

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

**Etude de la faisabilité du recyclage d'un nouveau matériau  
polymère à renfort végétal**

Kenza SADOUKI

Asma SAHARI

Sous la direction de : Mme Samira SAHI MCA (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (29/06/2022)

Composition du jury :

Président :	Mr R. BOUARAB	Professeur	ENP
Promotrice :	Mme S. SAHI	MCA	ENP
Examineur :	Mr A. SELATNIA	Professeur	ENP
Examinatrice :	Mme Y. TCHOULAK-DAHOUN	MAA	ENP

ENP 2022



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

**Etude de la faisabilité du recyclage d'un nouveau matériau  
polymère à renfort végétal**

Kenza SADOUKI

Asma SAHARI

Sous la direction de : Mme Samira SAHI MCA (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (29/06/2022)

Composition du jury :

Président :	Mr R. BOUARAB	Professeur	ENP
Promotrice :	Mme S. SAHI	MCA	ENP
Examineur :	Mr A. SELATNIA	Professeur	ENP
Examinatrice :	Mme Y. TCHOULAK-DAHOUN	MAA	ENP

ENP 2022

## Dédicaces

- ❖ A mon trésor, mes chères parents *Saïd* et *Radia*. Je vous remercie pour votre amour inconditionnel, votre patience avec moi, votre soutien, et tout ce que vous avez fait pour moi, aucun mot ne pourrait décrire l'amour que je porte pour vous.
- ❖ A mon seul et unique frère *Yacine* qui a été toujours à mes côtés durant toutes ces années.
- ❖ A mon grand-père *Mahieddin* que dieu lui accorde son vaste paradis, j'ai grandi et je suis devenue ingénieure d'état et non pas médecin comme tu m'avais dit.
- ❖ Tous les membres des deux familles *SADOUKI* et *SLIMANI*.
- ❖ A ma camarade *Asma* avec qui je partageais cette belle expérience. Je la remercie pour ses efforts.
- ❖ A mes amis, mes collègues de la spécialité et à toute personne qui m'aime.

*Kenza*

## Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverai jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A mes chers **parents** pour votre amour, votre générosité, votre compréhension et surtout votre soutien et vos prières tout au long de mes études, qui furent une lumière dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que je vous dois. D'ailleurs ce travail est le fruit de tous les sacrifices que vous avez déployés pour mon éducation et ma formation.

A toute ma famille, ma source de bonheur : mes chères sœurs *Lília* et *Líza*, mon ange, petit frère *Walíd*. Aucun langage ne saurait exprimer ma considération pour votre soutien et encouragements. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement et votre bonté exceptionnelle. Que Dieu le tout puissant vous garde et vous procure santé et bonheur.

A *Kenza*, ma camarade et partenaire durant les cinq années d'études pour sa patience, son soutien moral et physique ainsi que sa compréhension, ce projet de fin d'étude est plein de souvenir qu'on ne pourra jamais oublier, merci pour tous les moments de bêtises, de fou rires et de tous nos souvenirs.

A mes chères *Massylía*, *Lamía*, *Taoues* et *Kaouther*, je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs et des amies sur qui je peux compter. Merci pour votre amitié et pour les souvenirs de tous moments que nous avons passés ensemble ainsi que le meilleur gout que vous avez donné aux difficultés des études et aux nuits blanches.

Une dédicace spéciale à ma 2ème famille, mes chers camarades du Chemical Engineering Club (CEC) spécialement *Samy*, *Hanane* et *Amír* et du Club d'Activités Polyvalentes (CAP) qui ont su, chacun à sa manière, m'offrir l'aide et l'amour pour me combler et qui ont su donner un deuxième gout aux études au sein de l'école ainsi de m'avoir soutenu durant mes années d'études.

Aussi, je dédie ce travail à toutes les personnes à qui j'ai une place dans leurs cœurs, mes camarades de classe avec lesquels j'ai passé ces trois années de spécialité et je tiens finalement à me dire Bravo pour tous les efforts et les sacrifices et d'avoir continué jusqu'au bout.

*Asma*

## Remerciements

Avant tout nous remercions Dieu tout puissant qui nous a donné la patience et la force pour mener à terme ce modeste travail.

La présente étude a été réalisée au niveau des Société TRANSPOLYMERS et CABEL d'Alger et au niveau du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger et dirigée par Madame la Docteure **Samira SAHI**.

Nous exprimons nos gratitude et notre reconnaissance à notre directrice de mémoire, **Mme. Samira SAHI**, qui s'est investie pleinement dans ce travail et nous a apporté une aide précieuse par sa grande connaissance, sa disponibilité, sa patience, son encadrement et pour tous les efforts qu'elle n'a cessé de fournir tout au long de ces derniers mois.

Nous remercions aussi l'ingénieur de laboratoire du département de génie chimique **Mme. Radia BENOUGHLIS** ainsi que l'ingénieur de laboratoire du département de génie civil.

Nous remercions vivement **Mr. Mustapha BEGHDALI** chef du laboratoire chimie de l'entreprise TRANSPOLYMERS d'Alger pour son aide et collaboration pour bien préparer nos formulations, et aussi **Mr. Zakaria BOUDRAA** ingénieur de contrôle de qualité à TRANSPOLYMERS d'Alger pour son accueil, ses conseils et pour le partage de son expérience et ses compétences scientifiques avec nous. Nous tenons à remercier le personnel de laboratoire de l'unité de production des câbleries électriques d'Alger (CABEL) et plus particulièrement **Mr. Rachid BELHOUCINE**.

Nous voudrions adresser nos vifs remerciements aux membres du jury : Le professeur **R. BOUARAB**, madame **Y. TCHOULAK-DAHOUN** et le professeur **A. SELATNIA** de l'école nationale polytechnique qui ont accepté de juger ce travail et de porter un regard critique sur ce projet de mémoire de fin d'études.

Enfin nous adressons les plus sincères remerciements à nos deux familles **SADOUKI** et **SAHARI** qui nous ont été d'un grand support dans tous les moments difficiles et à toute personne qui nous a aidée de près ou de loin lors de ce travail.

## المخلص: دراسة إمكانية إعادة تدوير مادة بوليمر جديدة مع تقوية نباتية

تتطور المواد المركبة باستمرار نحو المنتجات الأقل تكلفة أو الأكثر كفاءة أو كليهما في نفس الوقت. بالإضافة إلى ذلك، من أجل حماية البيئة والصحة العامة، تميل المنتجات إلى دمج الطابع البيئي. الهدف من عملنا هو تطوير مادة مركبة جديدة مع مصفوفة بوليمر معززة بمادة حشو نباتية، لتوصيف ودراسة جدوى إعادة تدويرها. في هذا السياق، تم تحضير تركيبات مختلفة تعتمد على بولي كلوريد الفينيل ودقيق الذرة، متفاوتة معدل التحميل من 10 إلى 30٪، باستخدام تقنية الصقل والضغط الساخن. تمت دراسة تأثير إعادة التدوير على الخواص الفيزيائية والميكانيكية وتقدم المركبات المنتجة من خلال تقنيات تحليل مختلفة.

أظهرت النتائج أن إضافة دقيق الذرة يزيد الصلابة وامتصاص الماء ويقلل من الاستطالة والضغط، بعد إعادة التدوير أظهرت النتائج المختلفة تحسناً في الخواص الميكانيكية من حيث الصلابة والضغط والمرونة ولم تتأثر الكثافة وامتصاص الماء.

**الكلمات المفتاحية:** المواد المركبة، البولي فينيل كلورايد، دقيق الذرة، إعادة التدوير

### **Abstract: Study of the feasibility of recycling a new plant-based polymer material**

Composites are constantly evolving towards products that are either the least expensive, the most efficient or both. In addition, in a concern for environmental protection and public health, products tend to integrate an ecological character. The objective of our work is to develop a new composite material with a polymer matrix reinforced by a plant filler, to characterize and study the feasibility of its recycling. In this context, different formulations based on PVC and corn flour with varying filler content from 10 to 30% were prepared and recycled with the technique of calendaring and hot compression. The effect of recycling on the physico-mechanical properties and ageing of the composites produced was studied using various analytical techniques.

The results obtained showed that the addition of corn flour increased the stiffness and water adsorption and decreased the elongation and stress.

After recycling, the different results showed an improvement of the mechanical properties in terms of stiffness, stress and elasticity and that the density and water absorption were not affected.

**Keywords :** Composite materials, Polyvinyl chloride, Corn flour, recycling.

### **Résumé : Etude de la faisabilité du recyclage d'un nouveau matériau polymère à renfort végétal**

Les composites ne cessent d'évoluer vers des produits qui sont, soit les moins coûteux possible, soit les plus performant ou bien les deux à la fois. De plus, dans un souci de protection de l'environnement et de santé publique, les produits tendent à intégrer un caractère écologique. L'objectif de notre travail est d'élaborer un nouveau matériau composite à matrice polymère renforcé par une charge végétale, de caractériser et d'étudier la faisabilité de son recyclage. Dans ce contexte, différentes formulations à base de PVC et de farine de maïs en variant le taux de charge de 10 à 30 % ont été préparées et recyclées avec la technique du calandrage et de compression à chaud. L'effet du recyclage sur les propriétés physico-mécaniques et le vieillissement des composites élaborés a été étudié par différentes techniques d'analyse.

Les résultats obtenus ont montré que l'ajout de la farine de maïs a augmenté la rigidité et l'adsorption d'eau et a diminué l'allongement et la contrainte.

Après recyclage, les différents résultats ont montré une amélioration des propriétés mécaniques en termes de rigidité, de contrainte et d'élasticité et que la densité et l'absorption d'eau n'ont pas été affectées.

**Mots clés :** Matériaux composites, Polychlorure de vinyle, Farine de maïs, Recyclage.

## Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des symboles

Liste des abréviations

<b>Introduction générale.....</b>	<b>16</b>
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique.....</b>	<b>19</b>
I.1. Les matériaux composites.....	19
I.1.1. Définition .....	19
I.1.2. Constituants des matériaux composites.....	20
I.1.2.1. La matrice .....	20
I.1.2.2. Le renfort .....	22
I.1.3. Classification des composites.....	25
I.1.4. Les procédés d'élaboration des matériaux composites .....	26
I.1.4.1. La synthèse chimique.....	26
I.1.4.2. L'extrusion.....	26
I.1.4.3. Le calandrage .....	27
I.1.5. Avantages et inconvénients des composites.....	27
I.1.6. Application des composites à renfort végétal .....	28
I.2. Le polychlorure de vinyle (PVC).....	29
I.2.1. Définition .....	29
I.2.2. Synthèse du PVC.....	30
I.2.3. Propriétés du PVC .....	31
I.2.4. Les adjuvants.....	33
I.2.5. Domaines d'utilisation du PVC.....	34
I.2.6. Avantages et inconvénients du PVC .....	35
I.3. L'amidon.....	36
I.3.1. Définition .....	36
I.3.2. Composition chimique de l'amidon .....	36
I.3.3. Structure granulaire de l'amidon.....	38
I.4. Le vieillissement des polymères synthétiques .....	39
I.4.1. Définition .....	39
I.4.2. Types de vieillissement .....	40

I.4.2.1.	Vieillessement naturel .....	40
I.4.2.2.	Vieillessement artificiel .....	40
I.5.	Recyclage des matériaux composites.....	42
I.5.1.	Définition .....	42
I.5.2.	Système général de recyclage .....	42
I.5.3.	Techniques de recyclage des composites .....	43
I.5.3.1.	Recyclage des composites thermodurcissables.....	43
I.5.3.2.	Recyclage des composites thermoplastiques .....	44
I.5.4.	Recyclage des composites à base de PVC .....	45
	<b>Chapitre II : Matériaux utilisés et techniques expérimentales .....</b>	<b>47</b>
II.1.	Matériaux utilisés.....	47
II.1.1.	Polychlorure de vinyle (PVC) .....	47
II.1.2.	Additifs du PVC .....	47
II.1.3.	La farine de maïs (FM).....	49
II.2.	Techniques expérimentales .....	49
II.2.1.	Préparation des composites PVC/FM.....	50
II.2.1.1.	Préparation du compound .....	50
II.2.1.2.	Préparation du mélange PVC/FM.....	50
II.2.1.3.	Le calandrage .....	51
II.2.1.4.	Moulage par compression .....	52
II.2.2.	Recyclage des composites PVC/FM.....	53
II.3.	Techniques de caractérisation .....	55
II.3.1.	Caractérisation de la farine de maïs.....	55
II.3.1.1.	Détermination de la matière sèche et du taux d'humidité.....	56
II.3.1.2.	Détermination de la densité de la FM .....	56
II.3.1.3.	Détermination de la masse volumique apparente .....	56
II.3.1.4.	Détermination de la porosité de la farine de maïs.....	57
II.3.2.	Caractérisation des composites.....	57
II.3.2.1.	Tests mécaniques .....	58
II.3.2.2.	Tests physiques .....	59
II.3.2.3.	Test spectrale par IRTF.....	61
II.3.2.4.	Test de vieillissement thermique.....	62
	<b>Chapitre III : Résultats et discussion .....</b>	<b>64</b>

III.1. Résultats des tests de caractérisation .....	64
III.1.1. Caractérisation de la farine de maïs.....	64
III.1.1.1. Propriétés physico-chimiques .....	64
III.1.2. Caractérisation des composites.....	65
III.1.2.1. Propriétés physiques .....	65
III.1.2.2. Propriétés mécaniques .....	67
III.1.2.3. Vieillissement thermique .....	74
III.1.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	76
III.2. Etude technico-économique.....	79
III.2.1. Prix du PVC formulé .....	80
III.2.2. Prix des différentes formulations des composites PVC/FM.....	80
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>83</b>
<b>Perspectives.....</b>	<b>85</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>87</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Caractéristiques des résines thermoplastiques les plus utilisées .....	21
<b>Tableau I.2</b> : Caractéristiques des résines thermodurcissables les plus utilisées .....	22
<b>Tableau I.3</b> : Comparaison entre les thermoplastiques et les thermodurcissables .....	22
<b>Tableau I.4</b> : Avantages et inconvénients de l'utilisation des charges et des fibres végétales dans les matériaux composites .....	25
<b>Tableau I.5</b> : Exemples de quelques pièces automobiles en composite à renfort végétal .....	28
<b>Tableau I.6</b> : Les différentes propriétés mécaniques du PVC .....	32
<b>Tableau II.1</b> : Propriétés du PVC.....	47
<b>Tableau II.2</b> : Propriétés physico-chimiques du plastifiant (DOP) .....	48
<b>Tableau II.3</b> : Caractéristiques physiques du stabilisant thermique Ca/Zn .....	48
<b>Tableau II.4</b> : Caractéristiques physiques du lubrifiant .....	48
<b>Tableau II.5</b> : Composition massique du PVC compound .....	50
<b>Tableau II.6</b> : Composition massique des différentes formulations des composites .....	51
<b>Tableau III.1</b> : Caractéristiques physico-chimiques de la farine de maïs.....	63
<b>Tableau III.2</b> : Le prix du PVC, des additifs du PVC et du PVC compound .....	79
<b>Tableau III.3</b> : Le coût des différentes formulations .....	79

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Schéma d'un matériau composite .....	20
<b>Figure I.2</b> : Les structures géométriques des composites selon la forme du renfort : (a) composite à fibres longues, (b) composite à fibres courtes, (c) composite à particules .....	24
<b>Figure I.3</b> : Quelques domaines d'utilisation des matériaux composites à renfort végétal .....	29
<b>Figure I.4</b> : Formule générale du PVC .....	30
<b>Figure I.5</b> : Polymérisation du chlorure de vinyle .....	31
<b>Figure I.6</b> : Micrographies MEB de granules d'amidon provenant de différentes sources botaniques : (a) riz, (b) blé, (c) pomme de terre et (d) maïs .....	36
<b>Figure I.7</b> : Structure de l'amylose .....	37
<b>Figure I.8</b> : Structure de l'amylopectine .....	37
<b>Figure I.9</b> : Structure cristalline du granule d'amidon .....	38
<b>Figure I.10</b> : Représentation de la maille cristalline d'amidon : (a) de type A et (b) de type B .....	39
<b>Figure I.11</b> : Processus du vieillissement thermique du PVC .....	42
<b>Figure I.12</b> : Schéma du principe de la chaîne de recyclage des déchets composites .....	43
<b>Figure I.13</b> : Schéma du procédé utilisé pour le recyclage mécanique des matériaux composites à matrice thermoplastique .....	45
<b>Figure II.1</b> : Structure chimique du plastifiant DOP .....	48
<b>Figure II.2</b> : La farine de maïs utilisée .....	49
<b>Figure II.3</b> : Mélangeur à cylindre (DRY BLEND) .....	50
<b>Figure II.4</b> : Préparation des mélanges .....	50
<b>Figure II.5</b> : Etapes du calandrage .....	51
<b>Figure II.6</b> : Les différentes plaques préparées par le procédé de calandrage .....	52
<b>Figure II.7</b> : La presse de table FONTJNE .....	52
<b>Figure II.8</b> : Etapes du recyclage par calandrage .....	53
<b>Figure II.9</b> : Les différentes plaques recyclées par le procédé de calandrage .....	53
<b>Figure II.10</b> : (a) Emporte-pièce, (b) Forme de l'outil.....	54
<b>Figure II.11</b> : Les éprouvettes des différentes formulations .....	54
<b>Figure II.12</b> : Détermination de la porosité de la farine de maïs .....	56
<b>Figure II.13</b> : Dynamomètre de type MTS .....	57
<b>Figure II.14</b> : Duromètre shore D .....	58

<b>Figure II.15</b> : Test d'absorption d'eau du PVC et des composites (a) non recyclés, (b) recyclés	59
<b>Figure II.16</b> : Densimètre de type DSM	59
<b>Figure II.17</b> : Spectroscopie IRTF-ATR	60
<b>Figure II.18</b> : Les échantillons soumis au test de vieillissement pour les différents taux de charge	61
<b>Figure II.19</b> : Etuve utilisée dans le test de vieillissement thermique	61
<b>Figure III.1</b> : Densité du PVC et des composites PVC/FM recyclés et non recyclés en fonction du taux de charge	64
<b>Figure III.2</b> : Taux d'absorption d'eau du PVC et des composites PVC/FM pour des taux de charge 10, 20 et 30% en fonction du temps	65
<b>Figure III.3</b> : Taux d'absorption d'eau du PVC et des composites PVC/FM recyclés et non recyclés pour des taux de charge 10, 20 et 30% en fonction du temps	66
<b>Figure III.4</b> : Dureté du PVC et des composites PVC/FM recyclés et non recyclés en fonction du taux de charge	67
<b>Figure III.5</b> : Contrainte à la rupture du PVC et des composites PVC/FM en fonction du taux de charge	68
<b>Figure III.6</b> : Contrainte à la rupture du PVC et des composites PVC/FM recyclés et non recyclés en fonction du taux de charge	69
<b>Figure III.7</b> : Allongement à la rupture du PVC et des composites PVC/FM en fonction du taux de charge	70
<b>Figure III.8</b> : Allongement à la rupture du PVC et des composites PVC/FM recyclés et non recyclés en fonction du taux de charge	71
<b>Figure III.9</b> : Module de Young du PVC et des composites PVC/FM en fonction du taux de charge	72
<b>Figure III.10</b> : Module de Young du PVC et des composites PVC/FM recyclés et non recyclés en fonction du taux de charge	73
<b>Figure III.11</b> : Test du vieillissement du PVC et des composites PVC/FM	74
<b>Figure III.12</b> : Test du vieillissement du PVC et des composites PVC/FM recyclés	74
<b>Figure III.13</b> : Spectres IRTF de la farine de maïs	75
<b>Figure III.14</b> : Spectres IRTF du : (a) PVC non recyclé, (b) PVC recyclé	76
<b>Figure III.15</b> : Spectres IRTF du composite PVC/FM à 20% de charge : (a) composite non recyclé, (b) composite recyclé	77

**Figure III.16 :** Spectres IRTF du composite PVC/FM à 30% de charge : (a) composite non recyclé, (b) composite recyclé ..... 78

**Figure III.17 :** Coût des différentes formulations ..... 80

## Liste des symboles

$d_{\text{eau}}$  : Densité du liquide utilisé (l'eau) (Sans unité)

$d_{\text{éch}}$  : Densité de l'échantillon (Sans unité)

$E$  : Module de Young (GPa)

$F_0$  : Composite avec 0% de charge.

$F_{10}$  : Composite avec 10% de charge.

$F_{20}$  : Composite avec 20% de charge.

$F_{30}$  : Composite avec 30% de charge.

$m$  : Masse des échantillons après un temps  $t$  (g).

$m_0$  : Masse initiale des échantillons (g).

$m_1$  : Masse du pycnomètre plein de liquide (l'eau) (g).

$m_2$  : Masse de l'échantillon seul (g).

$m_3$  : Masse du pycnomètre plein de liquide avec l'échantillon immergé (g).

$P_0$  : Poids de la prise d'essai (g).

$P_1$  : Poids du creuset vide (g).

$P_2$  : Poids du creuset avec le résidu (g).

$Q_t$  : Quantité (Kg).

$\Delta m$  : Pourcentage de la masse d'eau absorbée (%).

$t$  : Temps (Jours).

$T_f$  : Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ ).

$T_g$  : Température de transition vitreuse ( $^{\circ}\text{C}$ ).

$T_{\text{max}}$  : Température maximale d'utilisation ( $^{\circ}\text{C}$ ).

$\sigma_t$  : Résistance à la traction (MPa).

$\rho_{\text{app}}$  : Masse volumique apparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

$\xi$  : Porosité.

## Liste des abréviations

ASTM : American Standards for Testing Materials (Normes Américaines pour Tester les Matériaux).

CMC : Composites à matrice céramique.

CMM : Composites à matrice métallique.

CMO : Composite à matrice organique.

CTP : Composite thermoplastique.

CVM : Chlorure de vinyle monomère.

DEHP : Diéthylhexylphtalate.

DIDP : Di Isodecyl Phtalate.

DIN : Deutsches Institut für Normung (Institut Allemand de Normalisation).

DINP : Di Isononyl Phtalate.

DOP : Dioctylphtalate.

DP : Degré de polymérisation.

FM : Farine de maïs.

HCl : Hydrochloric Acid (Acide Chlorhydrique).

HDPE : High Density Polyethylene (Polyéthylène Haute Densité).

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

MS : Matière sèche.

NET : Norme Européenne de Télécommunication.

NF : Norme française.

PEBD : Polyéthylène basse densité.

PETA : Polyéthylène téréphtalate.

PLA : Polylactic acid (L'acide polylactique).

PMMA : polyméthylméthacrylate.

PP : Polypropylène.

PS : Polystyrène.

PVC : Polychlorure de vinyle.

SFRTC: Short fiber recycled thermoplastic composite.(Composite thermoplastique recyclé à fibre courte).

Th : Taux d'humidité.

TPC : Thermo Plastic composites (composites thermoplastiques).

UV : Ultra-violet.

# **Introduction générale**

### Introduction générale

Le XIXe et les XXe siècles marquent l'apparition des matières plastiques. Ces matériaux résultent des progrès de la pétrochimie et suscitent un engouement particulièrement important au lendemain de la seconde guerre mondiale. Dès lors, les propriétés diverses, la facilité de mise en œuvre et les coûts avantageux que présentent ces matériaux encouragent leur application dans tous les domaines de production industrielle. Toutefois, cette exploitation massive n'est pas dépourvue de conséquences, le principal inconvénient des matériaux polymères réside dans le fait qu'ils ne sont pas biodégradables et posent ainsi le problème de la gestion de leurs déchets industriels ou de consommation [1]. En effet, la production mondiale de déchets plastiques a plus que doublé entre 2000 et 2019 pour s'établir à 353 millions de tonnes, près de deux tiers proviennent des produits plastiques dont la durée de vie est inférieure à 5 ans : emballage 40%, bien de consommation 12%, vêtements et textiles 11% [2]. Malgré le développement considérable des filières de gestion des déchets plastiques, leur traitement et leur élimination posent encore de nombreux problèmes [3].

La prise de conscience de la crise écologique, sociale et économique, tant au niveau national qu'international et le désir de diminuer la dépendance au pétrole et aux dérivés pétrochimiques ont incité les chercheurs à développer de nouveaux matériaux et ce par l'incorporation des charges végétales dans des matrices polymères thermoplastiques et thermodurcissables. Ces matériaux portent le nom de composite à matrice organique (CMO) [4].

Au cours de ces dernières années, l'industrie mondiale de la transformation des matériaux composites a bénéficié d'une croissance rapide et régulière, soutenue en particulier par la diversité des applications. Ainsi la proportion de composites thermoplastiques est en constante augmentation par rapport aux composites thermodurcissables. En effet, l'utilisation de matrices thermoplastiques permet de profiter de propriétés intrinsèques très intéressantes comme la possibilité de stockage à température ambiante des constituants de base par exemple, mais surtout leur possibilité d'être recyclés par apport simple de chaleur [5]. Aujourd'hui, les industries de plasturgie disposent de plusieurs moyens de valorisation des déchets de la matière plastique. En dehors de l'incinération, la valorisation des déchets plastiques repose sur deux voies distinctes : le recyclage mécanique et le recyclage chimique [1]. Le recyclage des polymères usés a été significativement amélioré ces dernières années afin de réduire leur volume dans les décharges [3].

Parmi les matières plastiques les plus utilisées pour la préparation des composites à matrice organique (CMO), le polychlorure de vinyle (PVC). Ce matériau particulièrement polyvalent est très présent dans la plupart des secteurs industriels. Ainsi il occupe la troisième position comme matière plastique la plus utilisée dans le monde avec une production mondiale de 60,4 millions de t/an en 2020 [6,7].

L'Algérie a importé des matières plastiques pour une facture dépassant de loin les 2 milliards de dollars en 2016 [8], de ce fait l'introduction d'une charge végétale à faible valeur marchande dans la matière plastique demeure une bonne alternative et pourrait en réduire le coût [9]. L'un des additifs biodégradables le plus utilisé comme charge avec les polymères synthétiques est l'amidon de maïs. Mais son obtention nécessite le passage par plusieurs étapes d'amidonnerie consommant beaucoup d'énergie et d'eau donnant naissance à une matière première plus chère (300-500 euros/tonne) par rapport à la farine de maïs (105 euros/tonne) peu ou pas transformée. Pour cela, dans notre étude, on a choisi de développer un nouveau matériau composite à base de PVC en utilisant la farine de maïs brute comme charge au lieu de l'amidon de maïs et d'étudier la faisabilité de son recyclage [3].

Pour mener à bien cette étude, ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre, est consacré aux généralités sur les matériaux composites, les matériaux utilisés pour la préparation des composites étudiés et leurs propriétés et les différents procédés de recyclage des composites à matrice polymère.
- Le deuxième chapitre, décrit les différents matériaux, la préparation et le recyclage des composites étudiés et les méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées dans cette étude.
- Le dernier chapitre se compose de deux parties :
  - La première est dédiée à la caractérisation de la farine de maïs utilisée comme charge dans la matrice PVC ainsi qu'à l'étude des propriétés physico-mécaniques et du vieillissement thermique des composites PVC/FM avant et après recyclage.
  - La deuxième partie rassemble une étude du prix des formulations des composites élaborés par rapport au PVC non chargé.

# **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

Les matériaux composites sont souvent présentés comme des matériaux d'avenir en raison du potentiel d'innovation qu'ils véhiculent. Au cours de ces dernières années, l'industrie mondiale de la transformation des matériaux composites a bénéficié d'une croissance rapide, soutenue en particulier par la diversité des applications (l'emballage, le cosmétique, le biomédical, la pharmacie, l'automobile, bâtiment, électricité, équipements industriels, ...) [10].

Cependant pour faire valoir ces atouts et atteindre ses objectifs, l'industrie des matériaux composites doit mieux intégrer dans sa stratégie de croissance la composante environnementale du développement durable. Les évolutions réglementaires en termes de recyclage et d'hygiène et sécurité constituent également des enjeux forts que cette industrie doit relever pour maintenir sa croissance [11].

