

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Génie de l'Environnement

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par :

M^{elle}: CHOUIREF Chefiria Chahra

Ingénieur d'état en génie de l'environnement de l'ENP

Pour l'obtention du titre de

Magister en Génie de l'Environnement

Option : Génie de l'Environnement

THEME :

**Etude du recyclage matière du polyéthylène basse
densité régénéré avec le polystyrène en présence
d'un agent compatibilisant**

Rapporteur :

M^{me} N. BELHANECHÉ Professeur

ENP

Promotion : 2006/2007

Ecole Nationale Polytechnique, 10, Avenue Hacén Badi, El-Harrach, Alger.

Dédicaces :

- *A la mémoire de mon père (que Dieu lui offre sa miséricorde et l'accueille dans son vaste paradis);*
- *A ma douce et très chère mère ;*
 - *A mes frères et sœurs ;*
 - *A mes nièces et neveux ;*
 - *A ma grande famille (El-Meniaa, Montpellier, Aoulef, Alger, Laghouat, Tammenrasset, Hassi R'Mel);*
 - *A tous mes amis.*

Chefiria



Remerciements :

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu tout puissant pour m'avoir donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Ce travail s'est effectué au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement sous la direction de madame **N. BELHANECHÉ**, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP). Je tiens à la remercier vivement, à lui exprimer ici toute ma reconnaissance et qu'elle veuille accepter l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude pour l'aide, la patience, la bienveillance, la confiance qu'elle m'a accordées en me proposant ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement, monsieur **R. KERBACHI**, Professeur à l'ENP d'avoir accepté de présider le jury.

Je présente l'expression de ma reconnaissance et mes remerciements à : monsieur **A. MEKHALDI**, professeur à l'ENP, monsieur **M. TEGUAR**, maître de conférence à l'ENP, et monsieur **A. NAMANE**, chargé de cours dans le même établissement, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à madame **R. LASSAS**, chef de service à la société CABEL de Gué de Constantine et monsieur **A. BESSAIAH**, chef du centre de traitement des déchets à l'unité ENPC Rouiba, pour avoir accepté notre invitation à participer au jury. Je tiens à les remercier aussi pour m'avoir permis d'accéder aux laboratoires de leurs unités.



Mes remerciements sont aussi formulés à monsieur **H. BELHANECHÉ**, enseignant au département de mécanique de l'ENP et monsieur **M. L. DJEGHLEL**, chef de département Métallurgie de l'ENP pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

En guise de reconnaissance pour la prise en charge durant cette formation de magister, je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à madame **N. HAMADOUCHE**, mademoiselle **MESSEGUEM**, monsieur **R. BELHOUCINE**, monsieur **K. MOKHTARI** de la société CABEL, à mademoiselle **F. HOUARI** de l'ENPC d'El Mohamadia, et plus particulièrement à monsieur **S. DOUMAZE** et monsieur **A. BENNACER**, techniciens du laboratoire de CABEL et monsieur **Y. ALLOUCHE**, ingénieur de laboratoire à la société CATEL, pour leur patience, leurs remarques constructives et les discussions lors de mon séjour dans leurs laboratoires. Je leur suis reconnaissante de m'avoir encouragée à chaque moment de déprime et de m'avoir aidée à réaliser ce travail. Je les remercie vivement pour leur collaboration.

Je voudrais également remercier mademoiselle **S. IDER** de l'Université de OUARGLA pour l'aide apportée dans l'analyse par spectroscopie infrarouge.

Je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans l'élaboration de ce mémoire, ainsi que pour leur soutien moral, en particulier monsieur **M. BELGACEM**, et monsieur **M. FARFOUR** sans oublier madame **H. CHACHOU-BELGACEM**, et mademoiselle **S. GUERRACHE**.

Enfin, à l'ensemble des étudiants chercheurs du laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement, plus particulièrement madame **R. IRINISLIMANE-CHERGUI** et mademoiselle **N. LARDJANE**, du laboratoire des biotechnologies de l'ENP, du personnel des sociétés CABEL, CATEL, ENPC Rouiba et ENPC d'El Mohamadia, et plus particulièrement à ceux qui ont facilité mon intégration au sein de tous ces laboratoires.

Merci encore une fois.



ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تحسين خاصيات مادة البولي إيثيلان ذو الكثافة السفلي (PEBD) المسترجعة من طرف وحدة المؤسسة الوطنية للبلاستيك و المطاط (TP1/R) في الرويبة .
هذا التحسين تم بمزج هذه المادة المسترجعة مع مادة PS بإضافة عنصر انسجام (un compatilisant) VISTAMAXX VM 610 أو EXXELOR VA 1801 .
لهذا العرض تم استعمال نوعين (02) من ال PEBD المسترجع و المأخوذ من مصادر نفائية مختلفة و ذلك لدراسة الخصائص الميكانيكية وكذلك الاستجابة للترمين الاصطناعي المكيف تحت درجة حرارة 100م لمدة 14 يوم, فيما بعد قمنا بدراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للخليط PEBD/PS.
و أخيرا قمنا بدراسة تأثير عنصرى الإنسجام VISTAMAXX VM6100 و EXXELOR VA 1801 لهدف المقارنة على المزيج PEBD /PS ذا النسبة المئوية 80/20 حيث تتبعنا تغير الخصائص الفيزيائية و الكيميائية النتائج المتحصل عليها تدل على إن عنصر الانسجام يقوم بتحسين الخصائص الكيميائية وخاصة مع EXXELOR VA 1801
الكلمات المفاتيح : PS/ PEBD ، استرجاع المواد البلاستيكية ، نفايات المواد البلاستيكية ، عنصر الانسجام

Résumé :

Le présent travail porte sur l'étude de la valorisation de deux échantillons de polyéthylène basse densité (PEBD) régénérés provenant de déchets sales et produits par l'unité TP1/R de l'Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs (ENPC) de Rouiba par recyclage matière avec du polystyrène (PS) en utilisant deux compatibilisants (EXXELOR VM 1801 ou VISTAMAXX VM 6100).

Pour cela, il a été procédé, dans une première partie, à la caractérisation physicochimique (masse volumique, indice de fluidité, absorption d'eau, et analyse par spectroscopies UV visible et infrarouge à transformée de Fourier) et mécanique (essai de traction et dureté Shore D) de deux PEBD régénérés ainsi que du PS brut, polymères thermoplastiques de grande diffusion parmi les plus utilisés dans l'industrie de transformation et constituants majoritaires des déchets des matières plastiques. De plus, ces PEBD régénérés ont subi un essai de vieillissement thermique à 100 °C pendant 14 jours.

Dans une seconde partie, les mélanges PEBD régénérés/PS ont été réalisés et ont subi une caractérisation physique (masse volumique et absorption d'eau) et mécaniques (essai de traction et dureté Shore D).

Enfin, dans une troisième partie, l'influence de l'ajout d'un compatibilisant au mélange binaire PEBD régénéré/PS de proportion en poids 80/20 a été considérée. Des caractérisations physico-chimiques (masse volumique et absorption d'eau) et mécaniques (essai de traction et dureté Shore D) ont été effectuées.

Les résultats obtenus ont montré que l'addition de compatibilisants permet d'améliorer les caractéristiques mécaniques des mélanges considérés surtout dans le cas du compatibilisant EXXELOR VM 1801.

Mots clés: Déchets des plastiques, Recyclage, PEBD/PS, compatibilisant, propriétés.

Abstract:

The aim of this work is to study the valorisation of two samples of low density polyethylene coming from dirty wastes and produced by TP1/R from Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs (ENPC) of Rouiba. This valorization consists in blending LDPE with polystyrene (PS) by using a compatibilizer: EXXELOR VM 1801 or VISTAMAXX VM6100.

The first step is the determination of the physico-chemical properties of two (02) samples of regenerated LDPE (density, melt flow index, water absorption and structures by UV visible and Fourier Transform infrared spectroscopies), mechanical properties (tensile and Shore D hardness) and study of the thermo-oxidative ageing at 100°C for 14 days.

The second step is the physical (density, water absorption) and mechanical characterization of LDPE/PS blends.

In the last step, the effect of a compatibilizer on the properties of LDPE/PS in a weight proportion of 80/20 is considered. Physico-chemical characterization (density, water absorption) and mechanical properties were carried out.

The results show that the addition of a compatibilizer allows to improve mechanical properties of the considered blends especially with EXXELOR VM 1801.

Key words: LDPE/PS, plastics wastes, recycling, compatibilizer, properties.

