$	08,6333 $\pm 0,2106$	381,2583 $\pm 08,1055$	59,8 $\pm 0,91$
10	17,3233 $\pm 0,3751$	08,8566 $\pm 0,2414$	389,1300 $\pm 12,2282$	57,4 $\pm 1,02$
15	13,7600 $\pm 0,6797$	11,0366 $\pm 0,4038$	346,8833 $\pm 08,8433$	56,8 $\pm 0,48$
20	13,6033 $\pm 0,7120$	11,8666 $\pm 0,5308$	323,5966 $\pm 06,2484$	55,4 $\pm 1,20$

Tableau D.3 Résultats de caractérisation physico-chimique des mélanges R2/PP/VI6100 et R2/PP/EX1801.

Taux d'incorporation de PP (%)	R1/PP/VI6100		R1/PP/EX1801	
	Absorption d'eau($\%$) $\pm Y_{Er}$	$\rho(\text{g/cm}^3)$	Absorption d'eau($\%$) $\pm Y_{Er}$	$\rho(\text{g/cm}^3)$
0	0,06175 $\pm 0,01228$	0,9066	0,01228 $\pm 0,01228$	0,9066
5	-0,02615 $\pm 0,03114$	0,7926	0,01386 $\pm 0,01386$	0,8944
10	-0,01500 $\pm 0,01547$	0,8938	0,03319 $\pm 0,03319$	0,8976
15	-0,00532 $\pm 0,00532$	0,9003	0,02887 $\pm 0,02887$	0,9086
20	-0,00363 $\pm 0,00362$	0,8810	0,01375 $\pm 0,01375$	0,9158