Dans ce chapitre, nous présentons une revue bibliographique divisée en cinq parties, la première est consacrée à la description des matériaux composites, leurs constituants et l'intérêt de leur utilisation. La seconde partie présente l'usage et les propriétés du (PVC) étant la matrice polymère utilisée pour l'élaboration du composite étudié dans notre travail, alors que la troisième partie traite les caractéristiques de l'amidon qui est le constituant majeur du renfort employé pour la préparation des composites. Enfin les deux dernières parties sont dédiées à l'étude des différents types de vieillissement et procédés de recyclage des composites à matrice organique.

### I.1. Les matériaux composites

#### I.1.1. Définition

Un matériau composite peut être défini comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux de natures différentes selon une organisation géométrique particulière, l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs [3]. Les composites ainsi obtenus sont très hétérogènes et anisotropes et le plus souvent constitués d'une matrice dans laquelle est dispersé de façon contrôlée ou non des renforts figure I.1).

La nature de la matrice et du renfort, sa forme et sa proportion, la qualité de l'interface et le procédé de production utilisé sont autant de paramètres qui peuvent influencer les propriétés du matériau composite souhaité [12-14].

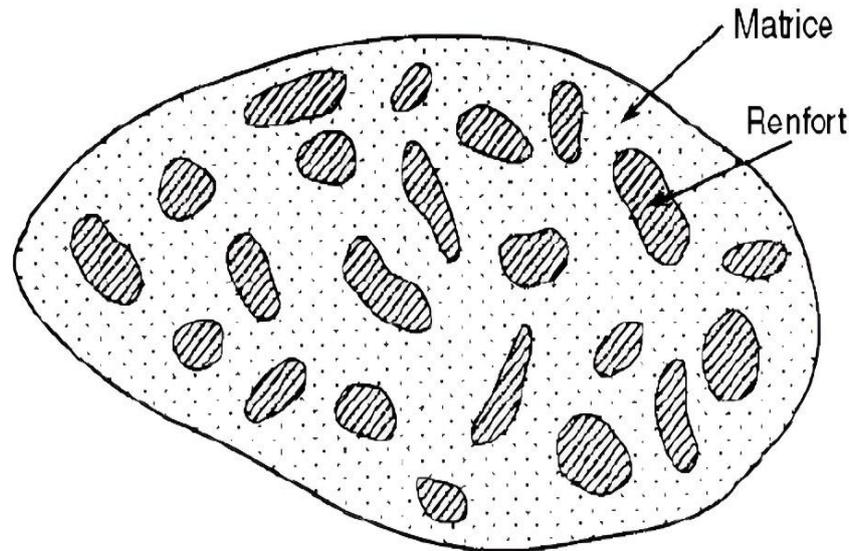


Figure I.1 : Schéma d'un matériau composite [15].

## I.1.2. Constituants des matériaux composites

### I.1.2.1. La matrice

La matrice assure la cohésion et l'orientation du renfort. Elle permet également de lui transmettre les sollicitations auxquelles est soumis le composite et donner la forme désirée au produit. Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice [3].

#### ➤ Les matrices céramiques

Ces matrices sont particulièrement intéressantes en raison de leur caractère réfractaire. Les matrices céramiques (CMC) sont résistantes à la température, plus légères que de nombreux métaux et chimiquement très stables. Cependant, elles sont très fragiles et, pour les rendre moins cassantes, il est intéressant de les intégrer à des structures composites. Ainsi pour diminuer un peu plus les risques de rupture du matériau, les matrices céramiques sont habituellement constituées en multicouches, on les trouve essentiellement dans les secteurs de l'industrie spatiale et de l'aéronautique militaire [16].

#### ➤ Les matrices métalliques

Les composites à matrice métallique (CMM) sont généralement constitués d'une matrice à base d'un métal léger (aluminium, magnésium, titane, etc.). Elles présentent plusieurs avantages, comme une bonne ductilité, une bonne résistance à certains solvants, une meilleure tenue en température que les résines, une meilleure usinabilité. À l'inverse, elles sont plus

difficiles à mettre en œuvre, leur densité est plus élevée, ainsi des problèmes peuvent apparaître aux interfaces fibres-matrices du fait de leur grande réactivité chimique [17].

➤ **Les matrices organiques (matrices polymères)**

Les composites à matrice organique (CMO) se sont les plus répandus. La matrice polymère permet de répartir les efforts et de transférer les contraintes mécaniques au renfort et joue sur sa plasticité pour éviter la propagation des fissures. La matrice idéale doit adhérer suffisamment au renfort pour que le transfert des contraintes mécaniques soit optimal. Elle doit être ductile et la moins onéreuse possible. Ces exigences sont souvent difficilement conciliables. En conséquence, le choix de la matrice dépend surtout de l'utilisation à laquelle on destine le matériau composite [18].

Dans la famille des matrices polymères, on distingue deux types de matériaux : les thermoplastiques et les thermodurcissables.

- **Les thermoplastiques :** Les polymères ou les résines thermoplastiques sont des composés, dérivés d'éléments constitutifs organiques se formant naturellement. Ce sont des matières « transformables à l'état fondu », ce qui signifie qu'on peut leur donner des formes utilisables lorsqu'elles sont en phase liquide (fondues ou visqueuses). Dans la plupart des procédés de fabrication, les thermoplastiques sont chauffés, puis formés par moulage par injection, extrusion ou thermoformage, avant d'être refroidis afin que le produit fini conserve sa forme. Les principales familles des thermoplastiques sont les polyoléfines (les polyéthylènes, les polypropylènes), les plastiques à base de polychlorure de vinyle, les acryliques et les polystyrènes [19].

Le tableau I.1, regroupe certaines caractéristiques des résines thermoplastiques les plus utilisées.

**Tableau I.1 :** Caractéristiques des résines thermoplastiques les plus utilisées [20].

Polymère	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	Densité	σ <sub>t</sub> (MPa)	E (GPa)
PP	5	165	0.92	30	1.2
PLA	50-60	150	-	40-60	3-4
HDPE	100	134	0.95	28	1.1
PVC	75-105	160-220	1.39	58	2.9
PS	0-100	-	1.05	55	3.2
PETA	70	255-265	1.30	47	2.6

- **Les thermodurcissables** : Une matière thermodurcissable est un polymère qui durcit sous l'action de la chaleur. Les molécules le constituant (monomères) se lient les unes aux autres pour le rendre plus rigide en formant un réseau tridimensionnel dans le moule. Une matière thermodurcissable ne peut donc être mise en œuvre qu'une seule fois. C'est-à-dire que la matière liquide ou visqueuse va devenir définitivement solide : c'est la réticulation. Lorsque la matière est solide, on dit qu'elle est réticulée [19].

Le tableau I.2, résume les caractéristiques des résines thermodurcissables les plus utilisées.

**Tableau I.2** : Caractéristiques des résines thermodurcissables les plus utilisées [20].

Résine	T <sub>max</sub> (°C)	Densité	σ <sub>t</sub> (MPa)	E (GPa)
Epoxyde	90-200	1.2	130	4.5
Uréthane	100	1.1	30	0.7-7
Polyester insaturé	60-200	1.2	80	4
Urée Formaldéhyde	140	1.2-1.5	40-80	6-10
Phénol Formaldéhyde	80-300	1.1-1.3	35-60	3-4

Le tableau I.3, résume la différence entre les matrices thermodurcissables et thermoplastiques.

**Tableau I.3** : Comparaison entre les thermoplastiques et les thermodurcissables [12].

Matrice	Thermodurcissables	Thermoplastiques
Etat de base	Liquide visqueux à polymériser	Solide prêt à l'emploi
Stockage	Réduit	Illimité
Mouillabilité des renforts	Aisée	Difficile
Moulage	Chauffage continu	Chauffage + refroidissement
Tenue au choc	Limitée	Assez bonne
Tenue thermique	Meilleur	Réduite
Chutes et déchets	Perdus ou utilisés en charge	Recyclables

### I.1.2.2. Le renfort

On désigne sous le nom général de renfort toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient du matériau transformé [12].

### I.1.2.2.1. Les différents types de renfort

Pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé en fonction des modifications recherchées pour l'objet fini. Mais, d'une manière générale, les substances utilisables comme charges des matières plastiques devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences [12] :

- Compatibilité avec la résine de base,
- Mouillabilité,
- Uniformité de qualité et de granulométrie,
- Faible action abrasive,
- Bas prix de revient.

Les renforts peuvent être décomposés et classés aussi suivant leur géométrie en deux grands types :

➤ **Les fibres** : On peut dire que le matériau composite est un matériau composé de fibres si le renfort se trouve sous forme de fibres, c'est-à-dire qu'il possède une direction privilégiée. L'arrangement des fibres, leur orientation définissent les propriétés souhaitées et peuvent rendre le matériau fortement anisotrope ou fortement isotrope dans un plan. Les fibres utilisées se présentent soit sous forme de fibres continues (fibres longues), soit sous forme de fibres discontinues (fibres courtes) [21].

➤ **Les charges, ou particules** : le renfort est considéré comme une particule si toutes ses dimensions sont approximativement égales et petites devant les autres dimensions du matériau. Les particules dures sont dispersées aléatoirement dans la matrice moins rigide. Selon la nature de la charge, on distingue trois grandes familles qui peuvent être classées comme suit :

- **Les charges minérales** telles que le carbonate de calcium, le sulfate de calcium, qui sont souvent utilisées comme additif permettant de diminuer le coût de revient du matériau. Elles permettent aussi de modifier certaines propriétés mécaniques.

- **Les charges métalliques** qui permettent de conférer au matériau des propriétés électriques ou d'améliorer leur comportement thermique.

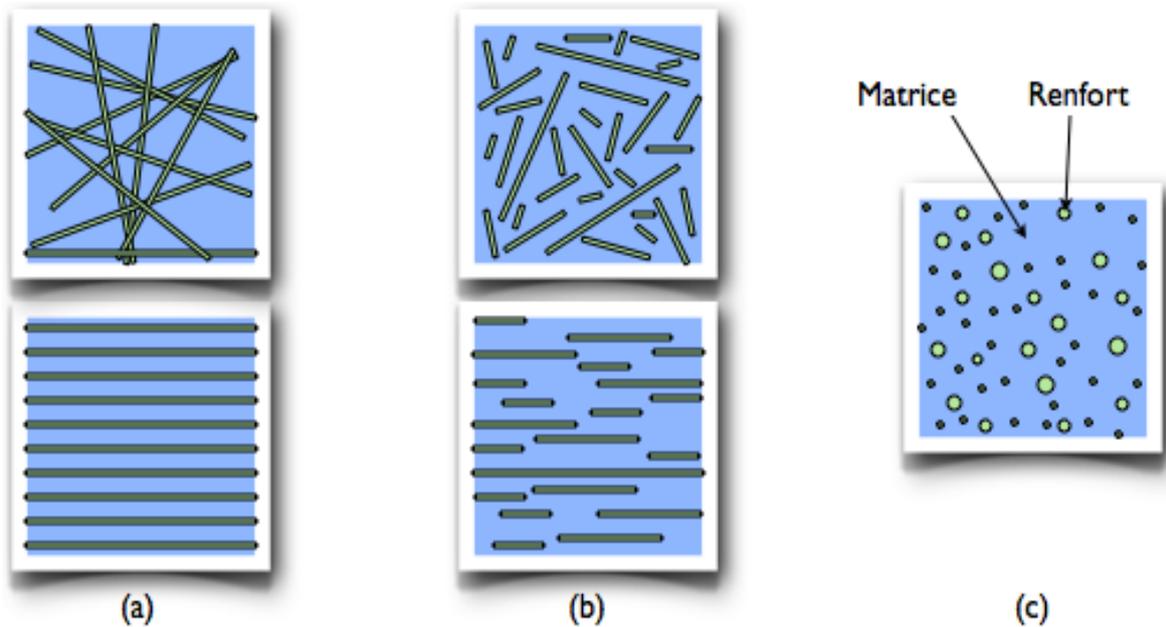
- **Les charges organiques** (souvent des polymères) sont, la plupart du temps, utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques et faciliter la mise en œuvre du matériau.

Ainsi selon leur action ces charges particulières se divisent en deux sous-familles [21] :

- **Les charges renforçantes** qui ont une action bénéfique sur les propriétés de la matrice comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, la diminution du retrait, etc.

- **Les charges inertes** qui n'ont pas d'effet sur les propriétés mais qui permettent de diminuer le prix de revient du mélange.

La figure I.2, montre les structures géométriques des composites selon la forme du renfort.



**Figure I.2 :** Les structures géométriques des composites selon la forme du renfort : (a) : composite à fibres longues, (b) : composite à fibres courtes, (c) : composite à particules [21].

Pour des applications structurelles, c'est-à-dire des pièces doivent résister à des efforts importants, on utilise généralement des fibres longues, dont on adapte l'orientation aux sollicitations subies par la pièce, et les composites ainsi conçus ont généralement des comportements anisotropes. En revanche, pour des applications non structurelles, on utilise généralement des fibres courtes ou des particules, dont le coût de mise en œuvre est moins élevé [22].

#### **I.1.2.2.2. Avantages et inconvénients de l'utilisation des charges et des fibres végétales dans les matériaux composites**

Le tableau I.4, donne quelques avantages et inconvénients de l'utilisation des charges et des fibres végétales dans les matériaux composites.

**Tableau I.4 :** Avantages et inconvénients de l'utilisation des charges et des fibres végétales dans les matériaux composites [23].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Faible densité.</li> <li>- Faible coût.</li> <li>- Disponibilité.</li> <li>- Biodégradabilité.</li> <li>- Propriétés mécaniques élevés (résistance et rigidité).</li> <li>- Pas d'irritation lors de la manipulation</li> <li>- Séparation plus facile.</li> <li>- Non abrasive vis-à-vis du matériel de transformation.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A cause de leur caractère hydrophile et polaire, elles sont incompatibles avec les polymères apolaires.</li> <li>- Leur température de dégradation (200°C) rend ça transformation difficile.</li> <li>- Absorption de l'eau.</li> <li>- Qualité variable (la provenance, la date de récolte...).</li> <li>- Nécessité de traitement à certains risques (moisissures par exemple).</li> <li>- Mauvaise tenue en vieillissement (blanchiment, odeurs...)</li> </ul>

### I.1.3. Classification des composites

Selon leur taux d'utilisation, les composites sont classés en deux grandes catégories : les composites à grande diffusion et les composites hautes performances [24].

- **Les composites à grande diffusion**

Ils occupent une portion de 95 % des composites utilisés. Ce sont en général des plastiques renforcés, le taux de renfort est de 30 %. Dans 90 % des cas, l'anisotropie n'est pas maîtrisée car les renforts sont des fibres courtes. Les principaux constituants de bases sont les résines polyesters avec des fibres de verre. Dans ce cas, le renfort et la matrice sont à des coûts voisins [24].

- **Les composites hautes performances**

Ils sont principalement utilisés dans l'aéronautique et sont d'un coût élevé. Les renforts sont plutôt des fibres longues. Le taux de renfort est supérieur à 50%, et ce sont les renforts qui influent sur le coût. Les propriétés mécaniques (résistance mécanique et rigidité) sont largement supérieures à celles des métaux, contrairement aux composites à grande diffusion [24].

#### **I.1.4. Les procédés d'élaboration des matériaux composites**

Il existe de nombreuses techniques d'élaboration des matériaux composites parmi ces procédés on cite : la synthèse chimique, l'extrusion et le calandrage.

##### **I.1.4.1. La synthèse chimique**

Elle consiste à dissoudre la matrice dans un solvant puis à introduire la charge afin de l'activer grâce à un agent, souvent oxydant. L'ensemble subit ensuite une précipitation puis il sera filtré et séché, ainsi cette méthode a été retenue pour la synthèse des matériaux composites possédant des propriétés électriques [25]. L'inconvénient majeur de ce type de procédé est la nécessité que les constituants possèdent des propriétés chimiques proches, et en particulier, qu'ils soient solubles dans le même solvant. De plus, ce genre de réaction s'effectue souvent en milieu agité et les conditions d'agitation sont parfois difficiles à contrôler dans le cas d'un milieu évolutif. Cela peut alors générer une homogénéité des propriétés d'usage du matériau composite [26].

##### **I.1.4.2. L'extrusion**

L'extrusion est un procédé de fabrication et de transformation de matières à l'état granulaire ou poudre en un profilé. Lors de l'extrusion, les fibres sont incorporées au thermoplastique fondu à l'aide d'un système de vis. À la sortie de l'extrudeuse, le mélange est extrudé sous forme d'un profilé ou d'un film. Le système se divise habituellement en trois zones : l'alimentation, la compression et le pompage. La zone d'alimentation permet la plastification du polymère. Ensuite, le matériau va être comprimé dans la deuxième zone. Cette étape assure un dégazage adéquat du fondu. Enfin, le polymère est homogénéisé dans la zone de pompage. La sortie de l'extrudeuse (filière) donnera la forme finale à l'extrudé [27].

On parle d'extrusion monovis lorsqu'il existe une vis unique, tournant au sein d'un fourreau cylindrique et d'extrusion bivis lorsque l'on a affaire à deux vis, généralement parallèles, tournant à l'intérieur d'un fourreau dont la section a la forme d'un huit [28].

Cette méthode nécessite une compatibilité thermique entre les produits. En particulier, lorsque plusieurs polymères sont utilisés, il ne faut pas que l'un d'eux soit thermiquement dégradé tandis que les autres ne sont pas fondus. En outre, les contraintes de cisaillement doivent être choisies pour disperser parfaitement le renfort dans la matrice et éviter les points de concentration de charge résultant de l'agglomération de celle-ci [29].

### **I.1.4.3. Le calandrage**

Le calandrage est un procédé de fabrication de feuilles ( $> 100 \mu\text{m}$ ) ou de films ( $< 100 \mu\text{m}$ ) en polymères par écrasement de la masse plastique fondue entre plusieurs cylindres chauffés et entraînés mécaniquement. Cette technologie est très ancienne et elle s'est développée conjointement avec le PVC à partir des années 1940. Aujourd'hui encore le PVC reste le polymère le plus transformé par calandrage bien que d'autres polymères puissent être calandrés [30]. Les opérations successives ont pour but de mélanger le polymère à un certain nombre d'additifs (stabilisants, lubrifiants, charge, etc.), de gélifier progressivement le mélange obtenu en dissipant de l'énergie par cisaillement sans atteindre la température de dégradation, puis de forcer le polymère entre les cylindres successifs d'une calandre (entre 3 et 5 cylindres selon les cas). La feuille obtenue est étirée puis refroidie avant d'être enroulée [31].

### **I.1.5. Avantages et inconvénients des composites**

Les composites sont préférés à d'autres matériaux parce qu'ils offrent des atouts liés à [22] :

- Leur légèreté (faible densité),
- Longue durée de vie,
- L'adaptabilité,
- Absence de corrosion,
- Tenue aux agents chimiques (Acide, Base).
- Résiste au feu,
- Résistance élevée à la fatigue (chocs),
- Gain de masse (la réduction du poids),
- La possibilité de fabriquer des grandes ainsi que des petites pièces sous différentes formes (formes complexes),
- Peut être utilisé dans un large éventail d'applications,

Cependant certains inconvénients freinent leur diffusion :

- Les coûts des matières premières et des procédés de fabrication,
- Sensibilité aux agents atmosphériques (rayons UV, humidité, température...),
- Matériaux très sensibles à la chaleur.

### I.1.6. Application des composites à renfort végétal

- **En automobile**

L'utilisation des fibres et des charges naturelles dans les matériaux composites est de plus en plus courante, notamment, chez l'équipementier automobile.

Le tableau suivant regroupe quelques pièces automobiles fabriquées à partir des composites à renfort végétal.

**Tableau I.5 :** Exemples de quelques pièces automobiles en composite à renfort végétal [32].

Constructeur auto/modèle	Pièces	Fibre végétale utilisée
Fibre végétale utilisée	Garniture, coussins de sièges	Jute, Coco
Mercedes Benz (Classe E)	Panneaux intérieurs de portes	Sisal/lin
Mercedes Benz (Classe C)	Panneaux de lunette arrière	Sisal, Coton
Mercedes Benz (Classe S)	Panneaux intérieurs de portes	Chanvre
Chevrolet Impala	Garniture de panneaux	Lin
Daimler Chrysler (MB Travego Coach)	Couverture du moteur et de la transmission	Sisal, Lin, Coco, Chanvre, Coton
General Motors (Opel Astra/Vectra)	Panneaux intérieurs de portes, dossier de sièges	Chanvre, Kénafe, Lin
Toyota	Tablette de coffre	Kénafe

- **En construction**

Les composites à charges naturelles servent de profilés de portes et de fenêtres, planchés, clôtures, bardages, panneaux décoratifs etc. Les fibres végétales sont utilisées aussi comme renfort de matériaux d'infrastructure, notamment d'isolation phoniques, trottoirs, digues de produits en ciment. Aux États-Unis, les composites thermoplastiques / bois ont récemment connu une croissance importante. Ainsi on prévoit que la demande des composites à fibres végétales se développera de 60% par an pour des produits de construction civile (bâtiment) [32].

- **Autres applications**

La diversité de propriétés des matériaux à renfort végétal promet une large gamme d'applications dans différents secteurs tels que : l'emballage (palettes, boîtes, ...), le flaconnage, l'ameublement, la décoration, équipements de jeux publics, et d'autres secteurs de niches [32].

La figure 1.3, montre quelques domaines d'utilisation des matériaux composites à renfort végétal [33].



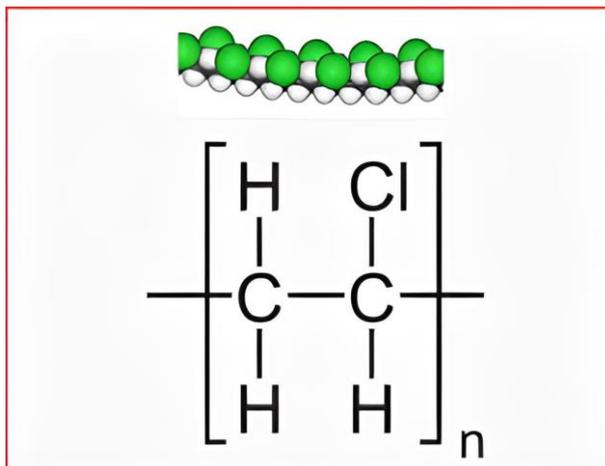
**Figure I.3 :** Quelques domaines d'utilisation des matériaux composites à renfort végétal [33].

## I.2. Le polychlorure de vinyle (PVC)

### I.2.1. Définition

Le polychlorure de vinyle (polyvinyl chloride) (PVC) est un polymère synthétisé pour la première fois par le physicien Français REGNAULT Victor en 1835 [34]. En 1914, l'inventeur allemand Friedrich Klatte dépose le premier brevet de fabrication, et la production industrielle débuta en 1935 chez BASF. Le PVC est la troisième matière plastique la plus utilisée dans le monde après le polyéthylène et le polypropylène [35]. Il est sous forme d'une poudre blanche thermoplastique, inodore, et inflammable composée de carbone, d'hydrogène et du chlore. Le carbone et l'hydrogène dérivent du pétrole (43%), tandis que le chlore provient du sel (57%) [36].

La figure I.4, montre la formule générale du PVC.



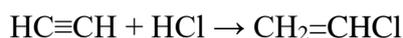
**Figure I.4** : Formule générale du PVC [37].

### I.2.2. Synthèse du PVC

Le monomère employé lors de la réaction de polymérisation est le chlorure de vinyle, gaz incolore, liquide à  $-14^{\circ}\text{C}$  sous 4 bar [38]. Historiquement, le monomère de chlorure de vinyle est produit par réaction entre l'éthylène et du chlore gazeux mais, de nos jours, on peut faire réagir de l'acétylène avec de chlorure d'hydrogène en présence d'oxygène. Le produit intermédiaire de cette réaction, qui est le dichloro-éthane, se transforme en chlorure de vinyle sous l'effet de la chaleur [39].

Les étapes de ce procédé peuvent être résumées comme suit :

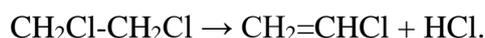
- Addition du chlorure d'hydrogène sur l'acétylène (Addition électrophile) :



- Chloration de l'éthylène en 1,2- dichloro-éthane (Addition électrophile) :



Puis pyrolyse de ce dernier :



Les principaux procédés de polymérisation de ce monomère comprennent la polymérisation en suspension, en émulsion et en masse [40].

- **La polymérisation en suspension**

Elle est utilisée dans 80% des cas, le monomère de chlorure de vinyle est dispersé en fines gouttelettes dans l'eau puis la réaction est activée par des amorceurs solubles dans le monomère

(peroxydes de diacétyle, peroxydicarbonates, peroxyesters d'alkyle). Le PVC est séparé du milieu par centrifugation et décantation puis séché. La morphologie des particules finales peut être contrôlée (porosité, densité et taille (100-180  $\mu\text{m}$ )) [38].

- **La polymérisation en émulsion**

Elle est également utilisée mais uniquement dans 12% des cas, le monomère est alors maintenu en émulsion stable dans l'eau avec des émulsifiants. La polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans l'eau. Des fines particules de 0,1- 3,0  $\mu\text{m}$  de diamètre se forment puis s'agglomèrent au séchage (particules de 1 à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre). Après broyage, leur taille est comprise entre 5 et 15  $\mu\text{m}$  de diamètre [38].

- **La polymérisation en masse**

Elle est utilisée seulement dans 8% des cas, elle requiert le mélange du monomère et de l'initiateur fraîchement préparé, puis une fraction des produits est introduite dans un réacteur afin de le disperser. Cette méthode permet d'éviter l'utilisation d'eau et de dispersants. La difficulté étant, par contre, d'évacuer la chaleur de la réaction. Le PVC ainsi obtenu se présente sous forme de grains de diamètre compris entre 130 à 160  $\mu\text{m}$  [38].

La figure 1.5, montre la réaction de polymérisation du chlorure de vinyle.

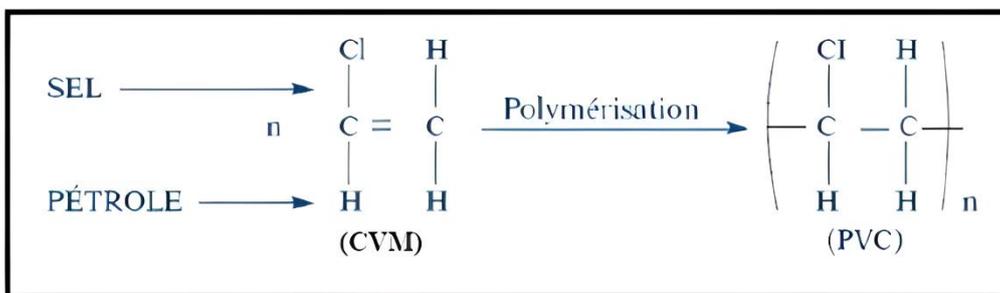


Figure I.5 : Polymérisation du chlorure de vinyle [41].

### I.2.3. Propriétés du PVC

Le PVC se présente sous forme d'une poudre blanche, inodore et inflammable et il présente les caractéristiques suivantes [42] :

- **Propriétés physiques**

Le PVC est un polymère atactique donc essentiellement amorphe, mais il arrive que, localement sur de courts segments de chaînes, le PVC soit syndiotactique et puisse s'organiser en phase cristalline, mais le taux de cristallinité ne dépasse jamais 10 à 15%. La masse

volumique du PVC est de l'ordre de  $1.38\text{g/cm}^3$ . Le PVC amorphe est transparent et relativement perméable à la vapeur d'eau [42].

- **Propriétés chimiques**

Le PVC non plastifié possède une bonne résistance aux produits chimiques (acides, bases, alcools) comparé au PVC plastifié qui est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques, chlorés) [42].

- **Propriétés mécaniques**

Le PVC offre une excellente rigidité jusqu'au voisinage de sa température de transition vitreuse, il offre une excellente résistance à l'abrasion, mais il est relativement fragile au choc à basse température ( $-10^\circ\text{C}$ ) [43].