SOMMAIRE :

Dédicaces.....	i
Remerciements.....	ii
Listes des tableaux.....	iv
Listes des figures.....	vi
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : RECYCLAGE DES POLYMERES	
I-1- Introduction.....	5
I-2- Les matières plastiques.....	5
I-3- Classification	5
I-3-1- Polymères thermoplastiques.....	5
I-3-2- Polymères thermorigides ou thermodurcissables.....	6
I-4- Les additifs.....	6
I-4-1- Les charges.....	7
I-4-2- Les lubrifiants	7
I-4-3 Les stabilisants.....	7
I-4-4- Les colorants et les pigments.....	9
I-5- Production et secteurs d'utilisation des matières plastiques.....	10
I-6- Terminologie	11
I-7- Substances et articles récupérables.....	11
I-8- Sources des déchets plastiques.....	11
I-9- Différents types de déchets plastiques	12
I-10- Récupération des matières plastiques.....	13
I-11- Différentes méthodes de valorisation des déchets de matières plastiques...	13
I-11-1- Valorisation énergétique.....	13
I-11-2- Recyclage chimique	14
I-11-3- Recyclage mécanique	14
I-11-4- Tri des déchets plastiques.....	14
I-11-5- Recyclage sous forme de mélanges de polymères	15
I-12- Difficultés inhérentes au recyclage mécanique.....	16
I-13- Domaines d'utilisation des plastiques recyclés.....	17

Sommaire

CHAPITRE II : MELANGES DE POLYMERES	
II-1- Introduction	18
II-2- Intérêt des mélanges de polymères.....	18
II-3- Définitions	18
II-3-1- Mélange miscible.....	18
II-3-2- Mélange non miscible	19
II-3-3- Mélange compatible.....	19
II-4- Compatibilisation des mélanges hétérogènes	20
II-5- Objectifs de la compatibilisation	20
II-6- Thermodynamique des mélanges de polymères.....	20
II-7- Morphologie des mélanges de polymères.....	21
II-8- Phénomène de la coalescence.....	21
CHAPITRE III : PRESENTATION DES POLYMERES UTILISES	
III-1- Introduction	23
III-2- Le polyéthylène.....	23
III-2-1- Le polyéthylène basse densité (PEBD).....	23
III-2-2- Le polyéthylène haute densité (PEHD).....	23
III-3- Polyéthylène basse densité.....	23
III-3-1- Polymérisation.....	23
III-3-1-1- Polyéthylène basse densité radicalaire PEBD _r	23
III-3-1-1-1- Procédé en autoclave.....	24
III-3-1-1-2- Procédé en réacteur tubulaire.....	24
III-3-1-2- Polyéthylène basse densité linéaire PEBD _l	24
III-3-1-2-1- Catalyseurs.....	24
III-3-1-2-2- Procédé haute pression.....	25
III-3-1-2-3- Procédés basse pression.....	25
a) Polymérisation en solution	25
b) Procédés en lit fluidisé ou en phase gazeuse.....	25
III-3-2- Propriétés du PEBD.....	25
III-3-2-1- Propriétés physiques.....	25
III-3-2-2- Propriétés mécaniques.....	26
III-3-3- Applications du PEBD.....	26

Sommaire

III-4- Le polystyrène.....	27
a) Polystyrène standard cristal	28
b) Polystyrène syndiotactique	28
c) Polystyrène choc	28
III-4-1- Polymérisation.....	28
III-4-1-1- Polymérisation radicalaire en suspension.....	28
III-4-1-2- Polymérisation anionique en solution	28
III-4-1-3- Polymérisation en masse (radicalaire).....	28
III-4-2- Propriétés du PS choc.....	29
III-4-2-1- Propriétés physiques.....	29
III-4-2-3- Propriétés mécaniques	29
III-4-3- Applications du PS.....	29
III-5- Mélanges PE/PS.....	31
CHAPITRE IV: DEGRADATION DU POLYETHYLENE BASSE DENSITE ET VIEILLISSEMENT	
IV-1- Introduction	33
IV-2- Mécanismes de la dégradation	33
IV-2-1- La dégradation thermique.....	33
IV-2-2- La thermo oxydation	33
IV-2-3- La photo oxydation.....	34
IV-3- Principaux modes de vieillissement.....	35
IV-3-1- Le vieillissement par transfert de masse	35
IV-3-2- Le vieillissement par relaxation structurale.....	36
IV-3-3- Le vieillissement par coupure de chaîne.....	36
IV-3-4- Le vieillissement par réticulation	36
IV-3-5- Le vieillissement gouverné par la diffusion.....	36
IV-4- Méthodes d'essais	37
IV-4-1- Vieillissement naturel.....	37
IV-4-2- Vieillissement artificiel (accéléré).....	37
IV-5- Caractérisation des polymères vieillis	37
IV-5-1- Méthodes chimiques	38
IV-5-2- Méthodes physiques	38
IV-5-3- Méthodes mécaniques.....	38