Le tableau I.6, résume les différentes propriétés mécaniques du PVC.

**Tableau I.6 :** Les différentes propriétés mécaniques du PVC [43].

Type du PVC Propriétés	PVC rigide	PVC souple
Contrainte à la rupture (MPa)	50	10-20
Allongement à la rupture (%)	10-50	200 à 500
Résistance à la flexion (MPa)	70-80	-
Module de traction (MPa)	2400	-
Module de flexion (MPa)	2000	-
Dureté shore D	70-80	20-40

- **Propriétés thermiques**

Le PVC présente une température de transition vitreuse entre  $75$  et  $85^\circ\text{C}$ . A température ambiante, il est donc rigide mais devient caoutchouteux au-delà de  $90^\circ\text{C}$ . L'addition de plastifiants diminue la température de transition vitreuse et permet de proposer un PVC souple à température ambiante. Le PVC plastifié brûle plus facilement [43].

- **Propriétés électriques**

Le PVC présente de bonnes propriétés isolantes [43].

#### **I.2.4. Les adjuvants**

Les polymères de chlorure de vinyle ne sont en réalité jamais utilisés tels qu'ils sont. Pour faciliter leur mise en œuvre et obtenir des propriétés particulières de l'objet fini, il est nécessaire de leurs adjoindre certains adjuvants spécifiques, ce qui permet d'ajuster leurs propriétés finales à l'intérieur d'un large spectre de possibilité. Avec les bons additifs, il est possible d'ajuster entre autres la rigidité ou la flexibilité du produit final, la résistance à l'impact, la stabilité à la chaleur et aux conditions atmosphériques [44].

Les additifs du PVC se classent comme suit :

- **Plastifiants**

Le PVC est, par sa nature, un matériau rigide. L'ajout de plastifiants permet de le rendre flexible. On obtient ainsi du PVC souple dont le champ d'application est très large : emballages, câbles, tuyaux d'arrosage, jouets.

Les plastifiants les plus utilisés dans le PVC sont des esters organiques à haut point d'ébullition comme les phtalates, les adipates et les organophosphorés. Ceux qui sont de loin les plus utilisés sont : le DINP (Di Isononyl Phtalate), le DIDP (Di Isodecyl Phtalate) et le DEHP (Diéthylhexylphtalate), mieux connu sous le nom de DOP (Dioctylphtalate) [45].

- **Lubrifiants**

La mise en forme des thermoplastiques n'est possible qu'à l'état fondu ou aux températures supérieures à leur température de transition vitreuse. Dans ces conditions, l'augmentation de la température ne suffit pas à faire baisser suffisamment la viscosité d'où la nécessité d'utiliser des lubrifiants. Ces derniers sont incorporés au PVC pour éviter ou atténuer les conséquences du contact des polymères avec les outils métalliques chauds et pour faciliter l'écoulement des polymères en abaissant leur viscosité, et donc, assurer une lubrification externe et interne [46].

- **Stabilisants**

La stabilisation du PVC consiste à ralentir la propagation de la déshydrochloruration en chaînes et à éliminer l'acide chlorhydrique libéré (protection des outils de transformation et inhibition de l'effet autocatalytique du HCl). Le choix du stabilisant dépend de l'application et des exigences techniques auxquelles le produit doit répondre, de la législation et du prix de

revient. On distingue des stabilisants thermiques qui sont des sels de plomb, zinc, étain. Les stabilisants sont immobilisés dans le PVC et ne se dégradent pas sous l'effet des facteurs climatiques (chaleur, UV, pluies...) [45].

- **Pigments**

Ce sont des adjuvants destinés à conférer au produit fini la couleur recherchée. On peut obtenir des matières plastiques pratiquement de toutes les couleurs. Ils ne se dégagent pas du PVC en cas d'utilisation normale ou sous l'action des conditions atmosphériques [45].

- **Ignifugeants**

Le PVC rigide est ignifuge par nature. Des ignifugeants sont souvent ajoutés au PVC souple, étant donné que l'ajout de plastifiants augmente son inflammabilité. Bien que la résistance au feu du PVC soit en général plus élevée que celle d'autres matières plastiques, l'ajout de certains ignifugeants comme les oxydes de métaux peut encore augmenter cette propriété [45].

- **Autres additifs**

En fonction du champ d'application, d'autres additifs peuvent encore être ajoutés en faible quantité, comme [45] :

- Des agents pyrogènes : pour la fabrication de couches de mousse en PVC.
- Des fongicides : pour protéger surtout le PVC souple contre les agressions de champignons.
- Des antistatiques : pour réduire l'électricité statique.

### **I.2.5. Domaines d'utilisation du PVC**

Le PVC est largement présent dans notre quotidien. Il existe autant de formulations spécifiques de PVC que d'applications industrielles. Ainsi selon qu'il soit utilisé pour des produits dans les secteurs de la puériculture, du médical, de la papeterie, du bâtiment, de l'automobile ou encore du nucléaire, les formulations seront différentes afin de s'adapter aux cahiers des charges et aux réglementations concernant chaque famille de produits.

Les principales applications sont les suivantes [47] :

- **L'habitation et la construction**

Revêtements de sols et de murs, ameublement, fenêtres, cloisons, volets, canalisations d'adduction et d'évacuation, clôtures, profilés divers, etc...

Les produits phares dans le secteur de la construction restent les tubes et fenêtres dans le bâtiment (55 % des menuiseries sont en PVC contre 23 % pour le bois et 20 % pour l'aluminium).

- **L'emballage**

Bouteilles, flacons, films souples et rigides, boîtes pour corps gras, boîtes pour pâtisseries, etc...

- **Le domaine électrique**

Câbles, gaines, chemins de câbles, boîtiers, etc...

- **Les biens de consommation courante**

Textile, maroquinerie, chaussures, bottes, habillement, articles de bureau, jouets, etc...

- **L'industrie automobile**

Pièces techniques, garnitures intérieures, tableaux de bord, etc...

- **Le domaine médical**

Matériel hospitalier (tubes de transfusion, poches à sang et à perfusion, gants médicaux, etc...).

### I.2.6. Avantages et inconvénients du PVC

Le PVC présente plusieurs avantages, comme [36] :

- Résistant aux intempéries, aux flammes et à la plupart des agents agressifs,
- Insensible aux variations climatiques (contrairement à l'aluminium ou au bois),
- Bon isolant électrique, thermique et phonique,
- Étanche aux gaz et aux liquides,
- Malléable, le PVC se plie à toutes les contraintes,
- Choix important de couleurs, motifs et finitions (imitation d'autres matériaux comme le bois, la pierre, le marbre, le béton, etc...),
- Économique (moins cher que l'acier, le bois ou l'aluminium),
- Facile à entretenir,
- Ignifugeant.

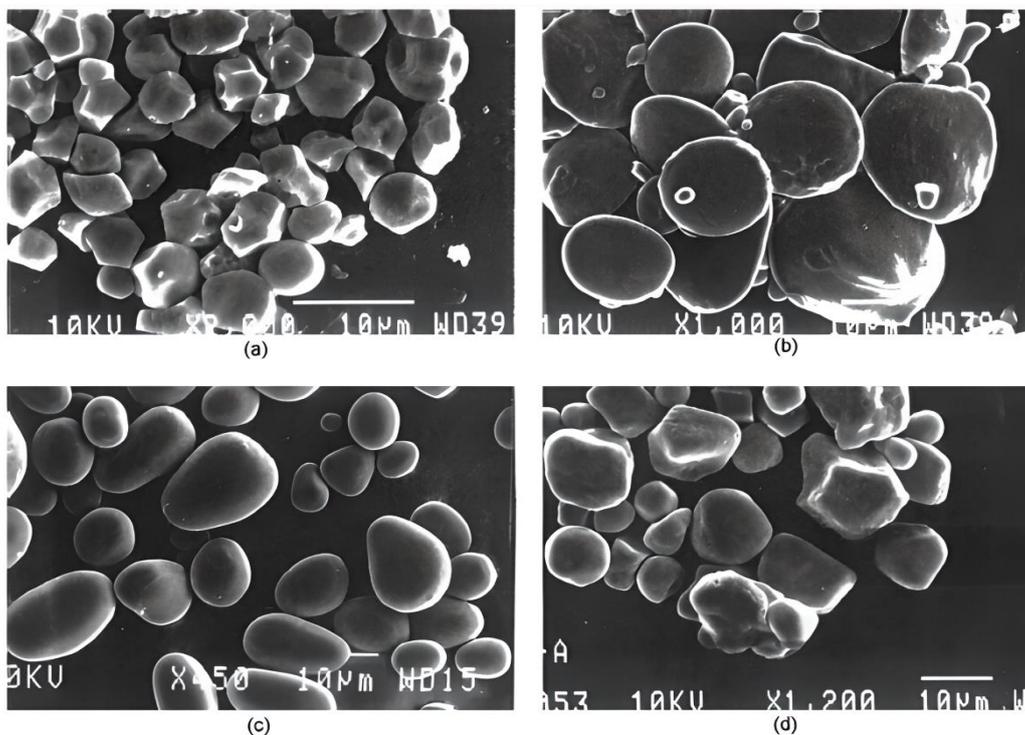
Malgré les avantages du PVC, ce dernier présente également certains inconvénients, qui peuvent être résumés comme suit [37] :

- Peu résistant aux UV, le PVC vieillit mal (jaunissement avec le temps),
- Toxique en cas d'incendie ou de combustion,
- Non biodégradable,
- Aspect plastique des produits d'imitation (bois, marbre, etc...),
- Peu résistant à l'usure en tant que revêtement de sol.

### I.3. L'amidon

#### I.3.1. Définition

L'amidon est un polysaccharide, que l'on trouve dans les organes de réserves de nombreuses plantes sous forme de granules il est considéré comme le polymère naturel le plus abondant après la cellulose. Il est insoluble dans l'eau froide et ayant une taille variant de 1 à 100  $\mu\text{m}$ . Les morphologies de granules d'amidon provenant de pomme de terre, de maïs, de riz et de blé sont illustrées dans la figure I.6, les variations de taille et de forme sont dues à la différence d'espèce, aux conditions de croissance, à l'environnement et aux mutations génétiques des plantes [48].



**Figure I.6 :** Micrographies MEB de granules d'amidon provenant de différentes sources botaniques : (a) riz, (b) blé, (c) pomme de terre et (d) maïs [48].

#### I.3.2. Composition chimique de l'amidon

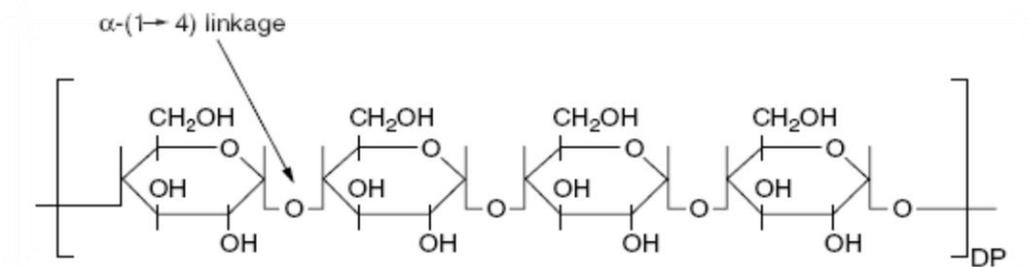
L'amidon constitue l'élément majeur des glucides du grain de maïs (72-73%). Il est composé de deux macromolécules nommées amylopectine et amylose. La composition de l'amidon varie considérablement selon l'origine botanique de la plante. Généralement, l'amidon de maïs contient 25-30% d'amylose et 70-80% d'amylopectine. Ce dernier a une structure ramifiée contrairement à l'amylose qui se présente sous une forme linéaire [3].

- **L'amylose**

L'amylose est une macromolécule linéaire composée d'unités de D-glucose reliées entre elles par des liaisons  $\alpha$ -(1,4) (Figure I.7). On trouve cependant des chaînes faiblement ramifiées en  $\alpha$ -(1-6) (< 1%). Elle possède une masse molaire comprise entre  $10^5$  et  $10^6$  g. mol<sup>-1</sup>, dépendant de son origine botanique. Le degré de polymérisation (DP) varie entre 100 et 10000 [48].

Les propriétés physico-chimiques de l'amidon sont grandement influencées par la proportion, la masse moléculaire, et la distribution de masses molaires de l'amylose. Pour la détermination de la proportion d'amylose dans l'amidon, la réaction de complexation de l'amylose par l'iode a été la plus utilisée [49].

La figure I.7, montre la structure de l'amylose.

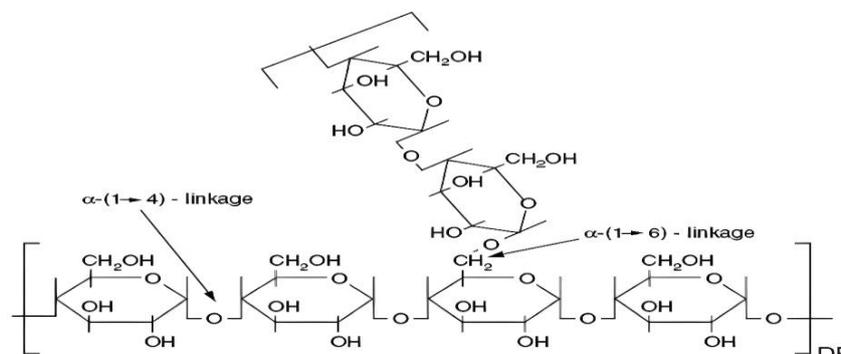


**Figure I.7 :** Structure de l'amylose [48].

- **L'amylopectine**

L'amylopectine est une macromolécule relativement similaire à l'amylose. On y retrouve en effet les unités de D-glucose reliées entre elles par des liaisons  $\alpha$ -(1,4), mais auxquelles viennent s'ajouter des chaînes reliées en  $\alpha$ -(1,6) tous les 20 à 25 unités de D-glucose en moyenne et entraînant de ce fait une ramification [48].

La structure de la macromolécule d'amylopectine est présentée sur la figure I.8.



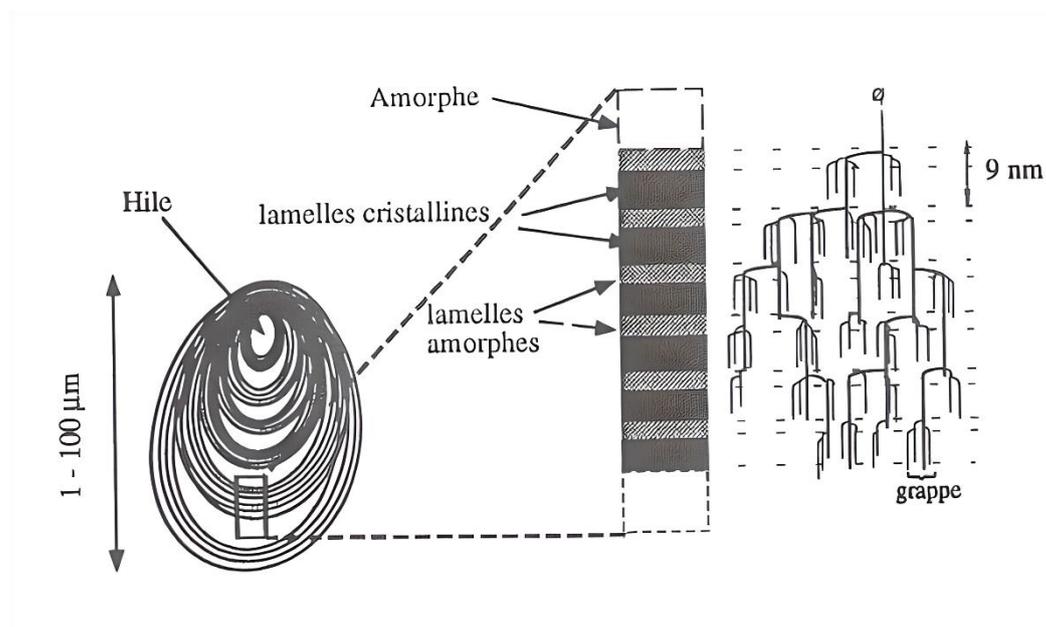
**Figure I.8 :** Structure de l'amylopectine [49].

La masse molaire de l'amylopectine varie de  $10^6$  à  $10^9$  g.mol<sup>-1</sup>, selon l'origine botanique de l'amidon. Les chaînes d'amylopectine peuvent être classées en trois catégories selon leurs tailles et leurs points de branchement :

- Les chaînes de type A (DP ~ 15) : chaînes de type courtes ne comportant pas de branchements. Elles forment les arborescences terminales.
- Les chaînes de type B (DP ~ 45) : chaînes branchées par des chaînes de type A et par d'autres chaînes de type B (B2, B3, ...). Elles forment l'ossature de la molécule.
- Les chaînes de type C (DP ~ 60) : chaînes initialement bio-synthétisées et portent une extrémité réductrice [48].

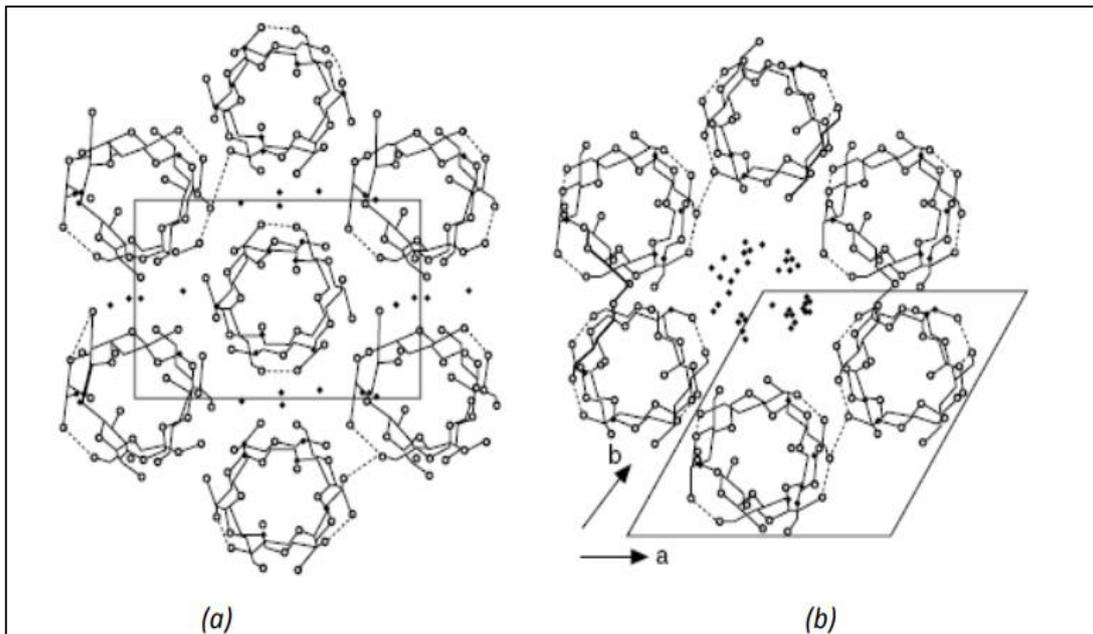
### I.3.3. Structure granulaire de l'amidon

L'amidon se trouve dans la nature sous forme de particules (granulés) et a une structure semi-cristalline. Comme on peut le voir sur la figure I.9, l'alternance de zones amorphes et de zones semi-cristallines, on obtient une structure multi concentrique autour d'une zone centrale (le hile).



**Figure I.9 :** Structure cristalline du granule d'amidon [49].

Dépendant de l'origine botanique de l'amidon, le taux de cristallinité peut varier de 20 à 45%. Il possède plusieurs allomorphes : une structure monoclinique de type A, une structure orthogonale de type B et une structure de type C. Les structures de type A et B sont illustrées sur la figure I.10 (a) et I.10 (b).



**Figure I.10** : Représentation de la maille cristalline d'amidon : (a) de type A et (b) de type B [49].

Les points noirs représentent les molécules d'eau et les pointillés représentent les liaisons hydrogènes. Des interactions de Van Der Waals et des liaisons hydrogènes permettent de stabiliser la structure. Comme l'indique la figure ci-dessus l'eau intervient également dans la structure cristalline. La formation de la structure A ou de la structure B, dépend essentiellement de la proportion d'eau et de la taille des chaînes. En effet la structure de type A est formée à partir de chaînes courtes alors que celle de type B est formée à partir de chaînes plus longues. Dans les granules d'amidon de type C, les cristallites de type B se retrouvent dans la partie interne des granules, alors que les cristallites de type A se retrouvent dans la partie externe [49].

#### I.4. Le vieillissement des polymères synthétiques

Le vieillissement des polymères résulte d'un processus de réactions chimiques lentes et irréversibles qui prennent place au cours de leur transformation et utilisation. Il conduit à une modification non souhaitée ; physique et /ou chimique de leurs structures et propriétés [50].

##### I.4.1. Définition

Le vieillissement des matières plastiques peut être défini par une détérioration des propriétés mécaniques, physiques et électriques de ces derniers, dans un sens qui est le plus défavorable à l'usage. Cette altération est due principalement à une seule cause telle que la température ou aux combinaisons de plusieurs contraintes mécaniques et chimiques [51]. Elle

peut concerner : la structure chimique des macromolécules ; la composition des matériaux (pénétration au départ de petites molécules) et son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre et contrainte inerte, etc...) [52].

On peut donc assimiler le vieillissement à une combinaison de plusieurs processus physiques et chimiques [53] :

- Les processus chimiques conduisent à un changement de la structure chimique du matériau.
- Les processus physiques amènent progressivement le polymère vers un équilibre thermodynamique. Dans le cas des polymères semi-cristallins à phase amorphe caoutchoutique (tel que le PE ou le PP), ils peuvent conduire à une augmentation de la cristallinité du polymère.

**Bruno et Verdu [54]** ont défini le vieillissement comme étant tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitation mécaniques ou de la combinaison de plusieurs de ces causes (on parlera alors de couplage).

### **I.4.2. Types de vieillissement**

#### **I.4.2.1. Vieillissement naturel**

La majorité des polymères exposés à l'extérieur sont susceptibles à la dégradation sous l'influence de la température, du rayonnement solaire, de l'humidité, de la pluie, de l'oxygène de l'air et des polluants atmosphériques. Les conséquences d'une telle dégradation sont la diminution des propriétés mécaniques, la décoloration, la fragilisation et l'érosion de la surface du matériau [50].

**Jakubowicz [55]** a étudié le vieillissement naturel de plusieurs types de PVC commerciaux pour des périodes allant jusqu'à 12 ans à Boråys, en Suède. Les effets du vieillissement ont été surveillés à l'aide de mesures de résistance aux chocs et de changement de couleur. Après la moitié du temps, la résistance aux chocs a diminué de 20 à 40%.

#### **I.4.2.2. Vieillissement artificiel**

Dans des conditions d'utilisation, le vieillissement risque de durer plusieurs années. Donc, on fait appel aux méthodes de laboratoire c.à.d. au vieillissement accéléré. Ces méthodes font intervenir une simulation aussi fidèle que possible de l'environnement des objets en utilisation normale, mais les paramètres sont fixés à un niveau tel que le vieillissement se trouve accéléré [50]. Parmi les types de vieillissement artificiel, on distingue :

- **Vieillessement physique**

Le vieillissement physique est défini comme étant tout processus conduisant à une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de ce dernier ni à l'échelle moléculaire (pas de modification de distribution de masse des molécules), ni réticulation. Il résulte soit de la modification de la configuration macromoléculaire par la relaxation d'enthalpie ou de volume, soit du phénomène de transport (pénétration de solvant, migration d'adjuvants) [52].

Les principaux mécanismes de vieillissement physique sont :

- La sorption des gaz/solvants (oxygène/eau).
- La perte physique des additifs (plastifiants et antioxydants).

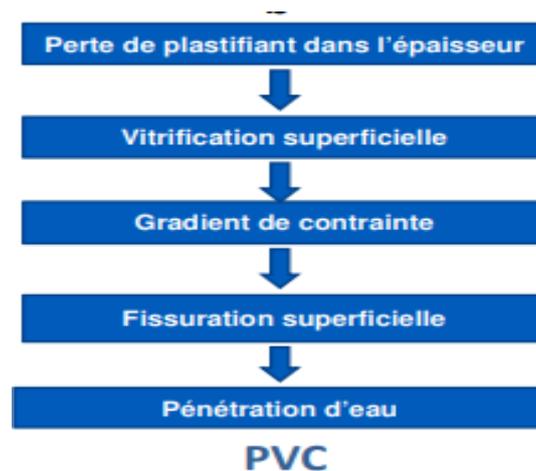
- **Vieillessement chimique**

On appelle vieillissement chimique tout phénomène incluant une modification de la composition chimique du matériau. Les différents mécanismes de vieillissement chimique des polymères sont de type : thermochimique, thermo-oxydatif, photochimique, radiochimique, hydrolytique et biochimique [52].

- **Vieillessement thermique**

Le vieillissement thermique est une évolution lente irréversible de la structure, de la composition et de la morphologie des matériaux, liée à leur exposition à des températures plus ou moins élevées. Il peut résulter de la superposition de mécanisme physique et chimique, ce qui peut provoquer soit une rupture des chaînes (cas du polyéthylène PE), soit une dépolymérisation (cas du polyméthylméthacrylate PMMA), soit une réaction sur les groupes latéraux (formation d'HCl au cours de la pyrolyse du chlorure de polyvinyle PVC) [52].

Le facteur principal qui induit le vieillissement du PVC et accélère la prise d'eau est la perte de plastifiant (Figure I.11). En effet, la perte de plastifiant fait passer le matériau de l'état caoutchoutique (souple, ductile) à l'état vitreux (rigide, fragile). Ainsi, le matériau devient très sensible et vulnérable aux sollicitations mécaniques. Il peut, donc facilement se fissurer et l'eau peut ensuite s'infiltrer dans la gaine, à travers les fissures, jusqu'à l'écran.



**Figure I.11** : Processus du vieillissement thermique du PVC [53].

## I.5. Recyclage des matériaux composites

Les composites polymères gagnent aujourd'hui du terrain dans de nombreux domaines. L'augmentation du taux de production des matériaux composites étant remarquable elle s'accompagne d'une augmentation de la quantité de déchets à éliminer.

La gestion et les législations environnementales, exigent que tous les matériaux d'ingénierie soient correctement récupérés et recyclés pour limiter les déchets mis en décharge [56]. Il paraît donc indispensable d'anticiper cette évolution afin de favoriser leur recyclage.

### I.5.1. Définition

Le recyclage est le fait de réintroduire un déchet dans un circuit de production d'énergie, d'une nouvelle matière, d'un nouvel objet, mais également, de toute opération visant la réutilisation d'un produit fini considéré comme un déchet, dans une application pouvant être différente de celle d'origine [58].

### I.5.2. Système général de recyclage

Les déchets peuvent être divisés en deux catégories.

- D'un côté, ceux qui émanent de la production sont plus facilement traités car ils ont tendance à être bien identifiés, concentrés dans des zones spécifiques et moins contaminés.
- En revanche, les déchets générés par les produits en fin de vie sont beaucoup plus compliqués à traiter pour plusieurs raisons.
  - Venant de lieux dispersés, une filière de collecte spécialisée doit être mise en place.
  - De plus, ces produits sont le plus souvent mélangés, sans plus d'étiquettes d'identification, d'où la nécessité d'un premier tri avant traitement.

- Ce mélange peut entraîner des contaminations sévères, ce qui empêche parfois le recyclage.
- Ces impuretés peuvent être des pollutions non extractibles ou des pollutions extractibles qui seront transformées en déchets supplémentaires à traiter.

Enfin, le délai entre la production et la fin de vie varie selon les produits, entraînant une certaine fluctuation de la quantité de déchets composites à traiter [57].

La figure I.12, montre le schéma de principe de la chaîne de recyclage des déchets composites.

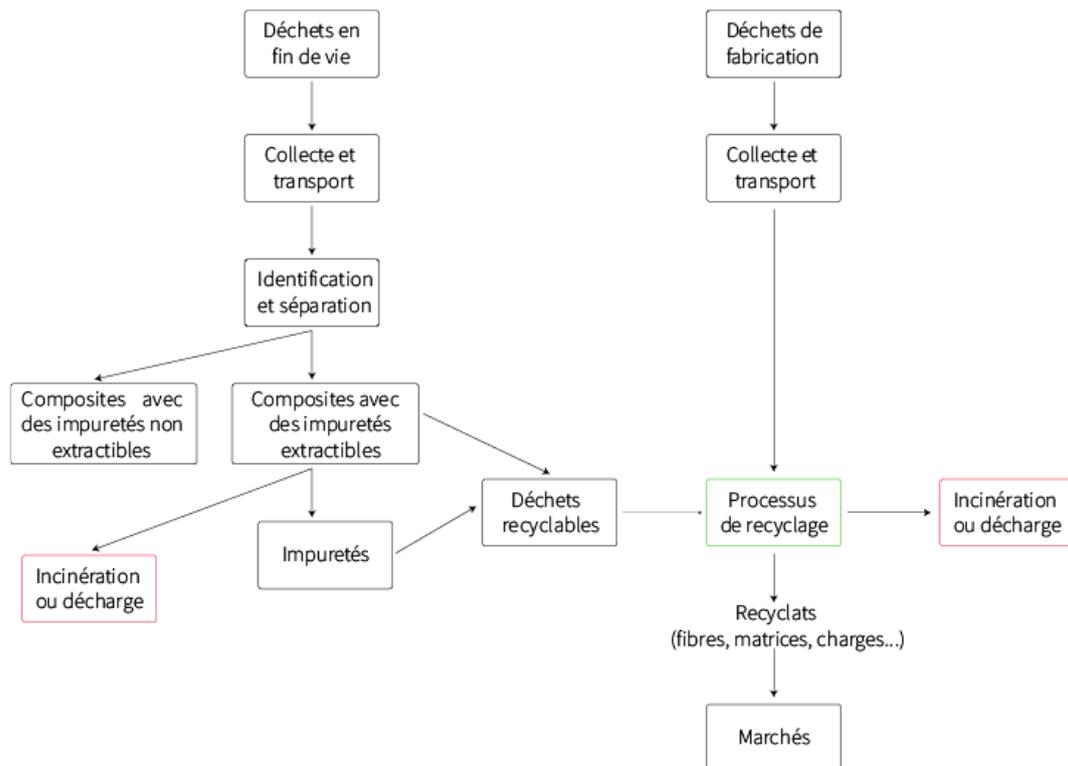


Figure I.12 : Schéma du principe de la chaîne de recyclage des déchets composites [57].

### I.5.3. Techniques de recyclage des composites

#### I.5.3.1. Recyclage des composites thermodurcissables

- **Recyclage mécanique**

Un recyclage mécanique est un processus de broyage en plusieurs étapes. Après broyage du composite à une taille de 50 à 100 mm, une deuxième étape de broyage est réalisée, ce qui va permettre d'obtenir des recyclats de granulométrie de 50 mm à 10 mm. Ensuite, l'ensemble est séparé en différentes fractions granulométriques à l'aide de tamis ou de classificateurs à air en zig-zag allant des poudres fines aux recyclats fibreux. La poudre riche en résine est couramment utilisée comme charge [57].

- **Recyclage thermique**

Les procédés thermiques impliquent la récupération des fibres par élimination de la résine en la volatilisant, conduisant à des sous-produits tels que des gaz, des liquides ou des matières inorganiques. Quatre procédés principaux peuvent être distingués : cimenterie, pyrolyse, lit fluidisé et pyrolyse micro-onde [57].

- **Recyclage chimique**

Le recyclage chimique implique le processus de dépolymérisation chimique ou d'élimination de la matrice en utilisant des réactifs de dissolution chimique pour la libération des fibres. Le processus de recyclage chimique peut régénérer à la fois les fibres propres et les charges ainsi que la matrice dépolymérisée sous forme de monomères ou de matière première pétrochimique. Le processus de dissolution est souvent appelé solvolysé et, selon le solvant, il peut être classé en : hydrolyse (utilisant de l'eau), glycolyse (glycols) et digestion acide (utilisant de l'acide) [56].

### **I.5.3.2. Recyclage des composites thermoplastiques**

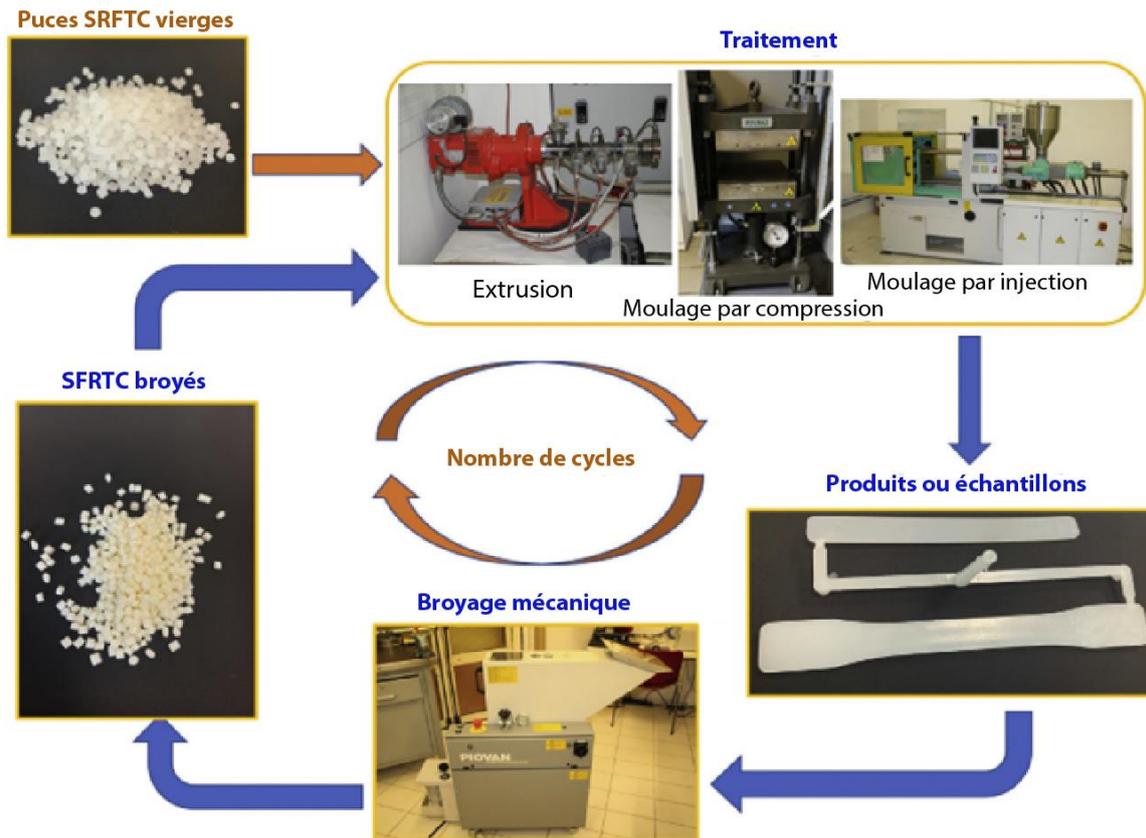
Toutes les méthodes citées ci-dessus peuvent être appliquées aux composites thermoplastiques (CTP). Cependant, elles ont été initialement développées pour le recyclage des composites thermodurcissables, dans lesquels la valorisation de la matrice en tant que nouveau matériau n'était pas une priorité vis-à-vis de la qualité des fibres récupérées [57].

Les principaux défis et opportunités dans le recyclage des composites thermoplastiques renforcés par des fibres courtes et par des particules sont actuellement représentés par : le retraitement (également appelé recyclage mécanique), l'utilisation de matrices recyclées, l'utilisation de fibres recyclées, l'utilisation de déchets des composites et le recyclage chimique [59].

- **Recyclage mécanique des composites thermoplastiques**

Cette technique consiste à broyer ou déchiqueter un composant en fin de vie suivi d'un broyage fin en plus petits morceaux. Ces pièces peuvent être utilisées pour fabriquer le même composant (recyclage en boucle fermée) ou un composant différent (recyclage en boucle ouverte) en utilisant les procédés de fabrication standard généralement le moulage par injection, le moulage par compression ou l'extrusion [59].

La figure I.13, montre un schéma de procédé utilisé pour le recyclage mécanique des matériaux composites à matrice thermoplastique.



**Figure I.13** : Schéma du procédé du recyclage mécanique des matériaux composites à matrice thermoplastique [59].

Ainsi, en raison de leur capacité fondamentale à se reformer lors du chauffage, les composites à matrices thermoplastique peuvent être recyclés directement par refusion et remoulage en offrant la possibilité de réutiliser indifféremment la fibre et la matrice ce qui est la technique utilisée pour le recyclage des composites élaborés dans ce travail [56].

#### I.5.4. Recyclage des composites à base de PVC

De nos jours, la méthode la plus utilisée visant à améliorer la durabilité environnementale des composites repose sur l'utilisation de matériaux recyclés comme matrices thermoplastiques ; notamment pour les composites à base de PVC. Le PVC recyclé est utilisé comme composé vierge à qui on ajoute des additifs pour aboutir à une matrice thermoplastique recyclée.

Le recyclage des déchets de PVC peut susciter un intérêt croissant si leurs formulations présentent un faible risque environnemental et si des ressources renouvelables sont utilisées comme additifs, ce qui peut aider à réduire l'impact environnemental lié à l'élimination du PVC, et pour cette raison, elles sont qualifiées de solutions plus durables [60].

## **Chapitre II : Matériaux utilisés et techniques expérimentales**

## **Chapitre II : Matériaux utilisés et techniques expérimentales**

Ce chapitre présente : les matériaux utilisés, la méthode d'élaboration des différents composites ainsi les techniques de caractérisation la farine de maïs et les composites élaborés dans le cadre de ce travail.

### **II.1. Matériaux utilisés**

Les caractéristiques de chaque composant utilisé nous ont été communiquées par l'entreprise TRANSPOLYMERES d'Alger.

#### **II.1.1. Polychlorure de vinyle (PVC)**

La matrice utilisée dans notre étude est le PVC SE-1200, dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau II.1.

**Tableau II.1** : Propriétés du PVC.

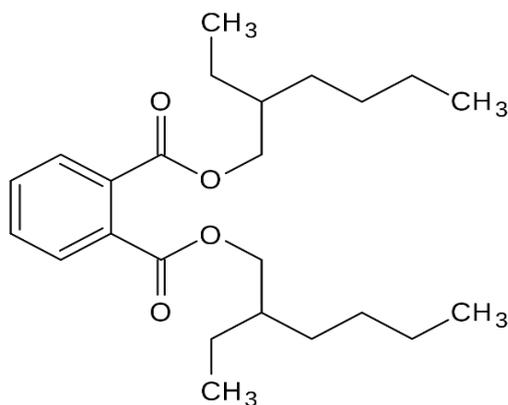
<b>Caractéristiques</b>	<b>Méthode de mesure</b>	<b>Spécification</b>
<b>Aspect</b>	-	Poudre blanche
<b>Viscosité (cSt)</b>	ASTM D 1243	0,995 – 1,025
<b>Densité</b>	ASTM D 1895	0.48 – 0.56
<b>Taille des particules (µm)</b>	ASTM D 1921	400 – 500

#### **II.1.2. Additifs du PVC**

Les additifs ajoutés au PVC sont :

- **Plastifiant**

Le plastifiant ajouté est l'Ester dioctylique d'acide phtalique, appelé aussi phtalate de di-2-éthylhexyle (DEHP) ou phtalate de dioctyle (DOP) de formule moléculaire  $C_{24} H_{38} O_4$  dont la structure chimique est la suivante :



**Figure II.1** : Structure chimique du plastifiant DOP.

Les spécifications physico-chimiques du (DOP) sont illustrées dans le tableau II.2.

**Tableau II.2** : Propriétés physico-chimiques du plastifiant (DOP).

<b>Caractéristiques</b>	<b>Méthode de mesure</b>	<b>Valeurs</b>
<b>Aspect</b>	-	Liquide huileux
<b>Densité à 20°C</b>	DIN 51757/D 4052	0,983 - 0,985
<b>Viscosité à 20 °C (mPa.s)</b>	DIN 51562/D 445	77 - 82
<b>Acidité (mg KOH/g)</b>	DIN EN ISO 2114/ D 1045	<0,07
<b>Teneur en ester (% par surface)</b>	Chromatographie (HPLC)	> 99,5
<b>Teneur en eau (% par poids)</b>	DIN 51777. Part 1/ E 203	≤ 0.05
<b>Indice de réfraction</b>	DIN 51423/D 1045	1,486 - 1,487

- **Stabilisant thermique à base de Ca/Zn**

Les principales caractéristiques physiques de ce stabilisant sont données dans le tableau II.3.

**Tableau II.3** : Caractéristiques physiques du stabilisant thermique Ca/Zn.

<b>Caractéristiques physiques</b>	<b>Valeur</b>
<b>Densité</b>	0,37
<b>Apparence</b>	Poudre blanche
<b>Teneur en Zn (%)</b>	2,25

- **Lubrifiant**

Le lubrifiant utilisé est l'acide stéarique (lubrifiant interne C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH) dont les caractéristiques sont représentées dans le tableau II.4.

**Tableau II.4 :** Caractéristiques physiques du lubrifiant.

Caractéristiques	Spécification	Unité
Taux d'humidité	0,1	%
Indice de saponification	54 - 55	mg KOH/g
Point d'inflammabilité	> 100	°C
Indice d'acide	207 - 201	-
Indice d'iode	< 1	-

### II.1.3. La farine de maïs (FM)

La farine de maïs utilisée dans notre travail est fabriquée en Algérie par EURL Wam food dont le siège se trouve à Djebel El Ouahch, Constantine. La farine est tamisée avec un tamis de 400 micromètres afin d'obtenir une farine de granulométrie  $\leq 400 \mu\text{m}$ , comme le montre la figure II.2.



**Figure II.2 :** La farine de maïs utilisée.

## II.2. Techniques expérimentales

Pour mettre en évidence les performances des matériaux composites, il est important de caractériser la charge utilisée ainsi que les matériaux composites élaborés.

### II.2.1. Préparation des composites PVC/FM

L'élaboration des différents composites PVC/FM a été réalisée au sein de l'entreprise TRANSPOLYMERS à Alger.

#### II.2.1.1. Préparation du compound

Le PVC, le stabilisant thermique (Ca/Zn) et le lubrifiant (acide stéarique) ont été introduits et mélangés dans un mélangeur de marque PAPANMEIER, type LOHER (figure II.3) tournant à une vitesse de 2000 à 3000 tr/min. La température de mélange augmente par friction et lorsqu'elle atteint 80°C, on verse le plastifiant (DOP). On continue à mélanger jusqu'à ce qu'on atteigne la température de 100°C. Pour éviter la pré-gélification, on refroidit le mélange jusqu'à 40°C, puis on effectue la décharge. Cette opération a duré 15 min et à la fin, le compound a été récupéré.



Figure II.3 : Mélangeur à cylindre (DRY BLEND).

La composition massique du compound est donnée dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Composition massique du PVC compound.

Produits	PVC	DOP	Ca/Zn	Acide stéarique
Quantité (Kg)	7,92	3,48	0,58	0,12

#### II.2.1.2. Préparation du mélange PVC/FM

Cette étape consiste à mélanger le compound obtenu précédemment avec la farine de maïs pendant 5min pour obtenir un mélange avec une bonne dispersion. Le mélange PVC/FM obtenu pour chaque formulation est de masse de 600 g.

La figure II.4 présente le mixeur utilisé pour le mélange des différentes formulations.



**Figure II.4** : Préparation des mélanges.

La composition des différentes formulations est donnée dans le tableau II.6.

**Tableau II.6** : Composition massique des différentes formulations des composites.

<b>Formulation</b>	<b>F0</b>	<b>F10</b>	<b>F20</b>	<b>F30</b>
<b>Produit</b>				
<b>PVC compound</b>	100	90	80	70
<b>FM</b>	0	10	20	30

### **II.2.1.3. Le calandrage**

Les différents mélanges de PVC/FM obtenus précédemment ainsi que celui du PVC compound sont introduits dans des cylindres d'une calandre de marque LESCUYER de type A80 (figure II.5.a). La température des deux cylindres étant maintenue à 136°C, on a incorporé une masse de l'échantillon en question qu'on a laissé se mélanger jusqu'à ramollissement, on a réintroduit la masse dans le vide existant entre deux cylindres tournant à une vitesse de 25 tr/min plusieurs fois pendant une durée de 15 min et jusqu'à obtention d'une pate qui peut être compressée.



Figure II.5 : Etapes du calandrage.

#### II.2.1.4. Moulage par compression

Le mélange obtenu par calandrage est introduit dans les plateaux de la presse de table de marque FONTJNE (figure II.6) à une température de 135°C, sous une pression de 250 KN et pendant un temps de séjour de 3 min. Un préchauffage est réalisé jusqu'à une fusion préliminaire du mélange. Afin d'éviter la présence des bulles d'air, un dégazage est effectué avant l'application de la pression finale.

Des plaques de 250×250×2 mm<sup>3</sup> sont obtenues (figure II.7) et refroidies à température ambiante, qui serviront pour le découpage d'échantillons sous forme d'haltères et de carrés pour servir dans les différents tests de caractérisation.

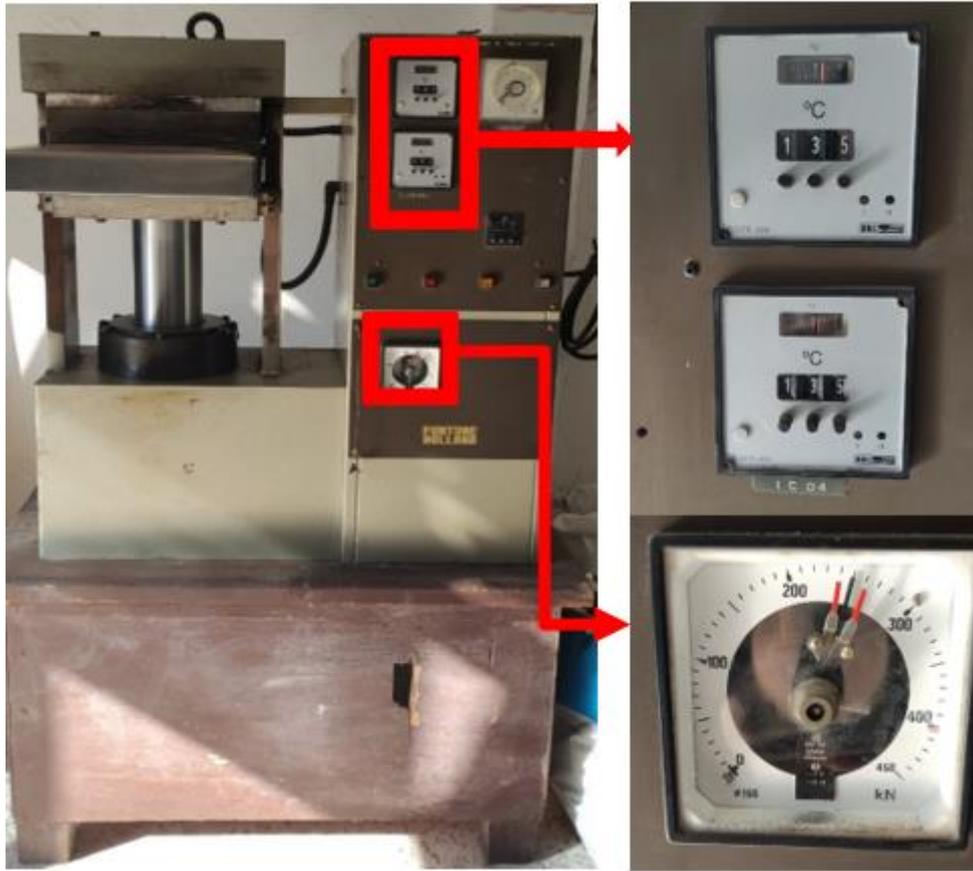


Figure II.6 : La presse de table FONTJNE.

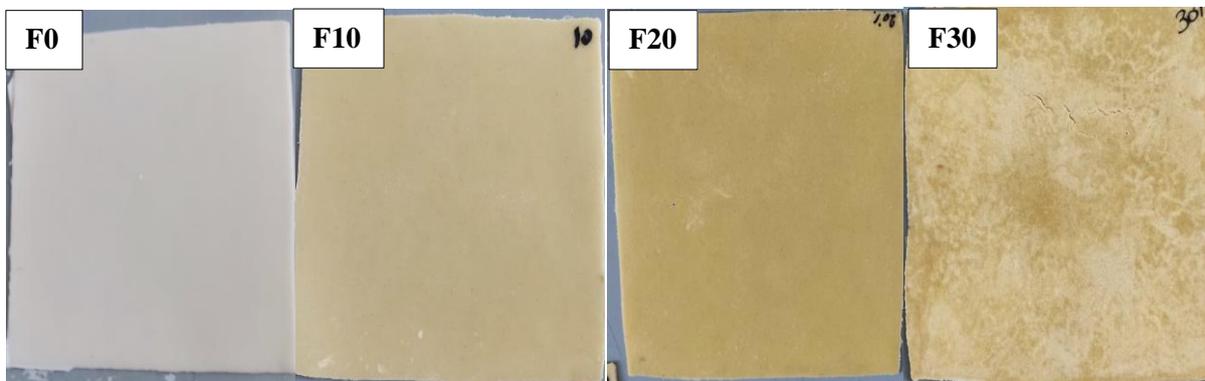


Figure II.7 : Les différentes plaques préparées par le procédé de calandrage.

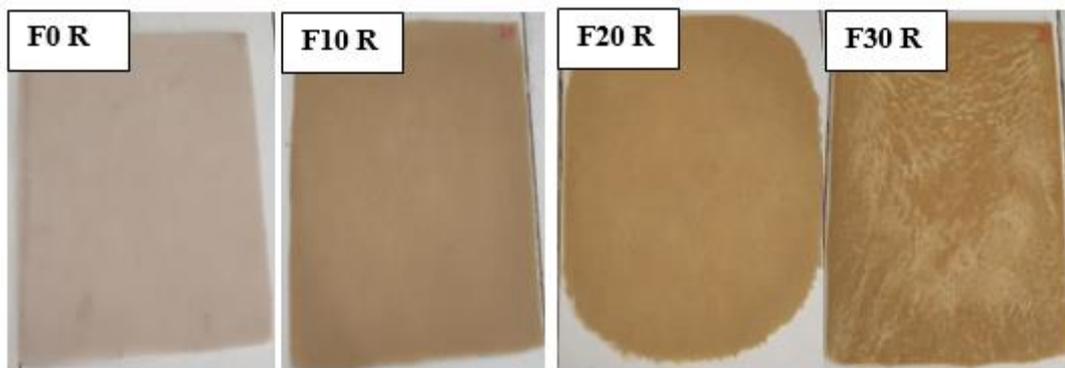
### II.2.2. Recyclage des composites PVC/FM

L'étape du recyclage est réalisée en utilisant les procédés de calandrage et de moulage par compression. Les plaques préparées précédemment ont été passées entre les deux cylindres afin de les broyer et d'obtenir des petits fragments fins qui seront par la suite entrainés dans le vide qui existe entre les calendres (figure II.8). Après plusieurs passages on obtient une

pate qui sera à son tour compressée dans la presse sous les mêmes conditions opératoires précédentes. A la fin du procédé on obtient des plaques normalisées (figure II.9).



**Figure II.8** : Etapes du recyclage par calandrage.



**Figure II.9** : Les différentes plaques recyclées par le procédé de calandrage.

Le découpage des plaques recyclées et non recyclées a été réalisé par un emporte-pièce normalisé (figure II.10.a) sous forme d'haltères (figure II.10.b) pour avoir des éprouvettes (figure II.11) qui serviront dans les différents tests de caractérisation.

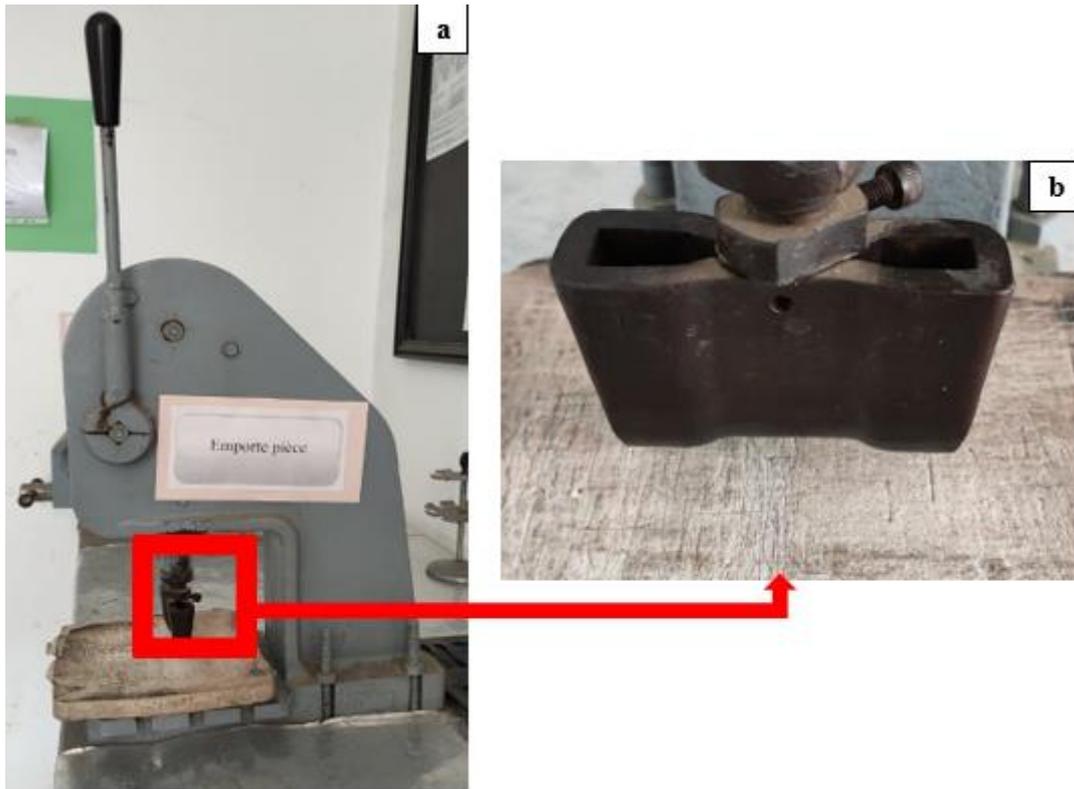


Figure II.10 : (a) : Emporte-pièce, (b) : Forme de l'outil.

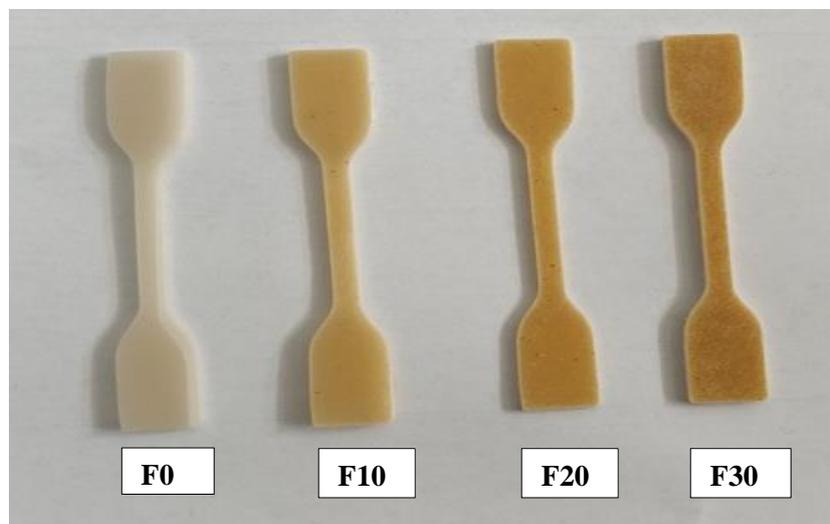


Figure II.11 : Les éprouvettes des différentes formulations.