Sommaire

CHAPITRE V : DESCRIPTION DES METHODES DE CARACTERISATION UTILISEES	
V-1- Introduction.....	39
V-2- Méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques.....	39
V-2-1- Détermination de la masse volumique.....	39
V-2-2- Détermination de l'indice de fluidité a chaud.....	40
V-2-3- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	41
V-2-4- Spectroscopie UV visible.....	42
V-2-5- Absorption de l'eau.....	43
V-3- Méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques.....	43
V-3-1- Essai de traction.....	43
V-3-2- Dureté.....	46
V-4- Vieillissement thermique.....	47
V-5- Résistance à l'eau.....	47
CHAPITRE VI : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	
VI-1- Introduction.....	48
VI-2- Description de l'unité de recyclage TP/1R de Rouiba.....	48
VI-3- Présentation des différents constituants des mélanges élaborés.....	50
VI-4- Protocole expérimental.....	52
VI-4-1- Caractérisation préliminaire des PEBD régénérés, du PEBD vierge, et du PS.....	52
VI-4-2- Etapes et conditions d'élaboration des mélanges étudiés.....	53
VI-4-3- Mélanges binaires PEBD régénérés/PS.....	53
VI-4-4- Mélanges ternaires PEBD régénérés/PS/compatibilisants.....	54
VI-5- Méthodes d'analyses.....	55
VI-5-1- Masse volumique.....	55
VI-5-2- Indice de fluidité à chaud IF.....	55
VI-5-3- Spectroscopie UV visible.....	55
VI-5-4- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	55
VI-5-5- Absorption d'eau.....	56
VI-5-6- Essai de traction.....	56
VI-5-7- Dureté Shore D.....	57
VI-6- Vieillissement thermo oxydant.....	57

Sommaire

VI-7- Résistance à l'eau.....	57
CHAPITRE VII : RESULTATS ET INTERPRETATIONS	
VII-1- Caractérisation préliminaire des différents composants des mélanges élaborés.....	58
VII-1-1- Caractérisation physico-chimique.....	58
VII-1-2- Caractérisation mécanique.....	66
VII-1-3- Vieillessement thermo-oxydant.....	68
VII-2- Caractérisation des mélanges binaires: PEBD régénérés / PS.....	72
VII-2-1- Caractérisation physique.....	72
VII-2-1-1- Masse volumique.....	72
VII-2-1-2- Absorption d'eau.....	72
VII-2-2- Caractérisation mécanique.....	73
VII-3- Caractérisation des mélanges compatibilisés: PEBD régénérés/PS/compatibilisant.....	75
VII-3-1- Caractérisation des mélanges PEBD régénérés/PS/ EX 1801.....	76
VII-3-1-1- Caractérisation physique.....	76
VII-3-1-2- Caractérisation mécanique.....	77
VII-3-2- Caractérisation des mélanges PEBD régénérés/PS/ VI6100.....	80
VII-3-2-1- Caractérisation physique.....	80
VII-3-1-2- Caractérisation mécanique.....	81
VII-3-2- Comparaison des propriétés mécaniques en traction.....	83
VII-4- Essai de résistance à l'eau	87
Conclusion générale.....	90
Références bibliographiques.....	92
Annexes.....	98

Liste des tableaux

Liste des tableaux :

Tableau I-1 : Types et caractéristiques des principaux additifs utilisés.....	8
Tableau I-2: Répartition en 2003 du marché français des plastiques en milliers de tonnes.....	9
Tableau I-3: Exemples de recyclage mécanique- Estimation des tonnages pour la France en 1998.....	15
Tableau II-1: Influence de l'emploi de compatibilisant sur le module de traction (en MPa) de mélanges de polymères.....	20
Tableau III-1 : Propriétés physiques du PEBD.....	25
Tableau III-2: Propriétés mécaniques du PEBD.....	26
Tableau III-3: Propriétés physiques du PS choc.....	29
Tableau III-4: Propriétés mécaniques du PS choc.....	29
Tableau VI-1: Les polyéthylènes régénérés utilisés.....	50
Tableau VI-2: Les autres matériaux utilisés.....	52
Tableau VI-3: Composition des différentes formulations PEBD / PS.....	54
Tableau VI-4: Composition des différentes formulations PEBD/ PS / Compatibilisant.....	54
Tableau VII-1: Caractéristiques physiques du PEBD vierge, des PEBD régénérés et du PS.....	58
Tableau VII-2: Groupements fonctionnels caractéristiques des PEBD régénérés après purification et PEBD vierge.....	61
Tableau VII-3: Taux d'oxydation des PEBD vierge et régénérés.....	61
Tableau VII-4: Groupements fonctionnels caractéristiques du PS.....	63
Tableau VII-5: Groupements fonctionnels caractéristiques de EXXELOR VM 1801.....	64
Tableau VII-6: Groupements fonctionnels caractéristiques de VISTAMAXX VM 6100.....	64
Tableau VII-7: caractéristiques mécaniques du PEBD vierge, des PEBD régénérés et du PS.....	66
Tableau VII-8: Durée de vie estimées des PEBD régénérés à 100 °C.....	69
Tableau VII-9: Taux d'amélioration de l'allongement à la rupture en fonction du taux de compatibilisant.....	87