### II.3. Techniques de caractérisation

#### II.3.1. Caractérisation de la farine de maïs

La caractérisation de la farine de maïs utilisée dans notre étude est réalisée au niveau du laboratoire du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

### **II.3.1.1. Détermination de la matière sèche et du taux d'humidité**

2g d'échantillon sont pesés ( $P_0$ ) dans un creuset en céramique de masse ( $P_1$ ) préalablement taré. Il est placé dans une étuve à 105°C pendant 24h. Le creuset est ensuite retiré de l'étuve, mis dans un dessiccateur et pesé ( $P_2$ ). La teneur en matière sèche est donnée par la formule suivante :

$$\% \text{ MS} = \frac{P_2 - P_1}{P_0} * 100 \quad (1)$$

Avec :

$P_0$  : Poids de la prise d'essai (g).

$P_1$  : Poids du creuset vide (g).

$P_2$  : Poids du creuset avec le résidu (g).

Le taux d'humidité ( $Th$ ) est déterminé par l'expression suivante :

$$\% \text{ Th} = 100 - \% \text{ MS} \quad (2)$$

### **II.3.1.2. Détermination de la densité de la FM**

La détermination de la densité a été effectuée par la méthode du pycnomètre selon la norme NFT 51063.

On pèse la masse du pycnomètre contenant l'eau distillée ( $m_1$ ), ensuite on introduit une masse ( $m_2$ ) de l'échantillon dans le pycnomètre et on remplit avec l'eau distillée et on le pèse ( $m_3$ ).

La densité de l'échantillon de la farine de maïs ( $d_{\text{éch}}$ ) est déterminée par la relation (3) :

$$d_{\text{éch}} = \frac{m_2}{m_1 + m_2 - m_3} d_{\text{eau}} \quad (3)$$

Avec :

$d_{\text{éch}}$  : la densité de l'échantillon.

$m_1$  : la masse du pycnomètre plein de liquide (l'eau) (g).

$m_2$  : la masse de l'échantillon seul (g).

$m_3$  : la masse du pycnomètre plein de liquide avec l'échantillon immergé (g).

$d_{\text{eau}}$  : la densité du liquide utilisé (l'eau).

### **II.3.1.3. Détermination de la masse volumique apparente**

La masse volumique apparente est le rapport entre la masse de l'échantillon et son volume apparent. La détermination de cette grandeur physique a été réalisée en utilisant une

éprouvette de 5 ml en introduisant une masse (m) équivalente à un volume apparent (V) de la farine de maïs.

La masse volumique apparente est calculée par la relation (4) :

$$\rho_{app} = \frac{m}{v} [\text{g/cm}^3] \quad (4)$$

#### II.3.1.4. Détermination de la porosité de la farine de maïs

La porosité d'un matériau solide est définie comme étant le rapport entre le volume de l'ensemble de vide (pores) et le volume total.

Cette caractéristique est déterminée expérimentalement, en introduisant une masse (m) de la FM dans une éprouvette de volume (V=5ml) équivalente à un volume (V<sub>tot</sub>) ensuite on introduit à l'aide d'une burette un volume de méthanol (V<sub>vide</sub>) jusqu'à recouvrement total de la farine de maïs (figure II.12).

La porosité est calculée avec la relation (5) :

$$\varepsilon = \frac{V_{vide}}{V_{tot}} \quad (5)$$

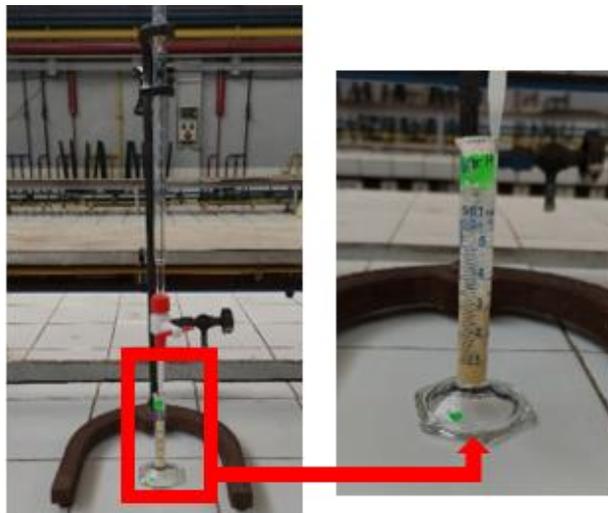


Figure II.12 : Détermination de la porosité de la farine de maïs.

#### II.3.2. Caractérisation des composites

La caractérisation des matériaux composites élaborés est effectuée par différentes méthodes d'analyses à savoir :

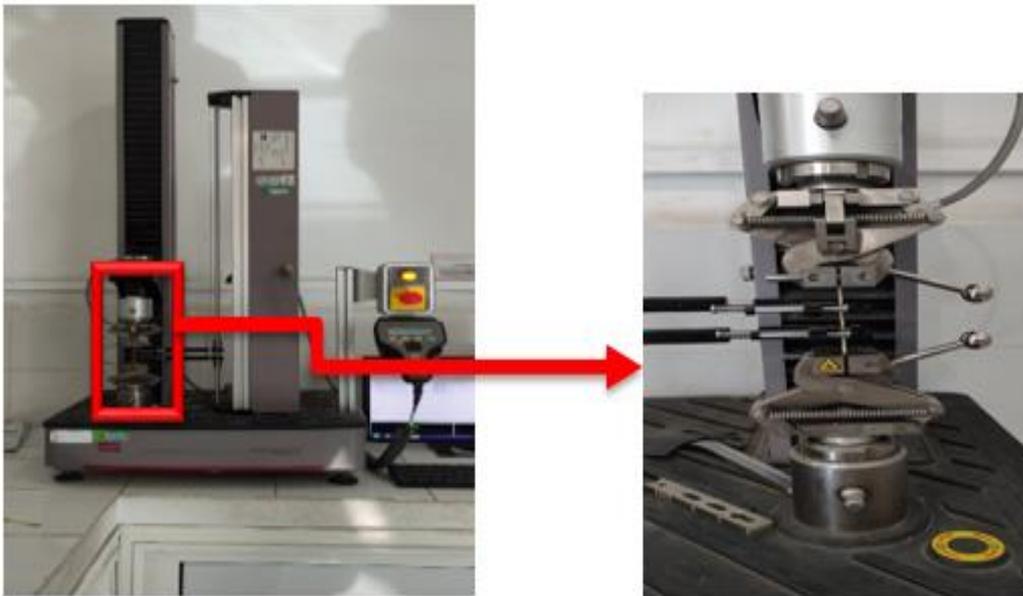
- Tests mécaniques : test de traction et dureté shore D.
- Tests physiques : densité et absorption d'eau.

- Test spectrale par infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).
- Test de vieillissement thermique.

### II.3.2.1. Tests mécaniques

#### ➤ Test de traction

L'essai de traction permet d'évaluer la résistance mécanique d'un matériau et d'accéder à ces propriétés élastiques de rigidité et de rupture via la détermination de certains paramètres tels que le module de Young, l'allongement et la résistance à la traction. L'essai de traction a été effectué au niveau du laboratoire de l'entreprise privée des câbles électriques « CABEL » d'Alger sur une machine de marque MTS Criterion selon la norme NFC 32-200, pilotée par ordinateur à l'aide d'un logiciel de type TXW. Les éprouvettes subissent un étirement sous une vitesse constante (50 mm/mn) (figure II.13). Ce test nous a permis d'obtenir : le module de Young, la contrainte à rupture et l'allongement à la rupture.



**Figure II.13 :** Dynamomètre de type MTS.

#### ➤ Test de dureté shore D

La mesure de la dureté shore D selon la norme NF T51-109 a été réalisée au niveau du laboratoire de l'entreprise privée des câbles électriques « CABEL » d'Alger. L'essai consiste à soumettre un effort tendant à enfoncer l'aiguille pointue en acier (poinçon) d'un duromètre shore D (figure II.14), sur des plaques de 5×5 cm<sup>2</sup> d'une masse de 5g. La mesure sur le

duromètre se fait entre 100 et 0 (100 dureté maximale pénétration nulle, 0 pénétration maximale). Plus le pénétrateur s'enfonce dans le matériau, plus ce dernier est mou, et plus la limite d'élasticité est basse. La pénétration se traduit par la lecture directe sur le duromètre après 15 seconds. Les essais de dureté sont très utilisés en raison de leur simplicité et de leur caractère peu destructif.



**Figure II.14 : Duromètre shore D.**

### II.3.2.2. Tests physiques

#### ➤ Test d'absorption d'eau

Ce test a été réalisé au niveau de laboratoire du génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger selon la norme NF 51-022. Avant d'effectuer ce test, les éprouvettes ont été séchées dans une étuve à 50 °C pour éliminer l'humidité absorbée puis on les laisse refroidir dans un dessiccateur.

Après refroidissement, on les pèse ( $m_0$ ) avec une balance analytique de précision 0.0001 g. Ensuite on les immerge dans de l'eau distillée à une température de 23 °C. Chaque 24h, on fait un prélèvement, on enlève toute l'eau superficielle avec du papier absorbant et on les pèse de nouveau ( $m$ ). L'opération continue jusqu'à ce que la masse ( $m$ ) se stabilise. Pour chaque formulation, deux éprouvettes ont été testées. Le pourcentage (ou la variance) de la masse est donnée par la formule suivante :

$$\Delta m(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (6)$$

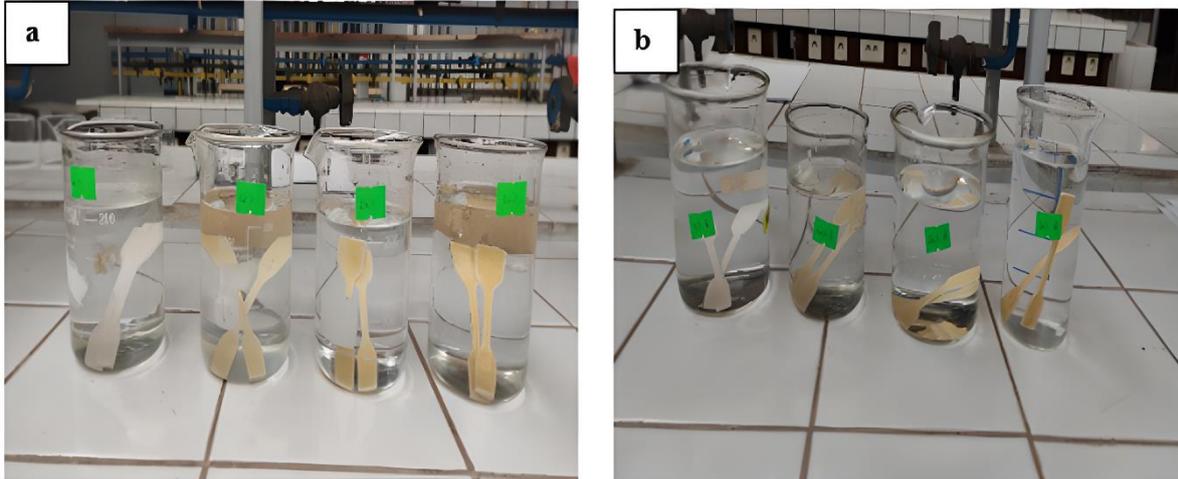
Avec :

$m_0$  : La masse initiale des échantillons (g).

$m$  : La masse des échantillons (g) après un temps  $t$  (jours).

$\Delta m$  : La variation de la masse.

La figure II.15, illustre le test d'absorption d'eau des différents échantillons recyclés et non recyclés.



**Figure II.15 :** Test d'absorption d'eau du PVC et des composites (a) non recyclés, (b) recyclés.

### ➤ Détermination de la densité

La densité a été déterminée au niveau de l'entreprise « CABEL » en utilisant un densimètre modèle DSM (figure II.16). Le principe du fonctionnement de ce densimètre consiste en la mesure de la poussée d'Archimède exercée sur le volume d'échantillon qui était normalisé de tel sorte que cette plaque soit carrée et de poids entre 4.5 et 5 grammes immergé dans l'eau distillée à une température de 21 °C.

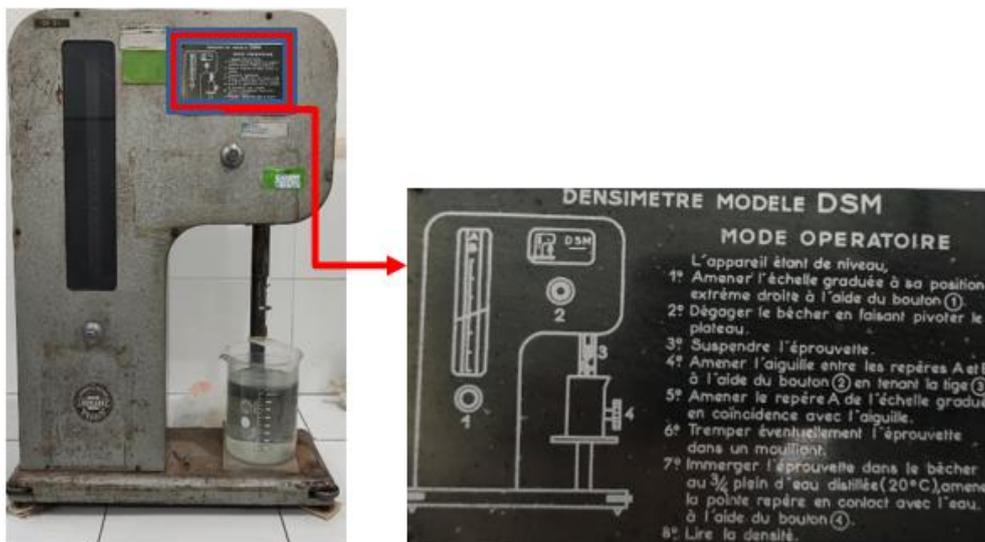


Figure II.16 : Densimètre de type DSM.

### II.3.2.3. Test spectrale par IRTF

L'analyse des différents échantillons par IRTF a été réalisée à l'université A. mira de Bejaia à l'aide d'un appareil IRTF de type SHIMADZU FTIR-8400 piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  dans la région de  $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  (figure II.17). Des pastilles KBr ont été utilisées pour l'enregistrement des spectres des différents composés.



Figure II.17 : Spectroscopie IRTF-ATR.

#### II.3.2.4. Test de vieillissement thermique

Pour effectuer le test de vieillissement thermique, des bandes de PVC vierge et des composites de PVC/FM (figure II.18) ont été coupées et placées dans une étuve à 180 °C (figure II.19) pour des périodes de 35 min, 50 min et 65 min successivement. Et pour chaque période de temps, les échantillons sont prélevés pour faire une comparaison avec les échantillons témoins.



Figure II.18 : Les échantillons soumis au test de vieillissement pour les différents taux de charge.



Figure II.19 : Etuve utilisée dans le test de vieillissement thermique.

## **Chapitre III : Résultats et discussion**

### Chapitre III : Résultats et discussion

Comme tous les matériaux utilisés dans le milieu industriel, les matériaux composites doivent être caractérisés et contrôlés afin de répondre aux exigences de qualité et de sécurité souhaitées. Leur utilisation intense dans des applications industrielles suscite un grand intérêt à connaître leurs différentes propriétés.

#### III.1. Résultats des tests de caractérisation

##### III.1.1. Caractérisation de la farine de maïs

##### III.1.1.1. Propriétés physico-chimiques

Cette première partie rassemble les différents résultats de la caractérisation physico-chimique de la farine de maïs utilisée comme charge dans notre étude.

Les différents résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : Propriétés physico-chimiques de la farine de maïs.

Caractéristiques	FM
Densité	1,58
Taux d'humidité (%)	11,63
Taux de matière sèche (%)	88,37
Masse volumique apparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,73
porosité $\epsilon$	0,56

La faible densité des charges végétales est l'une des caractéristiques qui les rendent particulièrement intéressantes pour les chercheurs en développement de matériaux. D'après les résultats enregistrés (tableau III.1), on voit que la densité de la FM est de 1,58. Ce résultat se rapproche des valeurs des densités données par **Benjamin et al. [61]** et **Almi et Mouza [62]** qui sont de 1,62 et 1,50 respectivement.

Quant à la teneur en matière sèche et au taux d'humidité, des valeurs de 88,37 % et 11,63 % respectivement sont enregistrées. Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux de recherches [62, 63].

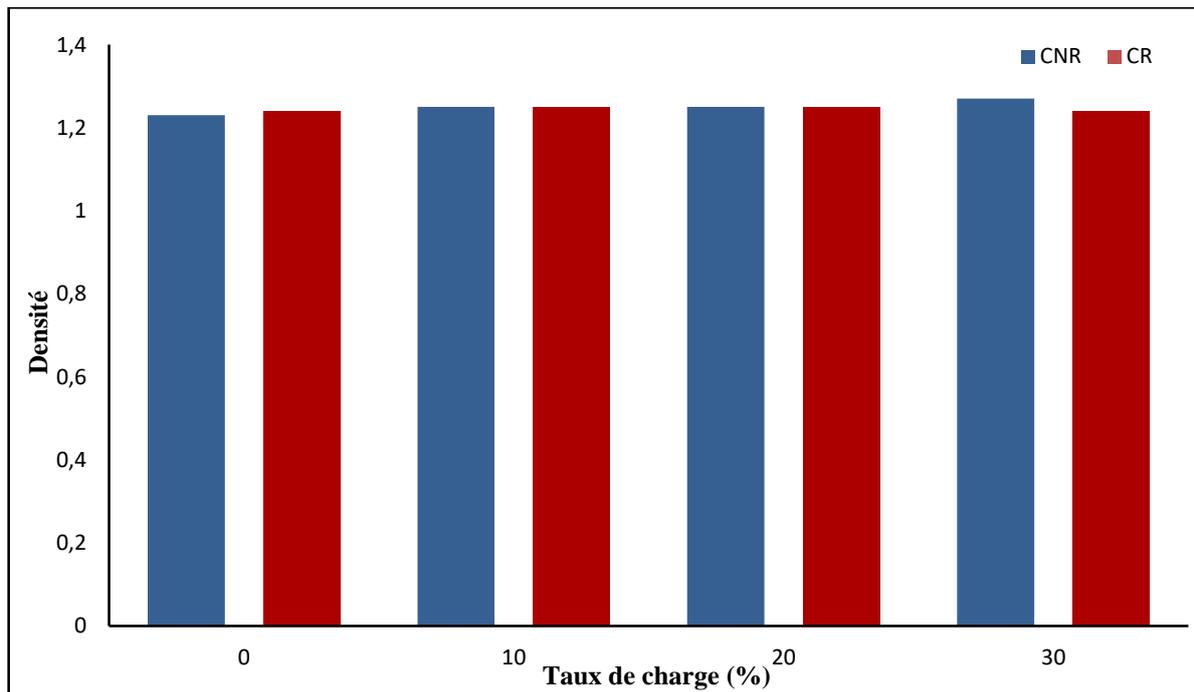
### III.1.2. Caractérisation des composites

#### III.1.2.1. Propriétés physiques

##### III.1.2.1.1. Test de densité

Les résultats du test de densité des composites PVC/FM en fonction du taux de charge sont rapportés sur la figure III.1. D'après, cette figure, on remarque que l'ajout de la farine de maïs dans la matrice PVC entraîne une légère augmentation de la densité non significative. Elle passe de 1,23 pour le PVC compound à 1.25, 1.25 et 1.27 pour les taux de charge de 10, 20 et 30% respectivement. Cela, est expliqué par le fait que la FM possède une faible densité (tableau III.1). Ce-résultat est en accord avec les résultats enregistrés par **Shaharuddin et al. [64]** qui ont introduit différents types d'amidon comme charge dans le PEBD.

En comparant les résultats de la densité du PVC et des composites PVC/FM avant et après recyclage (figure III.2), on constate que la densité du PVC et des différents composites n'a pas changé après recyclage, sauf pour la formulation F30, où une diminution très légère (3%) est enregistrée. Donc, on peut conclure que le recyclage des matériaux élaborés n'affecte pas leur densité.



**Figure III.1 :** Densité du PVC et des composites PVC/FM recyclés et non recyclés en fonction du taux de charge.

### III.1.2.1.2. Test d'absorption d'eau

La détermination de l'absorption d'eau est un paramètre important, car le principal problème de l'utilisation des charges végétales comme renfort dans les matériaux composites est leur sensibilité à l'humidité, qui peut conduire à une diminution des propriétés mécaniques.

L'évolution de l'absorption d'eau du PVC et des composites PVC/FM en fonction du taux de charge et du temps d'immersion dans l'eau distillée est illustrée sur la figure III.2. Les résultats obtenus montrent que le PVC vierge, enregistre une absorption d'eau négligeable qui est de l'ordre de 0.27 % ce qui est dû au caractère hydrophobe de ce polymère, en revanche l'ajout de la charge à la matrice PVC augmente l'absorption d'eau et ce, avec l'augmentation de taux de charge et du temps d'immersion dans l'eau distillée. Ceci peut être expliqué par la présence des groupements hydroxyles dans l'amidon (constituant majeur de la farine de maïs). Ces groupements forment avec les molécules d'eau des liaisons hydrogènes ce qui donne le caractère hydrophile aux matériaux à base d'amidon. Donc plus le taux de charge augmente, plus la concentration en OH dans les composites augmente et le taux d'absorption d'eau devient plus important. Après 34 jours d'immersion, ce dernier était de 0.27 % pour le PVC vierge et 2.19, 4.8 et 10.7 % pour les formulations F10, F20 et F30 respectivement.

On remarque aussi que la vitesse d'absorption d'eau est rapide dans l'intervalle de temps (0-10 jours), puis elle diminue jusqu'à la saturation où le taux d'absorption devient constant. Des résultats semblables ont été enregistrés par plusieurs auteurs qui ont introduit des charges végétales dans différentes matrices hydrophobes [62, 64, 65].

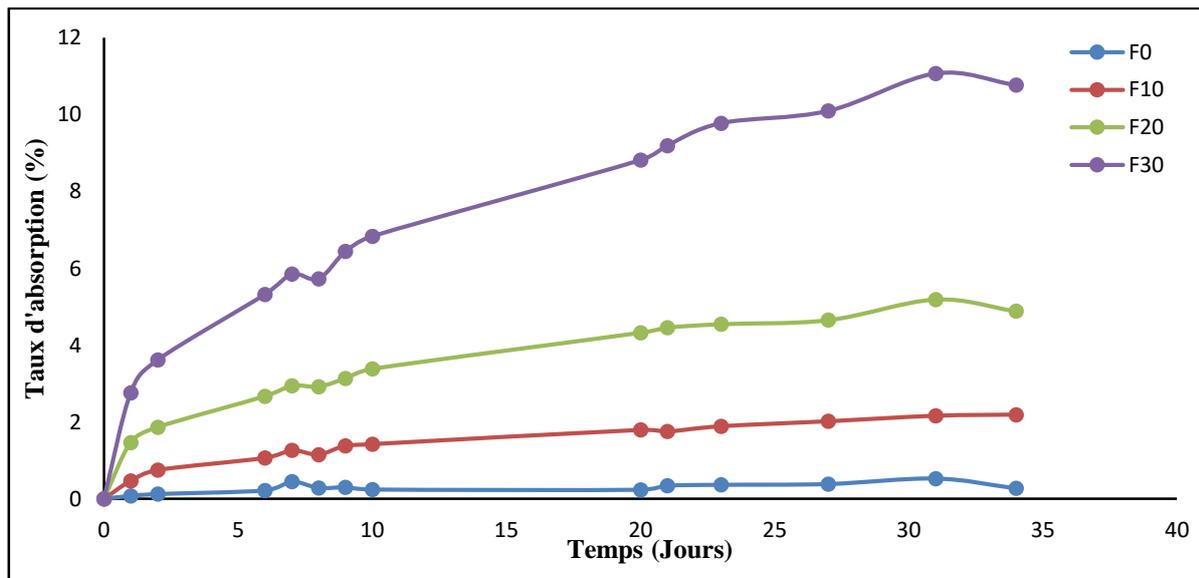
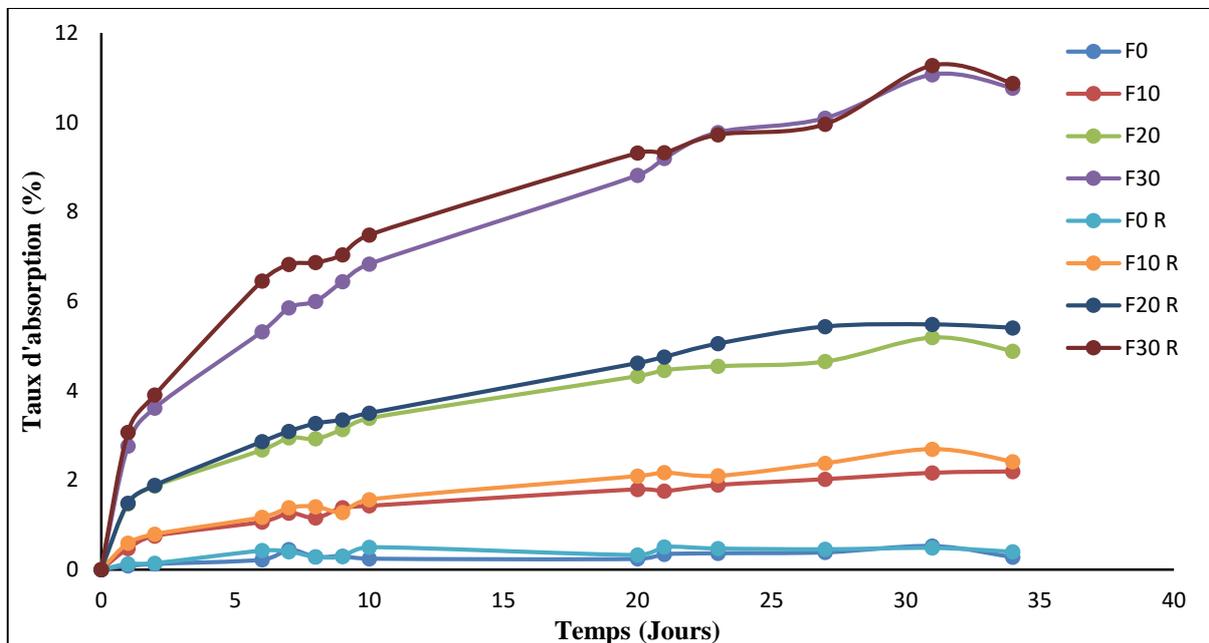


Figure III.2 : Taux d'absorption d'eau du PVC et des composites PVC/FM en fonction du taux de charge et du temps.

La figure III.3, montre une comparaison de la variation d'absorption d'eau des différents matériaux élaborés avant et après recyclage en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée. On voit que les composites recyclés enregistrent la même allure que celle des composites avant recyclage, ce qui est en accord avec les résultats de **Omdeo et al. [66]**, qui ont travaillé sur des composites à base de PVC recyclé et renforcé par la cendre volante.

On remarque aussi que l'absorption d'eau a augmenté légèrement pour les matériaux recyclés. Une augmentation de 0.32 % pour le PVC et de 6.13, 3.73 et 1.01% pour les formulations F10, F20 et F30 respectivement est enregistrée après 34 jours d'immersion dans l'eau distillée. Donc, on peut dire que le recyclage des composites PVC/FM n'a pas d'effet sur l'absorption d'eau.



**Figure III.3 :** Taux d'absorption d'eau du PVC et des composites PVC/FM recyclés et non recyclés en fonction du taux de charge et du temps.

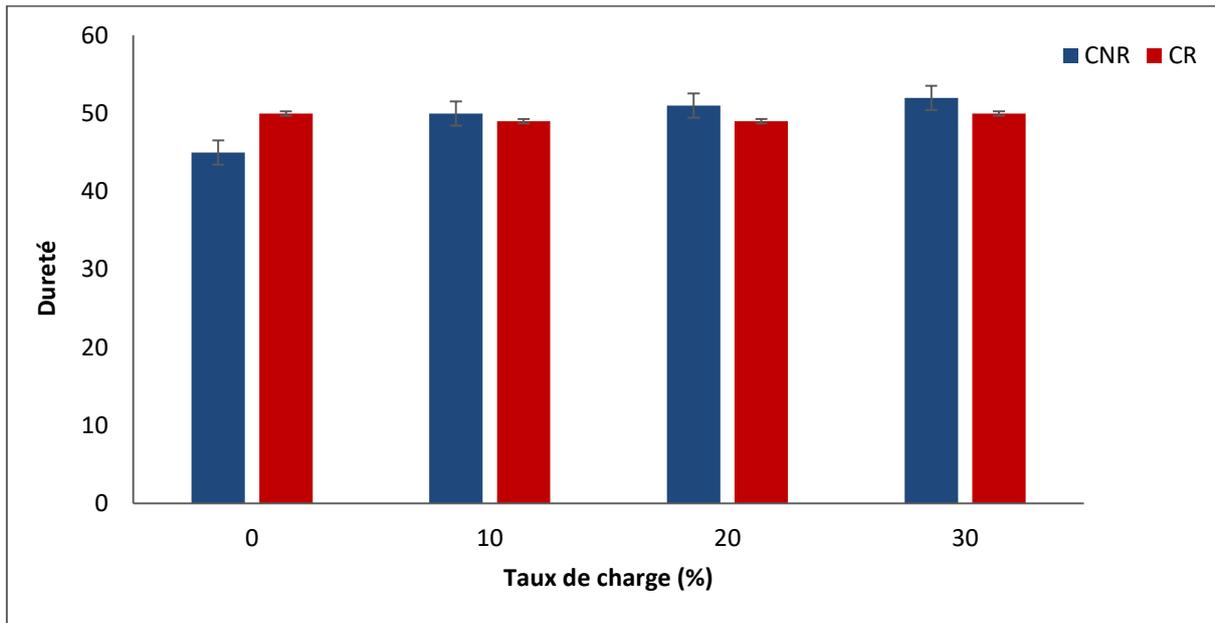
### III.1.2.2. Caractérisation mécanique

#### III.1.2.2.1. Dureté

L'objectif principal de l'essai de dureté est de fournir des informations sur la résistance d'un matériau aux forces pénétrantes [67]. L'évolution de la dureté de la matrice PVC et des composites PVC/FM pour les différents taux de charges avant et après recyclage est donnée sur la figure III.4. Cette figure montre que la dureté augmente au fur et à mesure que le taux de charge augmente. Ce comportement peut être expliqué par le fait que la farine de maïs est plus rigide que le PVC souple, par conséquent, le matériau gagne plus de résistance à la pénétration,

donc la dureté sera plus élevée. **Georgopoulos et al. [68]**, ont enregistré des résultats semblables lorsqu'ils ont travaillé sur des composites à base de PEBD et différentes fibres cellulosiques.

En comparant les résultats de la dureté des composites avant et après recyclage, on voit que la dureté du PVC non chargé a augmenté légèrement après recyclage. Par contre pour les matériaux chargés, on a enregistré une très légère diminution de ce paramètre après recyclage pour les trois formulations.



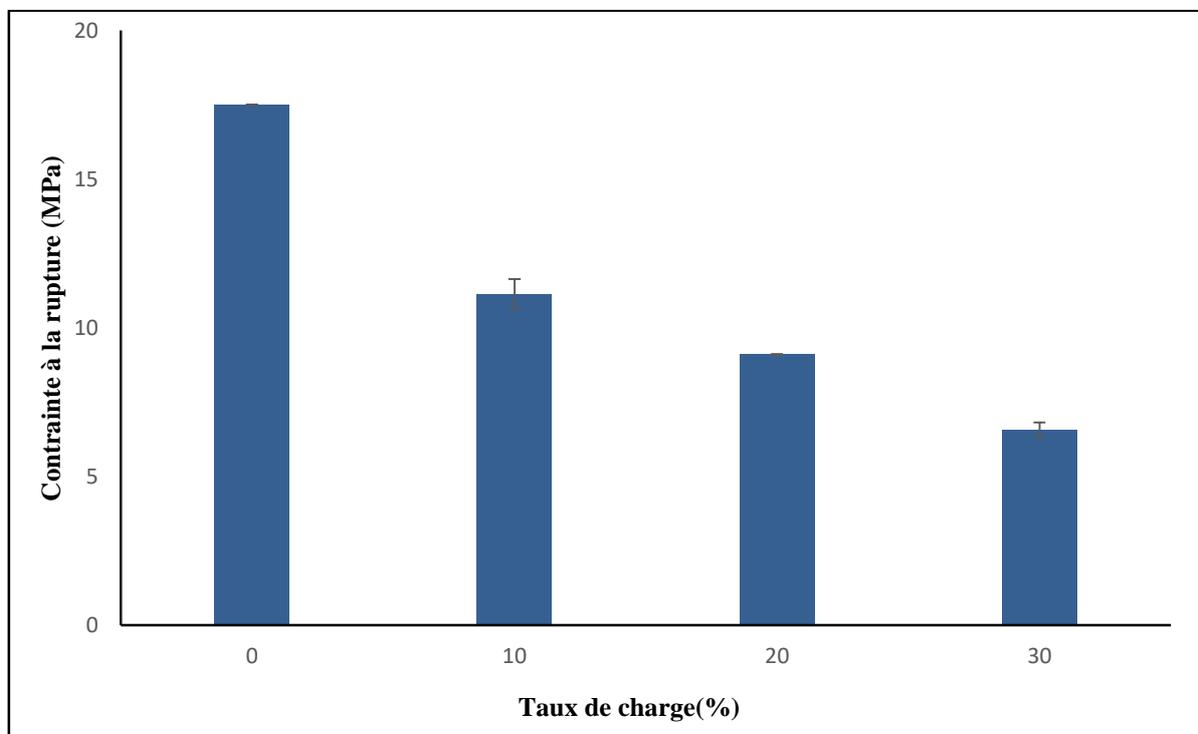
**Figure III.4 :** Dureté du PVC et des composites PVC/FM recyclés et non recyclés en fonction du taux de charge.

### III.1.2.2.2. Test de traction

#### III.1.2.2.2.1 Contrainte à la rupture

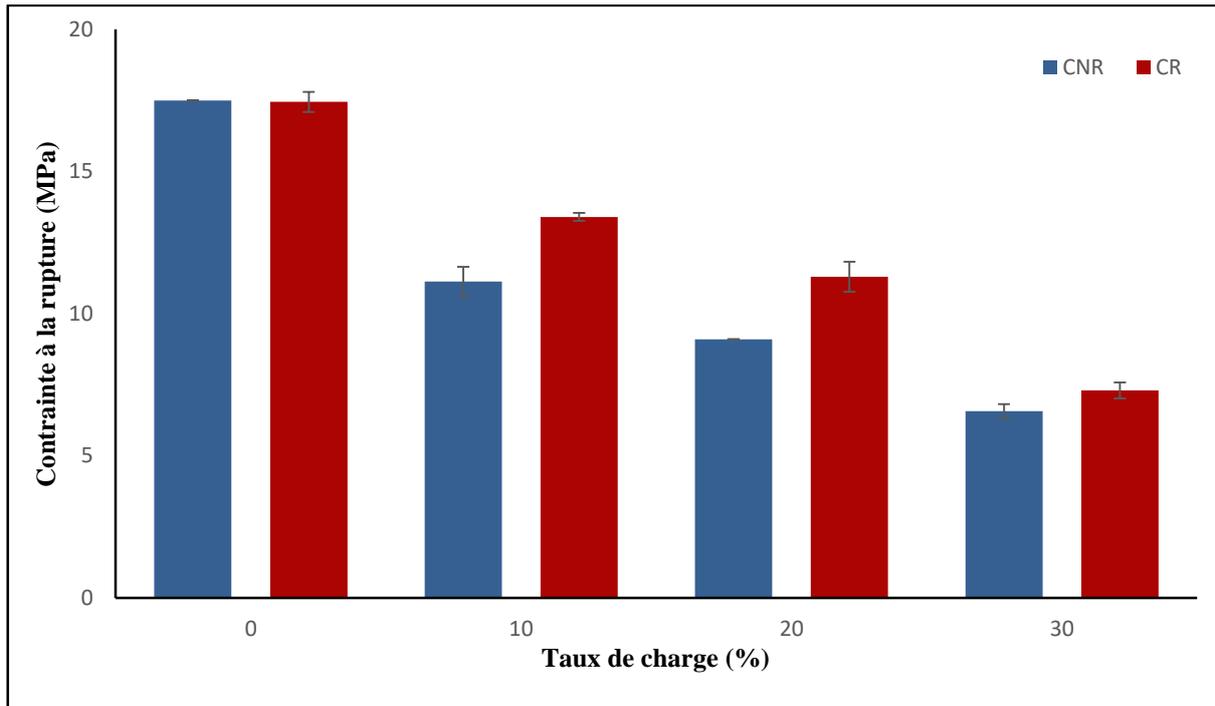
La figure III.5, illustre l'évolution de la contrainte à la rupture des composites PVC/FM en fonction du taux de charge. On constate que cette grandeur a tendance à diminuer avec l'introduction de la FM dans la matrice PVC et que cette diminution augmente au fur et à mesure que le taux de charge augmente. Une baisse de 36.38%, 48% et 67.48% pour les formulations F10, F20 et F30 respectivement par rapport au PVC non chargé est enregistrée. Cela, est attribué au non renforcement de la matrice par la charge et à la diminution des forces de liaison entre la charge et la matrice, qui obstrue la propagation d'effort [63]. Ces résultats sont prévisibles et sont en accord avec ceux obtenus par d'autres chercheurs qui ont travaillé sur les composites

PEBD/amidon de maïs [61, 63]. Ils ont expliqué ce résultat par la tendance des particules de la farine de maïs à se regrouper en formant des agglomérats qui induisent des hétérogénéités et un transfert de contraintes non uniformes au sein de la matrice, par conséquent il se produit une fragilisation du matériau.



**Figure III.5 :** Contrainte à la rupture du PVC et des composites PVC/FM en fonction du taux de charge.

Pour les composites recyclés (figure III.6), une augmentation de la contrainte est enregistrée sur tous les composites par rapport à ceux avant recyclage. Une augmentation de 20.36%, 24.18%, 11.17% pour les formulations F10, F20 et F30 respectivement est enregistrée. Cela, est peut-être dû à une meilleure dispersion de la FM dans la matrice PVC après recyclage, ce qui infère un meilleur transfert de contrainte dans la matrice PVC. Šercer et al. [69], ont enregistré une amélioration des propriétés mécaniques après chaque cycle de recyclage des composites PP/fibre de bois.

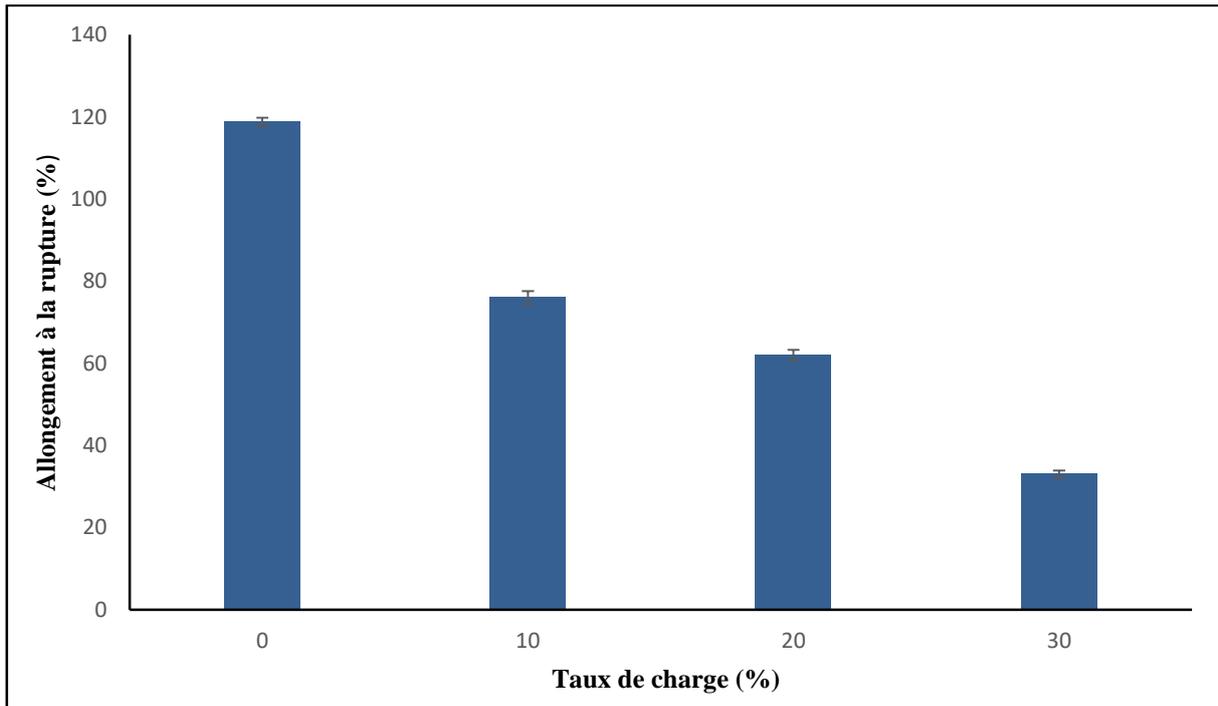


**Figure III.6 :** Contrainte à la rupture du PVC et des composites PVC/FM recyclés et non recyclés en fonction du taux de charge.

#### III.1.2.2.2 Allongement à la rupture

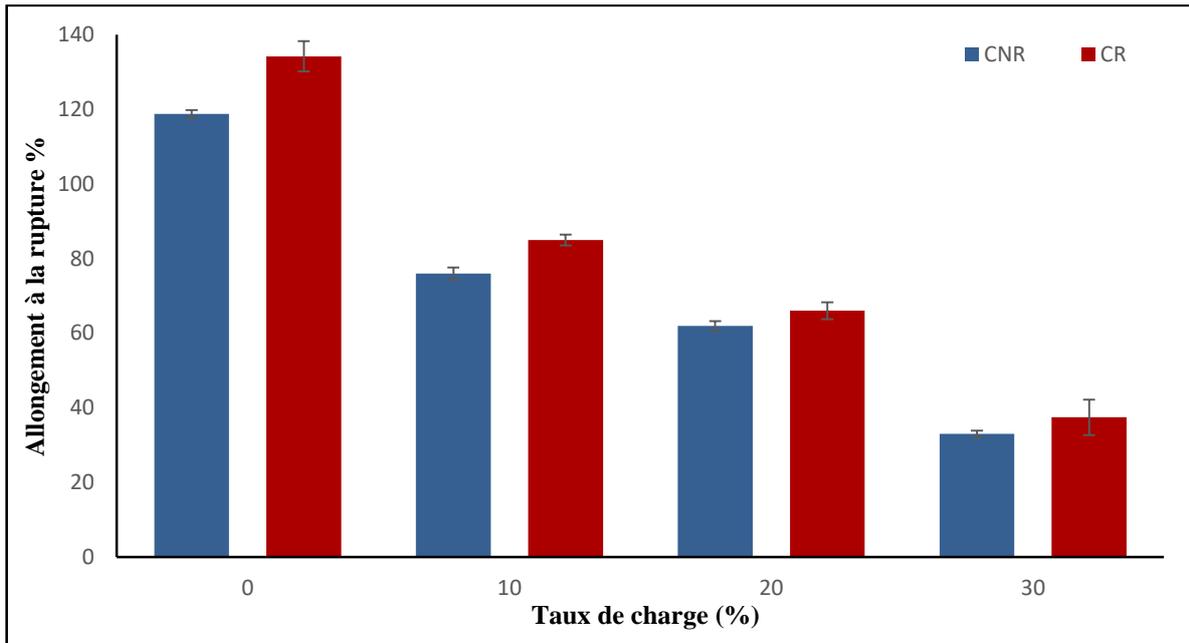
La figure III.7, montre l'évolution de l'allongement à la rupture des composites PVC/FM en fonction du taux de charge. On remarque que cette grandeur a tendance à diminuer d'une manière significative avec l'introduction et l'augmentation de taux de charge dans la matrice. L'allongement passe de 118,75% pour le PVC à 75,99%, 61,99% et 33 % pour les composites chargés avec 10, 20 et 30% en FM respectivement. Ce résultat est expliqué d'une part, par la nature hydrophile de la FM qui absorbent plus d'humidité et provoque un gonflement dans la matrice polymère, d'autre part en raison du volume qu'occupe les particules de la charge, les interactions inter-chaînes et la mobilité des chaînes polymériques se réduisent en créant des défauts dans le système et par la suite une fragilisation de matériau [70]. Des résultats similaires ont été observés sur les composites PVC/sciure de bois [71].

**Shaharuddin et al. [64]**, ont expliqué la diminution de l'allongement des composites PEBD/amidon avec l'augmentation du taux de charge par la génération de forces de déformation internes et d'une mauvaise interface matrice-amidon.



**Figure III.7 :** Allongement à la rupture du PVC et des composites PVC/FM en fonction du taux de charge.

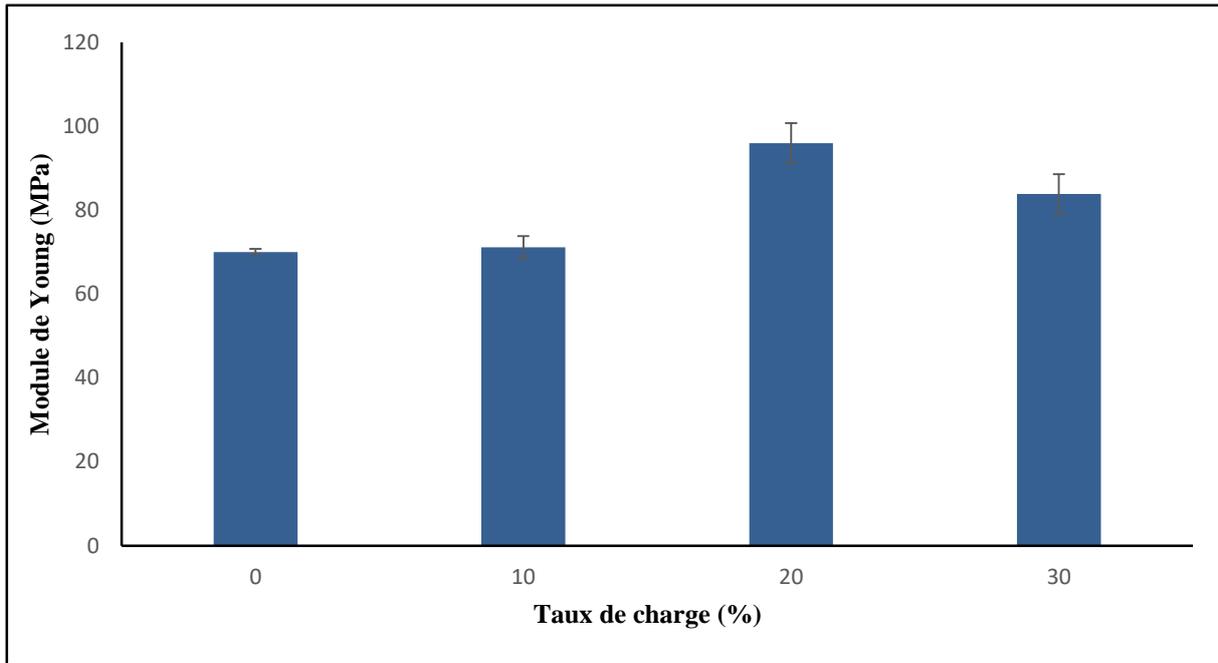
Cependant, on remarque que le recyclage des composites PVC/FM, améliore l’allongement à la rupture du PVC et des de tous les composites (figure III.8). Une augmentation de 11,78%, 6,54%, 13,47% est obtenue pour les formulations F10, F20 et F30 respectivement par rapport aux matériaux non recyclés. Cette amélioration s’explique par une meilleure homogénéisation après recyclage ce qui favorise une meilleure dispersion de la FM dans la matrice PVC, par conséquent une meilleure adhérence interfaciale [69, 72].



**Figure III.8 :** Allongement à la rupture du PVC et des composites PVC/FM recyclés et non recyclés en fonction du taux de charge.

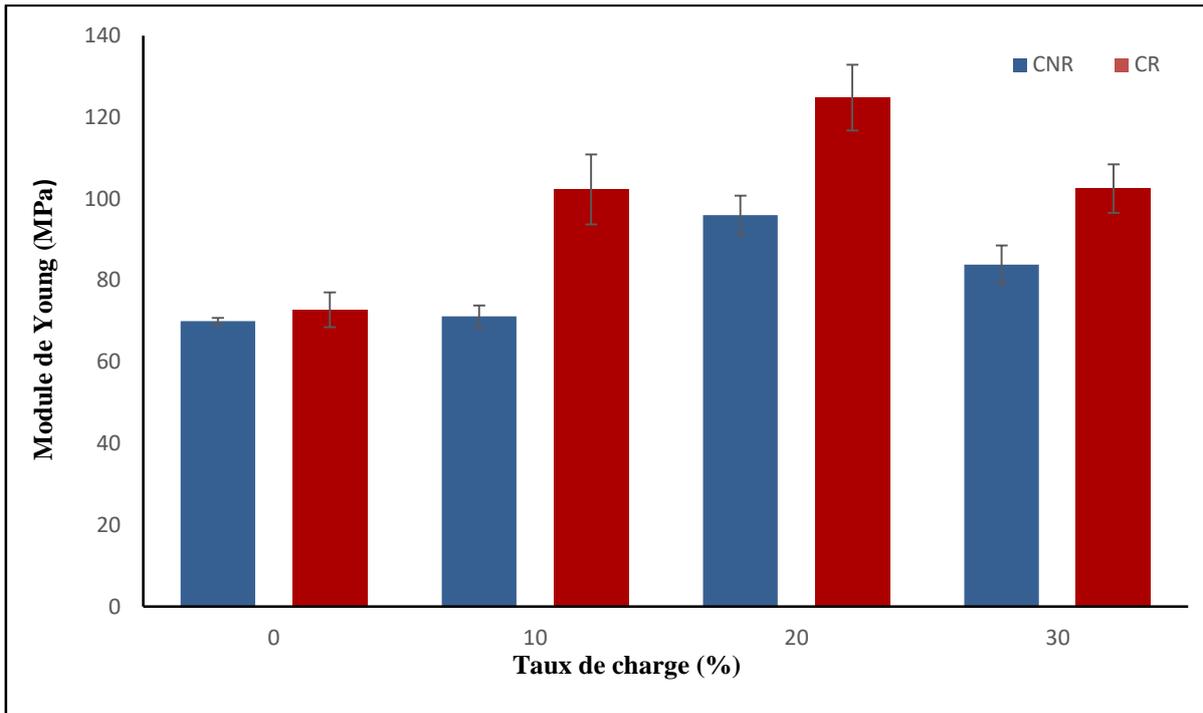
#### III.1.2.2.2.3 Module de Young

La figure III.9, met en évidence l'évolution du module de Young des composites PVC/FM en fonction du taux de charge. Ces résultats, montrent que l'introduction des granules de la farine de maïs dans la matrice PVC, augmente la rigidité des matériaux pour les formulations F10 et F20, qui se traduit par l'augmentation du module de Young mais, une diminution du module de Young est enregistrée pour un taux de charge de 30% en FM. Cela, peut s'expliquer par la nature rigide de la FM par rapport au PVC souple d'après **Djidjelli et al. [73]**, le module dépend de la dispersion, de l'orientation, du facteur de forme et même de la compatibilité et à partir de 20 % de charge végétale, il y a une mauvaise dispersion de cette charge dans la matrice polymère. En effet, à fortes teneurs en charge, le matériau devient rugueux et la surface se fissure.



**Figure III.9 :** Module de Young du PVC et des composites PVC/FM en fonction du taux de charge.

L'effet du recyclage sur le module de Young des composites PVC/FM est montré sur la figure III.10. On voit que le recyclage a permis d'améliorer la rigidité pour les différents taux de charge. Cela, est peut-être dû au fait que lors du calandrage les particules s'encombrent et réduisent l'interaction particule-matrice, ce qui donne naissance à un matériau plus rigide [74]. Les mêmes résultats ont été obtenus par **Pedroso et al.** [75], lors de l'étude des propriétés en traction des composites PEBD recyclé/Amidon de maïs. Ils ont expliqué l'augmentation du module de Young des composites par le fait que les radicaux exposés lors du recyclage ont conduit à la réticulation et à la ramification le long des chaînes, par conséquent, le polymère recyclé est devenu plus rigide.



**Figure III.10 :** Module de Young du PVC et des composites PVC/FM recyclés et non recyclés en fonction du taux de charge.

### III.1.2.3. Vieillessement thermique

Le changement de couleur est la première indication de la dégradation thermique des polymères. Les figures III.11 et III.12, montrent les résultats du test de vieillissement des composites PVC/FM avant et après recyclage respectivement. On remarque que les échantillons recyclés et non recyclés ont subi des changements de couleur légers par rapport aux échantillons de référence (0 min) et le niveau de la couleur produite semble être plus prononcé au fur et à mesure que le temps du vieillissement augmente. Ce changement de couleur résulte principalement de la dégradation thermique [64].

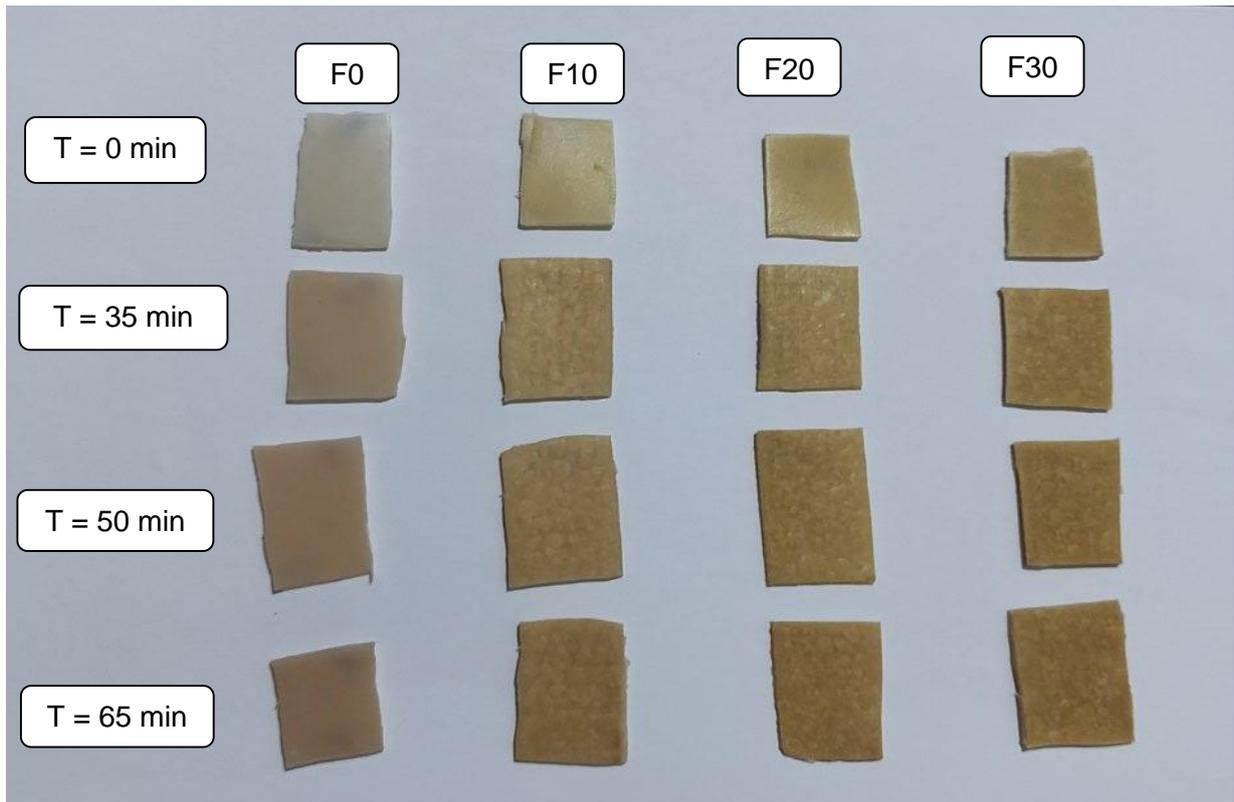


Figure III.11 : Test du vieillissement du PVC et des composites PVC/FM.

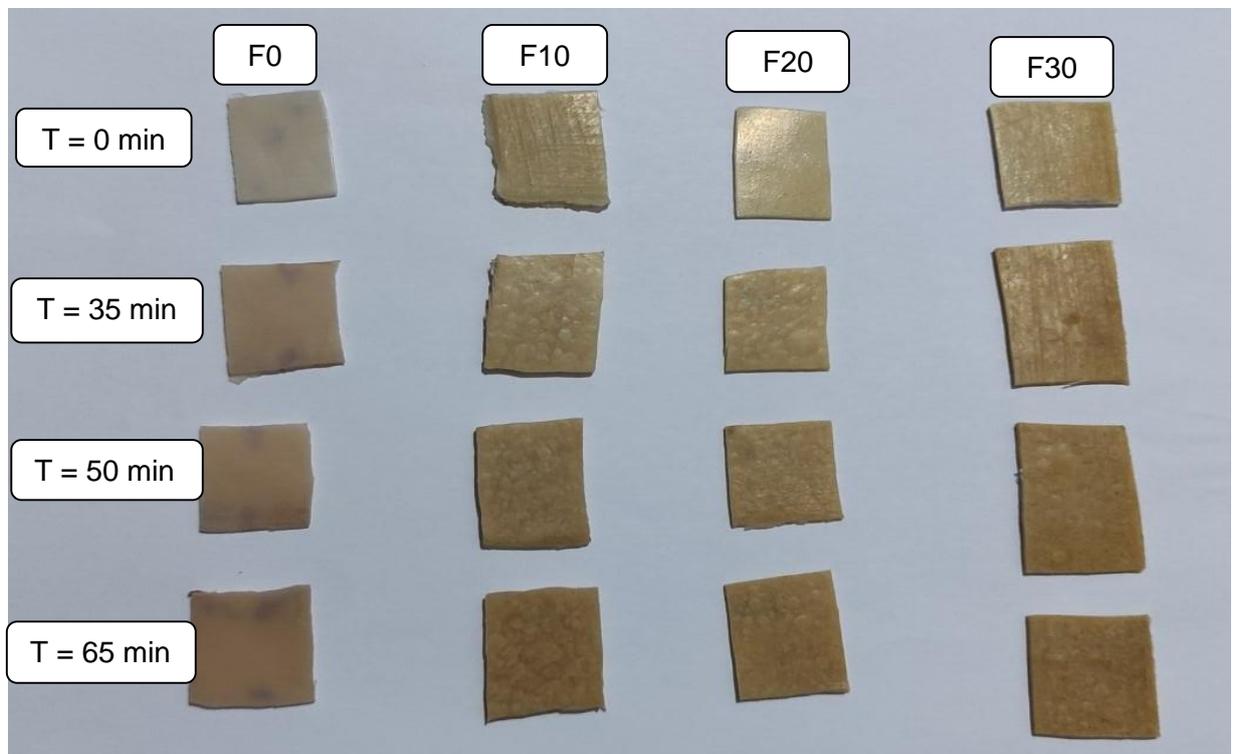


Figure III.12 : Test du vieillissement du PVC et des composites PVC/FM recyclés.

### III.1.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Cette analyse est effectuée dans le but d'étudier l'effet de l'introduction de la farine de maïs comme charge dans le PVC sur les interactions charge/matrice et aussi sur l'effet du recyclage des composites PVC/FM élaborés sur ces interactions.

La figure III.13, montre les spectres IRTF enregistrés pour la farine de maïs utilisée dans notre étude. Selon plusieurs travaux de recherche [63, 76, 77], le spectre de la farine de maïs a le même profil que celui de l'amidon natif et les attributions des fonctions chimiques pour chaque bande d'absorption qui apparaît sur les spectres IRTF de la farine de maïs sont comme suit :

Il y a trois bandes caractéristiques de l'amidon entre  $990\text{ cm}^{-1}$  et  $1160\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C-O. Les bandes à  $1150\text{ cm}^{-1}$ ,  $1080\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des liaisons C-O-H de l'amidon et les bandes entre  $990\text{ cm}^{-1}$  et  $1030\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la vibration de déformation des liaisons C-O d'anhydroglucose. La bande à  $1650\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'absorption d'eau dans la région amorphe de l'amidon. La bande à  $2920\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration d'élongation asymétrique des liaisons C-H. une large bande due à la liaison hydrogène du groupement hydroxyle apparaît à  $3400\text{ cm}^{-1}$  et qui est caractéristique de la vibration d'élongation des hydroxyles O-H de l'amidon.

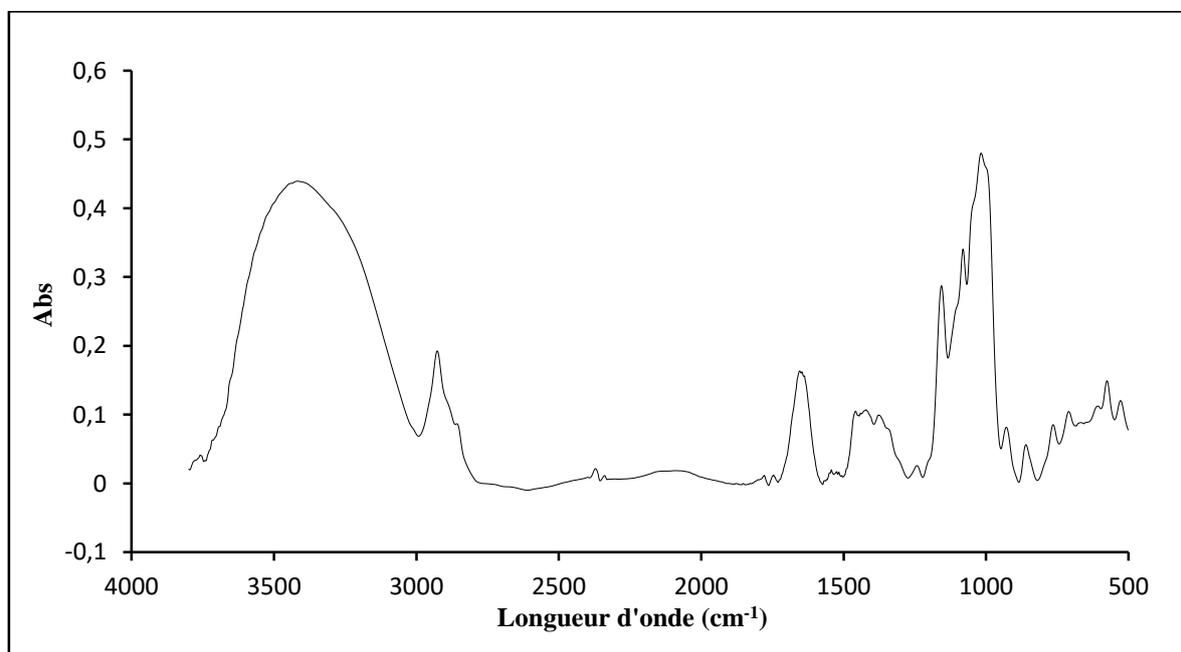
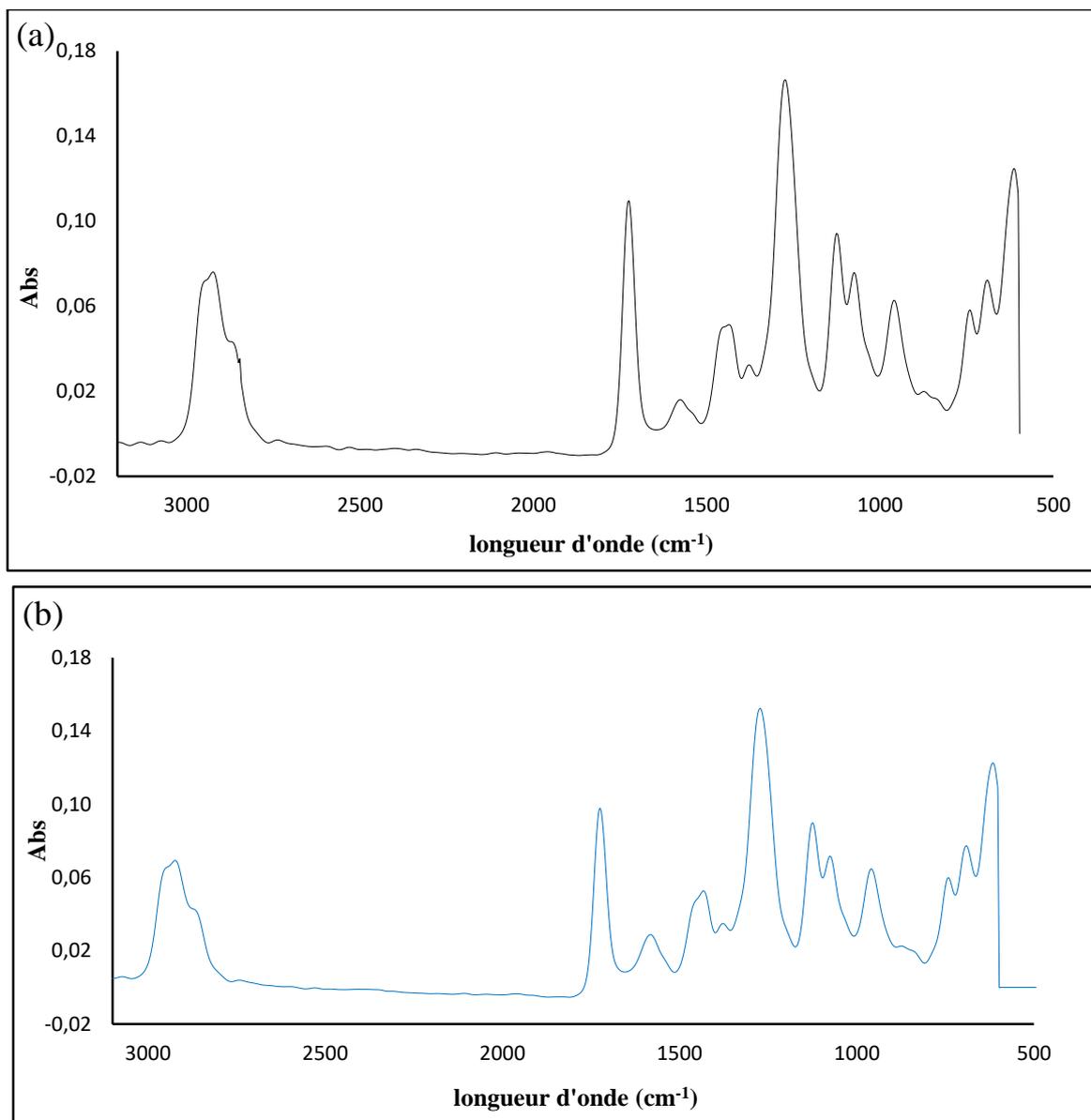


Figure III.13 : Spectres IRTF de la farine de maïs.

La figure III.14, montre les spectres du PVC avant et après recyclage. D'après **Bodîrlău et al. [78]**, les bandes caractéristiques du PVC peuvent apparaître dans trois régions, comme suit :

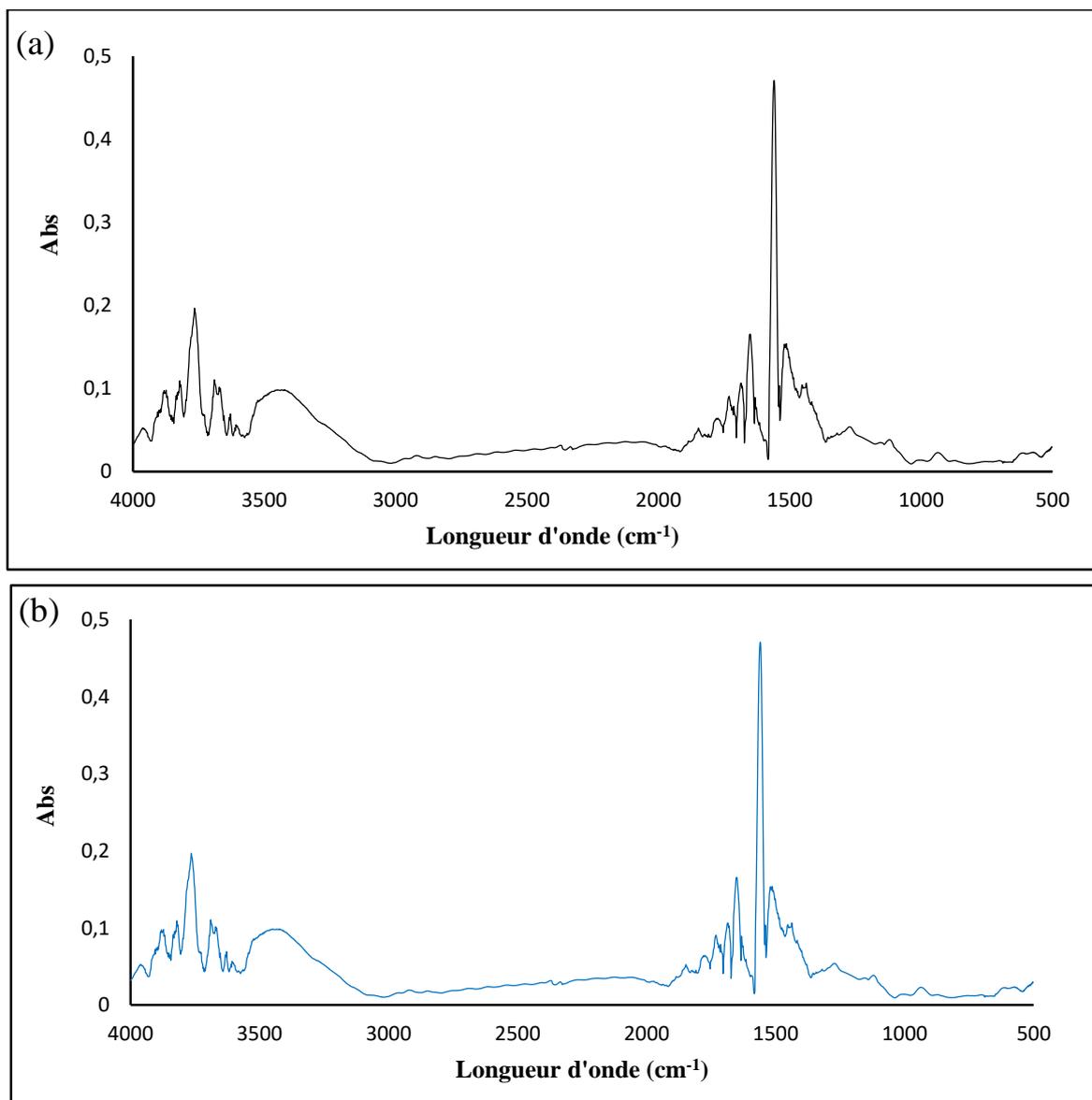
- ✓ La première région correspond à la bande d'élongation de la liaison C-Cl, repérée dans la gamme  $600-700\text{ cm}^{-1}$  qui se traduit par un pic à  $609\text{ cm}^{-1}$ .
- ✓ La deuxième région caractéristique de l'élongation de la liaison C-C située entre  $900$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ .
- ✓ La troisième région, située dans la gamme  $1250-2970\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la déformation des C-H qui se traduit par un pic à  $1268\text{ cm}^{-1}$  et un pic à  $2915\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation de  $\text{CH}_2$ .



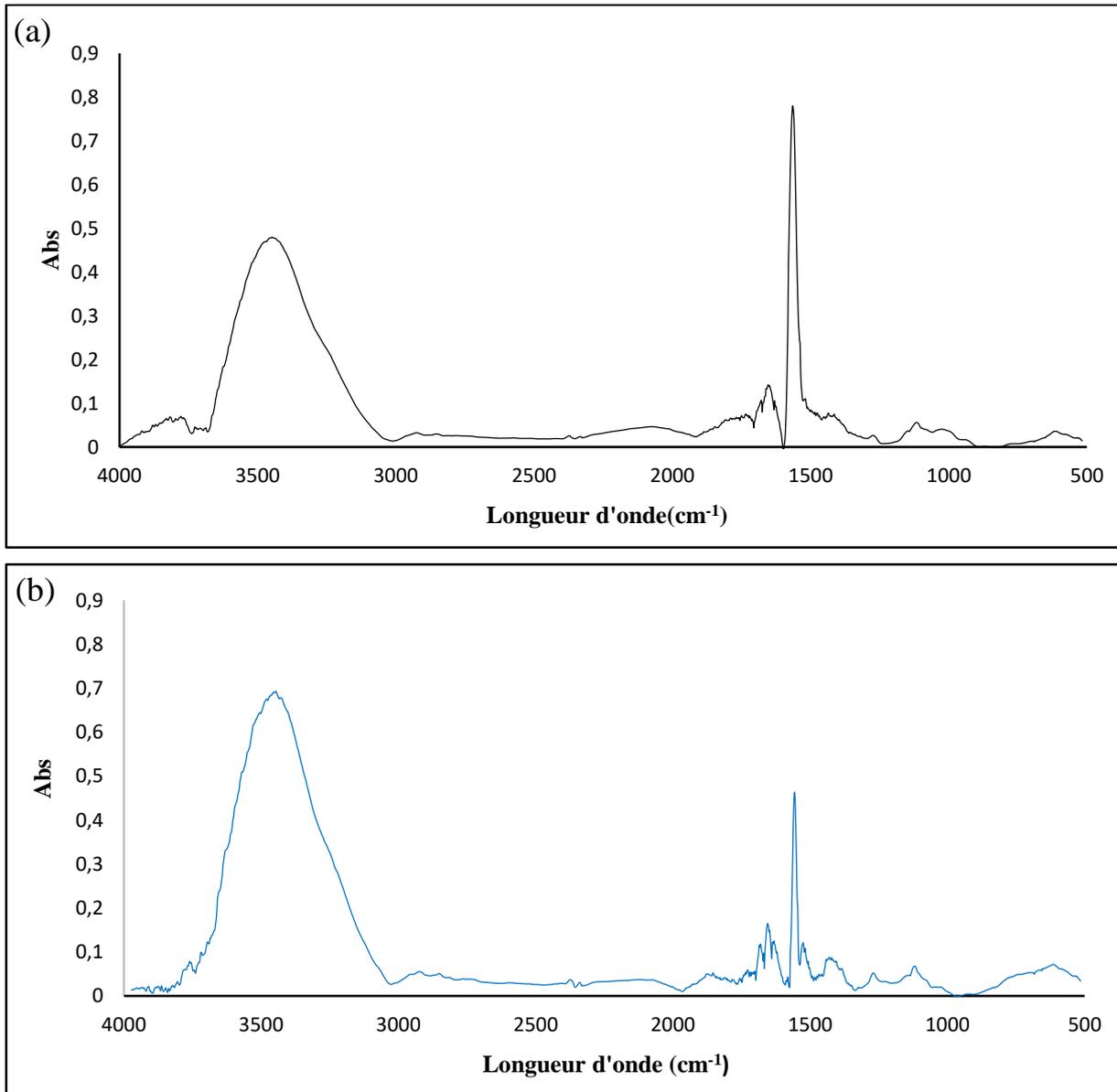
**Figure III.14** : Spectres IRTF du (a) PVC non recyclé, (b) PVC recyclé.

Les figures III.15 et III.16, montrent les spectres enregistrés sur les composites PVC/FM recyclés et non recyclés avec un taux de charge de 20 et 30% respectivement. Pour chaque formulation on peut voir l'apparition des mêmes pics enregistrés sur les spectres des composites recyclés et ceux avant recyclage. Cela, signifie que le recyclage de ces matériaux n'a pas d'effet sur les interactions physiques entre la charge et la matrice.

Pour les composites PVC/FM chargés à 30%, on remarque que l'intensité du pic enregistrée à  $3500\text{ cm}^{-1}$  et qui est caractéristique de la vibration d'élongation des hydroxyles (O-H) de l'amidon a augmenté après le recyclage. Ceci peut être expliqué par le fait que le recyclage a permis d'avoir une meilleure dispersion de la charge dans la matrice.



**Figure III.15 :** Spectres IRTF du composite PVC/FM à 20% de charge : (a) composite non recyclé, (b) composite recyclé.



**Figure III.16 :** Spectres IRTF du composite PVC/FM à 30% de charge : (a) composite non recyclé, (b) composite recyclé.

### III.2. Etude technico-économique

Dans la première partie de ce chapitre on a pu déterminer les différentes caractéristiques du PVC vierge et des composites PVC/FM élaborés et les comparer ensuite aux mêmes formulations recyclés. L'objectif de la deuxième partie de ce chapitre est de comparer les prix de formulation des différents composites PVC/FM préparés avec les différents taux de charges par rapport à celui du PVC non chargé.

### III.2.1.Prix du PVC formulé

Le tableau suivant donne le cout du PVC compound ainsi les différents prix de la résine et les additifs (DOP, stabilisant thermique et le plastifiant).

Exemple de calcul du cout partiel de DOP :  $28,76 \times 580 \div 100 = 166,81$  DA/Kg

**Tableau III.2** : Le prix du PVC, des additifs du PVC et du PVC compound.

Constituants	Qt (Kg)	m (%)	Prix unitaire (DA/Kg)	coût partiel (DA/Kg)
PVC	7,92	65,45	344,54	225,51
DOP	3,48	28,76	580	166,81
Stabilisant thermique	0,58	4,79	250	11,98
Acide stéarique	0,12	0,99	260	2,58
<b>Total (PVC compound)</b>	12,1	100		406,89

### III.2.2.Prix des différentes formulations des composites PVC/FM

Afin de pouvoir faire une comparaison entre les prix avant et après introduction de la charge, le calcul des coûts est présenté sur le Tableau III.3.

**Tableau III.3** : Le coût des différentes formulations.

Formulation		m (%)	Prix unitaire (DA/Kg)	Coût partiel (DA/Kg)
F10	PVC	90	406,89	366,20
	FM	10	90	9
	<b>Total</b>			375,20
F20	PVC	80	406,89	325,51
	FM	20	90	18
	<b>Total</b>			343,51
F30	PVC	70	406,89	284,82
	FM	30	90	27
	<b>Total</b>			311,82

Après l'introduction de la FM dans la matrice PVC, on constate que le prix diminue de 31.689 DA, 63.378DA, 95.607 DA par rapport au prix du PVC vierge pour les formulations F10, F20 et F30 respectivement. Ainsi les prix des différentes formulations peuvent être aussi visualisés sur la figure suivante.

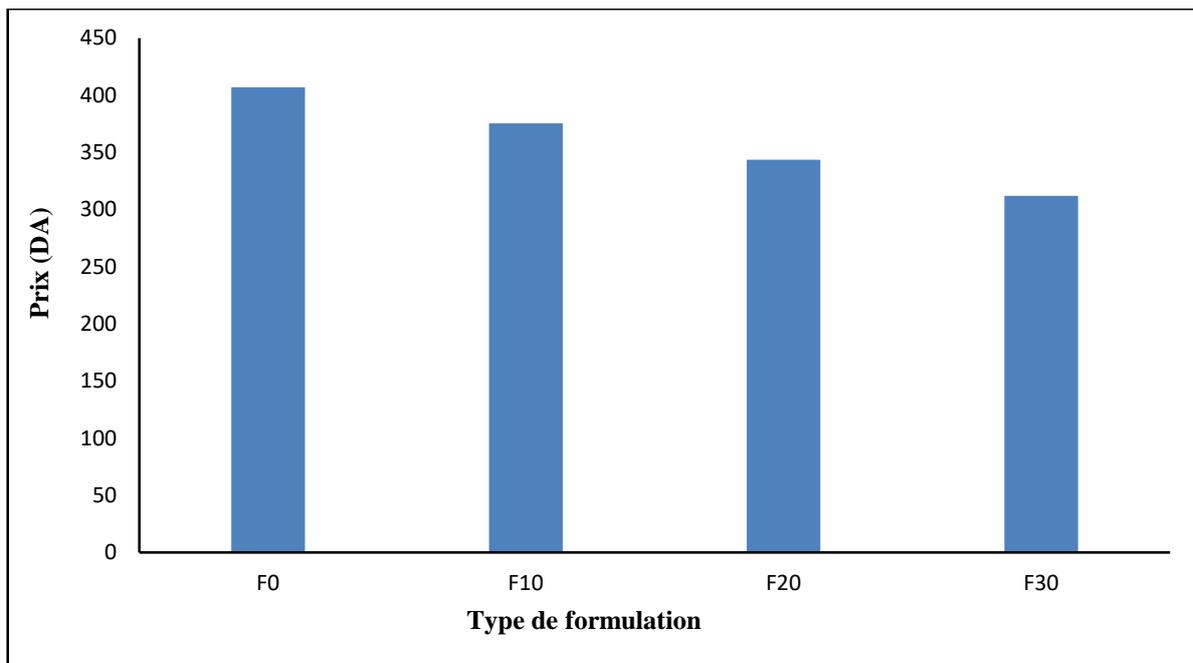


Figure III.17 : Coût des différentes formulations.

## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Le but du travail présenté dans ce mémoire est d'étudier la faisabilité du recyclage des composites PVC/farine de maïs. Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'effet du recyclage (mécanique/thermique) sur les propriétés physiques, thermiques, mécaniques des composites élaborés.

L'étude expérimentale a été menée en trois étapes :

- La première, consiste à élaborer les composites PVC/FM, par le procédé de calandrage et de moulage par compression.
- La deuxième, concerne le recyclage des composites par le procédé de calandrage et de moulage par compression.
- La troisième, consiste à caractériser les composites PVC/FM recyclés et non recyclés.

L'analyse des résultats expérimentaux enregistrés nous a permis de tirer les principales conclusions suivantes :

### ➤ **Caractérisation de la farine de maïs :**

Les résultats obtenus montrent que la FM a une faible densité, une porosité moyenne, très riche en matière sèche avec un taux d'humidité faible.

### ➤ **Caractérisation des composites PVC/FM recyclés et non recyclés :**

- L'introduction de la FM comme charge dans le PVC n'a pas d'effet sur la densité des composites élaborés et le recyclage de ces derniers n'affecte pas aussi ce paramètre.

- L'absorption d'eau augmente avec l'augmentation du taux de charge dans le PVC et du temps d'immersion dans l'eau distillé, et le recyclage des composites PVC/FM n'a pas d'influence sur l'absorption d'eau.

- L'étude des propriétés mécaniques en traction des composites PVC/FM a montré une diminution de la contrainte à la rupture et de l'allongement par rapport à la matrice PVC avec l'augmentation du taux de charge. Par contre une augmentation de la rigidité a été enregistrée. Après recyclage, une amélioration significative de toutes les propriétés en traction a été enregistrée.

- L'étude du vieillissement a montré une augmentation de la rigidité des composites PVC/FM élaborés ainsi qu'un changement de couleur.

- L'analyse par IRTF nous a permis de constater que le recyclage n'a pas d'influence sur les interactions physiques entre les différents constituants des composites.

➤ **Etude du prix de revient des composites PVC/FM :**

Cette étude a montré que l'incorporation de la farine de maïs dans la matrice PVC a diminué le prix du composite par rapport au PVC vierge.

### **Perspectives**

Il serait intéressant de poursuivre cette étude :

- En utilisant d'autres techniques d'analyse (MEB, ATG, DRX, Test de toxicité) pour caractériser les composites élaborés.
- En effectuant plusieurs cycles de recyclage et étudier les propriétés des composite après chaque cycle.
- En caractérisant les composites qui ont subi le test de vieillissement thermique par différentes techniques d'analyses.
- En faisant une étude technico-économique sur les composites recyclés et comparer leur prix de revient par rapport aux composites non recyclés.

## **Références bibliographiques**

Références bibliographiques

[1] **COULIBALY, Mamadou.** Modélisation micromécanique et caractérisation expérimentale du comportement des matériaux hétérogènes élastoviscoplastiques : application à la valorisation des polymères recyclés [en ligne]. Thèse de doctorat : Mécanique des matériaux. Metz : Université Paul Verlaine, 2018. [Consulté le 15/05/2022].

Disponible sur : <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752600/document>.

[2] **OCDE.** Des politiques meilleures pour une vie meilleure [en ligne]. [Consulté le 16/05/2022].

Disponible sur : [https://www.oecd.org/fr/environnement/la-pollution-plastique-ne-cesse-de-croitre-tandis-que-la-gestion-et-le-recyclage-des-dechets-sont-a-la-traine.htm#:~:text=La%20production%20mondiale%20de%20d%C3%A9chets,et%20textiles%20\(11%20%25\)](https://www.oecd.org/fr/environnement/la-pollution-plastique-ne-cesse-de-croitre-tandis-que-la-gestion-et-le-recyclage-des-dechets-sont-a-la-traine.htm#:~:text=La%20production%20mondiale%20de%20d%C3%A9chets,et%20textiles%20(11%20%25)).

[3] **SAHI, Samira.** Effet de l'introduction d'une charge végétale sur les propriétés et la biodégradabilité des composites PEBD/farine de maïs. Thèse de doctorat : Génie des procédés. Bejaia : Université A. Mira, 2016, 126 p.

[4] **BARBARA RATIARISOA, Lisa.** Etude de matériaux naturels 2D – Potentialités d'utilisation comme renfort de matériaux composites [en ligne]. Thèse de doctorat : Chimie des matériaux. Pointe-à-Pitre : Ecole doctorale Milieu insulaire tropical à risque : protection, valorisation, santé et développement, 2019. [Consulté le 16/03/2022].

Disponible sur : <http://www.theses.fr/2019ANTI0393>.

[5] **MOOTHOO, Julien. GARNIER, Christian. OUAGNE, Pierre.** Recyclage de déchets de production de composites thermoplastiques par moulage en compression [en ligne]. Journées nationales sur les composites - JNC 20, Jun 2017, Champs-sur-Marne, France. [Consulté le 17/05/2022].

Disponible sur : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02487166/document>.

[6] **L'élémentarium.** Le polychlorure de vinyle [en ligne]. [Consulté le 16/05/2022].

Disponible sur : <https://lelementarium.fr/product/pvc/>.

[7] **L'expo permanente.** L'emballage de demain [en ligne]. [Consulté le 17/05/2022].

Disponible sur : <https://www.usinenouvelle.com/expo/guides-d-achat/l-essentiel-a-savoir-sur-le-pvc-31>.

[8] **OKI, Faouzi.** Les importations des matières plastiques en hausse. Djazairess [en ligne]. [Consulté le 17/05/2022].

Disponible sur : <https://www.djazairess.com/fr/lnr/278698>.

- [9] Les charges inorganiques comme renforts des polymères thermoplastiques [en ligne]. [Consulté le 18/05/2022].  
Disponible sur : <http://csidoc.insalyon.fr/these/2000/reynaud/chap1.pdf>.
- [10] **BOUAZZA, Hadjer**. Recyclage des matériaux composites thermodurcissables à usage naval [en ligne]. Mémoire de Magister : Physique. Oran : Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed Boudiaf », 2010. [Consulté le 15/03/2022].  
Disponible sur : [http://www.univ-usto.dz/theses\\_en\\_ligne/doc\\_num.php?explnum\\_id=344](http://www.univ-usto.dz/theses_en_ligne/doc_num.php?explnum_id=344).
- [11] **HOUIDEG, Abdellah**. Transfert de charge et frottement Fibre/Matrice d'un matériau composite (T300/914) [en ligne]. Mémoire de Magister : Physique. Oran : Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed Boudiaf », 2012. [Consulté le 15/03/2022].  
Disponible sur : [http://www.univ-usto.dz/theses\\_en\\_ligne/doc\\_num.php?explnum\\_id=544](http://www.univ-usto.dz/theses_en_ligne/doc_num.php?explnum_id=544).
- [12] **BOUDJEMA, Hayet Latifa**. Élaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables [en ligne]. Thèse de Doctorat : Sécurité Industrielle et Environnement. Oran : Université d'Oran 2, 2016. [Consulté le 17/03/2022].  
Disponible sur : <https://ds.univ-oran2.dz:8443/bitstream/123456789/468/1/These.pdf>.
- [13] **Glossaire des matériaux composites**, Caractérisation, imagerie et analyse des Matériaux naturels et synthétiques du centimètre au nanomètre (CARMA). Actualisation octobre 2006.
- [14] **BELHADJ AHMED, Fatiha**. Étude de la diffusion d'un matériau composite « résine époxy » [en ligne]. Mémoire de Magister : Physique. Oran : Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed Boudiaf », 2014. [Consulté le 17/03/2022].  
Disponible sur : [http://www.univ-usto.dz/theses\\_en\\_ligne/doc\\_num.php?explnum\\_id=2848](http://www.univ-usto.dz/theses_en_ligne/doc_num.php?explnum_id=2848).
- [15] **BERTHELOT, Jean-Marie**. Matériaux composites : Comportement mécanique et analyse des structures [en ligne]. Paris : Masson 2<sup>e</sup> édition, 1996. [Consulté le 17/03/2022].  
Format PDF disponible sur : [https://ulyse.univ-lorraine.fr/discovery/fulldisplay?vid=33UDL\\_INST:UDL&docid=alma991001099889705596&lang=fr&context=L&adaptor=Local%20Search%20Engine](https://ulyse.univ-lorraine.fr/discovery/fulldisplay?vid=33UDL_INST:UDL&docid=alma991001099889705596&lang=fr&context=L&adaptor=Local%20Search%20Engine).
- [16] **MEYER, Nathalie**. Matériau composite à matrice céramique : qu'est-ce que c'est ? Futura Sciences [en ligne]. [Consulté le 18/03/2022].  
Disponible sur : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-composite-matrice-ceramique-15248/>.
- [17] **MEYER, Nathalie**. Matériau composite à matrice métallique : qu'est-ce que c'est ? Futura Sciences [en ligne]. [Consulté le 18/03/2022].  
Disponible sur : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-composite-matrice-metallique-15250/>.

[18] **ZAPATA-MASSOT, Céline.** Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux [en ligne]. Thèse de doctorat : Génie des Procédés et Environnement. Toulouse : L'institut National Polytechnique, 2004. [Consulté le 19/03/2022].

Disponible sur : <http://www.theses.fr/2004INPT025G>.

[19] **TRAORE, Brahiman.** Élaboration et caractérisation d'une structure composite (sable et déchets plastiques recyclés) : Amélioration de la résistance par des charges en argiles [en ligne]. Thèse de doctorat : Matériaux. Côte d'Ivoire : Université Bourgogne Franche-Comté, Université Félix Houphouët-Boigny, 2018. [Consulté le 19/03/2022].

Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02088767/document>.

[20] **FRANCK, Michaud.** Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique : Aptitude au postformage [en ligne]. Thèse de doctorat : Faculté des études supérieures. Québec : Université Laval, 2003. [Consulté le 20/03/2022].

Disponible sur : [https://dam-oclc.bac-lac.gc.ca/download?is\\_thesis=1&oclc\\_number=1273432396&id=67157fbd-b1b7-418d-a3a3-c90a3c8c42bb&fileName=21360.pdf](https://dam-oclc.bac-lac.gc.ca/download?is_thesis=1&oclc_number=1273432396&id=67157fbd-b1b7-418d-a3a3-c90a3c8c42bb&fileName=21360.pdf).

[21] **NEG HAR, Faiza.** Étude des propriétés thermiques d'un matériau composite à matrice polymère [en ligne]. Mémoire de Master : Physique. Jijel : Université de Mohamed Seddik Ben Yahia, 2020. [Consulté le 20/03/2022].

Disponible sur : <http://dspace.univjijel.dz:8080/xmlui/bitstream/handle/123456.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

[22] **GENDRE, Lionel.** Matériaux composites et structures composites. Educsol [en ligne] [Consulté le 20/03/2022].

Disponible sur : [https://eduscol.education.fr/sti/si-ens-cachan/ressources\\_pedagogiques/materiaux-composites-etstructurescomposites#:~:text=Les%20mat%C3%A9riaux%20composites%20permettent%20d,%C3%A9mentaires%20ne%20poss%C3%A8dent%20pas%20individuellement](https://eduscol.education.fr/sti/si-ens-cachan/ressources_pedagogiques/materiaux-composites-etstructurescomposites#:~:text=Les%20mat%C3%A9riaux%20composites%20permettent%20d,%C3%A9mentaires%20ne%20poss%C3%A8dent%20pas%20individuellement).

[23] **ATMANE, Souad. BARECHE, Roza.** Elaboration et caractérisation d'un matériau composite à base de PVC et de grignon d'olive local [en ligne]. Mémoire de fin d'étude : Sciences biologiques. Tizi-Ouzou : Université Mouloud Mammeri, 2017. [Consulté le 21/03/2022].

Disponible sur : <https://www.ummtto.dz/dspace/bitstream/handle/ummtto/3029/Atmane%20Souad%20%26%20Bareche%20Roza.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

[24] Généralités sur les matériaux composites [en ligne]. [Consulté le 21/03/2022].

Disponible à l'adresse : <http://thesis.univ-biskra.dz/2282/3/ChapI.PDF>.

- [25] **CASSIGNOL, C. OLIVIER, P. RICARD, A.** Influence of the dopant on the polypyrrole moisture content: effects on conductivity and thermal stability. *Journal of Applied Polymer Sciences* [en ligne]. 70 (1998) 1567-1577. [Consulté le 23/03/2022].  
Doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19981121)70:8<1567::AID-APP14>3.0.CO;2-X.
- [26] **XIAO, C. YANG, M.** Controlled preparation of physical cross-linked starch-g-PVA hydrogel. *Carbohydrate Polymers* [en ligne]. 64 (2006) 37-40. [Consulté le 24/03/2022].  
Doi: 10.1016/j.carbpol.2005.10.020.
- [27] **BANGTSSON, M. LE BAILLIF, M. OKSMAN, K.** Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fiber-Polypropylène composites. *Applied science and manufacturing* [en ligne]. 38 (2007) 1922-1931. [Consulté le 24/03/2022].  
Doi : 10.1016/j.compositesa.2007.03.004.
- [28] **VERGNES, Bruno.** Extrusion - Procédés d'extrusion bivis. *Technique de l'ingénieur* [en ligne]. Doc AM3653 v1, 2001. [Consulté le 25/03/2022].  
Disponible sur : [https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire /materiaux-th11/plasturgie-procedes-d-extrusion-42150210/extrusion-am3653/](https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/plasturgie-procedes-d-extrusion-42150210/extrusion-am3653/).
- [29] **TJONG, S. C. MENG, Y. Z.** Performance of potassium titanate whisker reinforced polyamide-6 composites. *Polymer* [en ligne]. 39 (1998) 5461-5466. [Consulté le 25/03/2022].  
Doi: 10.1016/S0032-3861(97)10294-4.
- [30] **AGASSANT, Jean-François. HINAULT, Robert.** Calandrage. *Technique de l'ingénieur* [en ligne]. Doc AM3663 v1, 2001. [Consulté le 25/03/2022].  
Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/plasturgie-fabrications-de-corps-creux-de-films-et-de-fils-42149210/calandrage-am3663/>.
- [31] **HAUDIN, J. M.** Solidification : Mise en forme des polymères [en ligne]. Paris : L'Ecole Nationale Des Mines. [Consulté le 25/03/2022].  
Disponible sur : [http://mms2.ensmp.fr/mat\\_paris/elaboration/polycop / Ch\\_11\\_ Solidif\\_Polymeres.pdf](http://mms2.ensmp.fr/mat_paris/elaboration/polycop / Ch_11_ Solidif_Polymeres.pdf).
- [32] **BOUHANK, Salim.** Elaboration de matériaux composites PVC/fibres de Genêt d'Espagne : Formulations et caractérisations [en ligne]. Thèse de doctorat : Génie des procédés. Sétif : Université Ferhat ABBAS, 2017. [Consulté le 26/03/2022].  
Disponible sur : <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/bitstream/123456789/1045/1/THESE%20Doctorat%20-Salim-.pdf>.
- [33] Short Course On FRP Composites: Overview, Characterization, Analysis, Design and Applications [en ligne]. [Consulté le 03/04/2022].

Disponibles sur : <https://www.iith.ac.in/~frp/>.

[34] PVC : qu'est-ce que c'est ? Futura Maison [en ligne]. [Consulté le 27/05/2022].

Disponible sur : <https://www.futura-sciences.com/maison/definitions/batiment-pvc-10875/>.

[35] **HARCHE**. Introduction au raffinage et à la pétrochimie [en ligne]. Faculté de Génie mécanique et de Génie des procédés. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2017. [Consulté le 03/04/2022].

Disponible sur : <https://www.univ-chlef.dz/ft/wp-content/uploads/2020/04/Cours-L2-GP-2020-Raffinage-et-petrochimie.pdf>.

[36] **TABLET, Sarra. DJOUAD, Amira**. Étude de la thermo-dégradation et la stabilisation de polychlorure de vinyle (PVC) [en ligne]. Mémoire de licence : Génie des procédés. Sétif : Université Ferhat ABBAS, 2015. [Consulté le 31/03/2022].

Disponible sur : [https://www.academia.edu/29001703/la\\_thermo\\_d%C3%A9gradation\\_et\\_la\\_stabilisation\\_de\\_polychlorure\\_de\\_vinyle\\_PVC](https://www.academia.edu/29001703/la_thermo_d%C3%A9gradation_et_la_stabilisation_de_polychlorure_de_vinyle_PVC).

[37] PVC ou Polychlorure de vinyle, une découverte par accident en 1835 et en 1872 [en ligne]. [Consulté le 01/04/2022].

Disponible sur : <https://www.kafunel.com/pvc-ou-polychlorure-de-vinyle-decouvert-1835-1872/>.

[38] **AUGIER, Laurent**. Étude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité. Thèse de doctorat : Science des Agroressources. Toulouse : L'Institut National Polytechnique, 2007, 241 p.

[39] **BOULAHIA, Hakima**. Étude du comportement physico-mécanique de nouveaux bio composites poudre de liège – PVC [en ligne]. Thèse de doctorat : Science et Génie des Matériaux. Boumerdes : Université M'hamed Bougara, 2016. [Consulté le 01/04/2022].

Disponible sur : <http://dlibrary.univ-boumerdes.dz:8080/bitstream/123456789/3489/1/BOULAHIA.pdf>.

[40] **Matériau polychlorure vinyle (PVC)** [en ligne]. [Consulté le 02/04/2022].

Disponible à l'adresse : <http://thesis.nivbiskra.dz/2721/6/Chapitre%20III%20%28mat%C3%A9riau%20utilis%C3%A9%20PVC%29.pdf>.

[41] **ADJOUJ, Ferroudja. MOHAMMEDI, Djamilia**. Étude du comportement de nouvelles formulations à base de polychlorure de vinyle (PVC) [en ligne]. Mémoire de master : Biologie. Tizi Ouzou : Université Mouloud Mammeri, 2017. [Consulté le 02/04/2022].

Disponible sur : <https://www.ummtto.dz/dspace/bitstream/handle/ummtto/3677/Adjoudj%20>

Ferroudja%20&%20Mohammedi%20%20Djamila.pdf?sequence=1.

[42] **HADDAR, Abderrahmane. MIMOUN, Zoubeyr.** L'effet du nombre du recyclage de PVC sur les propriétés du polyéthylène réticulé par le silane (PRS) [en ligne]. Mémoire de fin d'étude : Génie Chimique. Biskra : Université Mohamed Kheider, 2009. [Consulté le 03/04/2022].

Disponible sur : <https://www.memoireonline.com/07/09/2375/Leffet-du-nombre-de-recyclage-du-PVC-sur-les-proprietes-de-polyethylene-reticule-par-le-silan.html>.

[43] **LADJAL, Yamina.** Étude des migrations des plastifiants des PVC et autres polymères vers les liquides [en ligne]. Mémoire de Master : Physique. Université de Bouira, 2015. [Consulté le 03/04/2022].

Disponible sur : <http://dspace.univbouira.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/2057/1/mergedPDF10.pdf>.

[44] **SLAMA, Imène.** Caractérisation physico-mécanique des composites bioplastiques provenant de la valorisation des résidus des panneaux MDE-Etude des possibilités de recyclage [en ligne]. Mémoire de master : Ingénierie. Université de Québec, 2008. [Consulté le 03/04/2022].

Disponible sur : <https://depositum.uqat.ca/id/eprint/22/1/imeneslama.pdf>.

[45] **Owen, E. D.** Degradation and stabilization of PVC. Applied Science Publishers Ltd [en ligne], London, 1984. [Consulté le 04/04/2022].

Doi : 10.1007/978-94-009-5618-6.

[46] **CARETTE, Louis.** Lubrifiants. Technique de l'ingénieur [en ligne]. Doc A3236 v1, 1993. [Consulté le 04/04/2022].

Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/adjuvants-des-plastiques-42138210/antistatiques-lubrifiants-antichocs-a3236/lubrifiants-a3236niv10002.html>.

[47] **BELCADHI, Ferial.** L'essentiel à savoir sur le PVC. L'expo permanente [en ligne]. [Consulté le 05/04/2022].

Disponible sur : <https://www.usinenouvelle.com/expo/guides-d-achat/l-essentiel-a-savoir-sur-le-pvc-313>.

[48] **TEYSSANDIER, Fabien.** Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon [en ligne]. Thèse de doctorat : Matériaux polymères et composites. Lyon : L'Institut National des Sciences Appliquées, 2012. [Consulté le 05/04/2022]. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00708484/document>.

[49] **WERTZ, Jean-Luc.** Polymères biobasés : amidon, PLA, PHA, PE et PET. ValBiom [en ligne]. Novembre 2016. [Consulté le 05/04/2022].

Disponible sur : <https://monprojet.labiomasseenwallonie.be/download/file/fid/558>.

[50] **BENMERAD, Chadia.** Etude de la Durabilité des Matériaux Composites Polyéthylène Haute Densité / Farine de Grignons d'Olive. Thèse de doctorat : Génie des procédés. Bejaia : Université A. Mira, 2013, 173 p.

[51] **LASSAS, Boualem.** Influence du vieillissement thermique et chimique sur les propriétés du PVC utilisé dans un mélange de gainage pour câbles électriques. Thèse de doctorat : Procédés chimiques et environnement. Alger : Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2002, 178 p.

[52] **MAHROUR, Thinhinane. KHATIR, Sadjia.** Etude du comportement de nouvelles formulations à base de polychlorure de vinyle (PVC) dans le sol. Mémoire de master : biodiversité et environnement. Tizi Ouzou : Université Mouloud Mammeri, 2018, 98 p.

[53] **MKACHER, Inès.** Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques. Thèse de doctorat : Mécanique-Matériaux. Paris : École doctorale n° 432 : Science des Métiers de l'Ingénieur, 2012, 235 p.

[54] **BRUNO, Fayolle. JACQUES, Verdu.** Vieillissement et durabilité des polymères organiques. Matériaux Organiques pour la Construction et le Développement Durable 17 (2010) 161-210 [en ligne]. [Consulté le 06/04/2022].

Disponible sur : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02624286/document>.

[55] **IGNACY, Jakubowicz.** Effects of artificial and natural ageing on impact-modified poly (vinyl chloride) (PVC). Polymer Testing [en ligne]. 20 (2001) 545–5510. [Consulté le 07/04/2022].

Doi: 10.1016/S0142-9418(00)00074-X.

[56] **YANGA, Y. BOOMA, R. IRIONB, B. VAN HEERDENB, D.J. KUIPER, P. DE WIT, H.** Recycling of composite materials. Chemical Engineering and Processing [en ligne]. 51 (2012) 53-68. [Consulté le 10/04/2022].

Doi : 10.1016/j.cep.2011.09.007

[57] **BERNATAS, R. DAGREOU, S. DESPAX-FERRERES, A. BARASINSKI, A.** Recycling of fiber reinforced composites with a focus on thermoplastic composites. Cleaner Engineering and Technology [en ligne]. 5 (2021) 100272. [Consulté le 10/04/2022].

Doi : 10.1016/j.clet.2021.100272

[58] **AMRIOUT, Lahna. CHIBANI, Nacera.** Amélioration des propriétés ignifugeantes d'un mélange Polypropylène/Éthylène Acétate de Vinyle recyclé [en ligne]. Mémoire de Master :

Génie des Procédés. Bejaia : Université Abderrahmane Mira, 2019. [Consulté le 07/04/2021].  
Disponible sur : <http://www.univ-bejaia.dz/xmlui/handle/123456789/13010>.

[59] **PEGORETTI, Alessandro.** Recycling concepts for short-fiber-reinforced and particle-filled thermoplastic composites. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* [en ligne]. 4 (2021) 93-104. [Consulté le 12/04/2022].

Doi : 10.1016/j.aiepr.2021.03.004.

[60] **KHALID, M. Y. ARIF, Z. WAQAS, A. ARSHAD, H.** Recent trends in recycling and reusing techniques of different plastic polymers and their composite materials. *Sustainable Materials and Technologies* 31 (2022) e00382 [en ligne]. [Consulté le 12/04/2022].

Doi : /10.1016/j.susmat.2021.e00382.

[61] **JOHNSON, B. L. HOLLAND, M. R. MILLER, J.G. KATZ, J. I.** Ultrasonic Attenuation and Speed of Sound of Cornstarch Suspensions. *The Journal of the Acoustical Society of America* [en ligne]. 133 (3) 1399–1403 [Consulté le 10/05/2022].

Doi : 10.1121/1.4789926.

[62] **ALMI, Maroua. MOUZA, Nabila.** Elaboration, caractérisation et étude de la biodégradabilité d'un matériau issu de ressources renouvelables. Projet de fin d'étude : Génie Chimique. Alger : Ecole Nationale Polytechnique, 2018.

[63] **SAHI, S. DJIDJELLI, H. BOUKERROU, A.** Biodegradation study of bio-corn flour filled low density polyethylene composites assessed by natural soil. *Journal of Polymer Engineering* [en ligne]. 36 (2015) 245-252. [Consulté le 12/05/2022].

Doi : 10.1515/polyeng-2014-0384.

[64] **KORMIN, S. KORMIN, F. BEG, M. D. H. PIAH, M. B. M.** Physical and mechanical properties of LDPE incorporated with different starch sources. *IOP Conf. Series : Materials Science and Engineering* [en ligne]. 226 (2017) 012157. [Consulté le 14/05/2022].

Doi : 10.1088/1757-899X/226/1/012157.

[65] **SAHI, S. DJIDJELLI, H.** Utilisation de l'amidon comme charge biodégradable dans les matériaux composites polyéthylène basse densité/amidon. *Annale de Chimie et Science des Matériaux* [en ligne]. 38 (2013) 189-202. [Consulté le 14/05/2022].

[66] **OMDEO, K. G. MANGORANJAN, B. SMITA, M. SANJAY. K. N.** Study on thermal, mechanical and morphological properties of recycled poly (vinyl chloride)/fly ash composites. *Polymer International* [en ligne]. 69 (2020) 552-563. [Consulté le 16/05/2022].

Doi: <https://doi.org/10.1002/pi.5988>.

[67] **ABBASS, O. A. SALIH, A. I. HURMUZY. O. M.** Study of the mechanical and physical properties of biocomposite material based on wheat starch and wheat straw fibers. *IOP Conf.*

Series: Materials Science and Engineering [en ligne]. 745 (2020) 012075. [Consulté le 16/05/2022].

Doi: 10.1088/1757-899X/745/1/012075.

**[68] GEORGOPOULOS, TH. TARANTILI, A. AVGERINOS, E. ANDREOPOULOS, A.G. KOUKIOS, E.G.** Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues. *Polymer Degradation and Stability* [en ligne]. 90 (2005) 303-312. [Consulté le 18/05/2022].

Doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.020.

**[69] ŠERCER, M. RAOS, P. RUJNIC-SOKELE, M.** Processing of wood-thermoplastic composites. *International Journal of Material Forming* [en ligne]. 2 (2009) 721-724. [Consulté le 18/05/2022].

Doi : 10.1007/s12289-009-0654-y.

**[70] PASQUINI, D. TEIXEIRA, E. M. SILVA CURVELO, A. A. NACER, M. DUFRENSE, A.** Surface esterification of cellulose fibers: Processing and characterization of low density polyethylene/cellulose fibers composites. *Composites Science and Technology* [en ligne]. 68 (2008) 193-201. [Consulté le 18/05/2022].

Doi : 10.1016/j.compscitech.2007.05.009.

**[71] SOMBATSOMPOP, N. CHAOCHANCAIKUL, K. PHROMCHIRASUK, C. THONGSANG, S.** Effect of wood sawdust content on rheological and structural changes, and thermo-mechanical properties of PVC/sawdust composites. *Polymer International* [en ligne]. 52 (2003) 1847–1855. [Consulté le 20/05/2022].

Doi : 10.1002/pi.1386.

**[72] KARTALIS, C. PAPASPYRIDES, C. PFAENDNER, R.** Recycling of post-used PE packaging using the restabilization technique. *Polymer Degradation and Stability* [en ligne]. 70 (2000) 189-197. [Consulté le 20/05/2022].

Doi : 10.1016/S0141-3910(00)00106-3.

**[73] DJIDJELLI, H. BOUKERROU, A. RABOUHI, A. FOUNAS, R. KACI, M. ZEFOUNI, O. DJILLALI, N. BELMOUHOU, L.** Effect of olive residue benzoylation on the thermal and mechanical properties of poly (vinyl chloride)/olive residue composites. *Journal of Applied Polymer Science* [en ligne]. 7 (2008) 1459-1455. [Consulté le 21/05/2022].

Doi: 10.1002/app.1460-1465.

**[74] SRABAYEETA, B. R. RAMARAJ, B. SHIT, S. C. SANJAY, K. Sanjay K. N.** Polypropylene and Potato Starch Biocomposites: Physicomechanical and Thermal Properties. *Journal of Applied Polymer Science* [en ligne]. 120 (2011) 3078-3086. [Consulté le 21/05/2022].

Doi : 10.1002/app.33486.

[75] **PEDROSO, A. G. ROSA, D.S.** Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends. *Carbohydrate Polymers* [en ligne]. 59 (2005) 1-9. [Consulté le 22/05/2022].

Doi: 10.1016/j.carbpol.2004.08.018.

[76] **SOLANO, A. C. V. GANTE, C. R.** Development of biodegradable films based on blue corn flour with potential applications in food packaging. Effects of plasticizers on mechanical, thermal, and microstructural properties of flour films. *Journal of Cereal Science* [en ligne]. 60 (2014) 60- 66. [Consulté le 18/05/2022].

Doi: 10.1016/j.jcs.2014.01.015.

[77] **XIN, J. WANG, Y. LIN, T.** Influence of Pretreatment on Cold Water Solubility and Esterification Activity of Starch. *Advance Journal of Food Science and Technology* [en ligne]. 4 (2012) 270-276. [Consulté le 23/05/2022].

Disponible sur : <https://maxwellsci.com/print/ajfst/v4-270-276.pdf>.

[78] **BODIRLAU, R. TEACA, C. A.** Preparation and characterization of composites comprising modified hardwood and wood polymers/poly (vinyl chloride). *BioResources* [en ligne]. 4 (2009) 1285-1304. [Consulté le 24/05/2022].

Doi : 10.15376/biores.4.4.1285-1304.