Liste des tableaux

Tableau VII-10: Taux de variation de la contrainte à la rupture des mélanges ternaires contenant 20% de compatibilisant.....	88
Tableau VII-11: Taux de variation de l'allongement à la rupture des mélanges ternaires contenant 20% de compatibilisant.....	88

Liste des figures

Liste des figures :

Figure I-1: Répartition de la consommation de plastiques par secteur d'utilisation en France (2003).....	10
Figure I-2: Répartition des polymères selon leur recyclage en France (2002).....	13
Figure I-3: Plage des températures de mise en œuvre des principaux plastiques...	16
Figure II-1: Interdépendance dans la nomenclature des mélanges polymères.....	19
Figure II-2: Découpage du processus de coalescence en étapes élémentaires.....	22
Figure V-1: Appareil pour la détermination de l'indice de fluidité à chaud.....	40
Figure V-2 : Schéma d'un spectrophotomètre IRTF.....	42
Figure V-3: Eprouvette haltère pour essai de traction.....	44
Figure V-4: Courbes de traction types des matières plastiques.....	44
Figure V-5: Pénétrateur pour le duromètre du type D.....	47
Figure VI-6 : Schéma globale de l'unité de recyclage TP1/R de Rouiba	51
Figure VII-1 : Spectres UV-visible du PEBD vierge et des PEBD régénérés.....	60
Figure VII-2 : Spectre UV-visible du PS.....	60
Figure VII-3 : Spectres infrarouges du PEBD vierge (a), du régénéré R1 (b) et du régénéré R2 (c).....	62
Figure VII-4 : Spectre infrarouge du PS.....	63
Figure VII-5 : Spectre infrarouge du compatibilisant EXXELOR VM 1801 (copolymère éthylène-propylène fonctionnalisé avec l'anhydride maleique.....	65
Figure VII-6 : Spectre infrarouge du compatibilisant VISTAMAXX VM 6100 (élastomère à base d'oléfines).....	65
Figure VII-7: Variation de la contrainte en fonction de l'allongement des bruts.....	66
Figure VII-8: Variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100 °C.....	68
Figure VII-9: Variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100 °C.....	69
Figure VII-10: Evolution du taux de variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100 °C.....	70
Figure VII-11: Evolution du taux de variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100 °C.....	71
Figure VII-12: Variation de la dureté Shore D en fonction du temps de	

Liste des figures

vieillissement à 100 °C.....	71
Figure VII-13: Variation de la masse volumique en fonction du taux de PS.....	72
Figure VII-14: Variation de l'absorption d'eau en fonction du taux de PS.....	73
Figure VII-15: Variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de PS..	74
Figure VII-16: Variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux de PS	74
Figure VII-17: Variation de la dureté Shore D en fonction du taux de PS.....	75
Figure VII-18: Variation de la masse volumique des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant EX1801.....	76
Figure VII-19: Variation de l'absorption d'eau des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant EX 1801.....	77
Figure VII-20: Variation de la contrainte à la rupture des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant EX 1801.....	78
Figure VII-21: Variation de l'allongement à la rupture des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant EX 1801.....	79
Figure VII-22: Variation de la dureté Shore D des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant EX 1801.....	79
Figure VII-23: Variation de la masse volumique des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant VI 6100.....	80
Figure VII-24: Variation de l'absorption d'eau des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant VI 6100.....	81
Figure VII-25: Variation de la contrainte à la rupture des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant VI 6100.....	82
Figure VII-26: Variation de l'allongement à la rupture des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant VI 6100.....	82
Figure VII-27: Variation de la dureté Shore D des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant VI 6100.....	83
Figure VII-28: Comparaison de la contrainte à la rupture des mélanges R1/PS/Compatibilisant.....	94
Figure VII-29: Comparaison de la contrainte à la rupture des mélanges R2/PS/Compatibilisant.....	85
Figure VII-30: Comparaison de l'allongement à la rupture des mélanges R1/PS/Compatibilisant.....	85
Figure VII-31: Comparaison de l'allongement à la rupture des mélanges	

Liste des figures

R2/PS/Compatibilisant.....	86
Figure VII-32: Comparaison de la dureté Shore D des mélanges R1/PS/Compatibilisant.....	86
Figure VII-33: Comparaison de la dureté Shore D des mélanges R2/PS/Compatibilisant.....	87

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

*L*e mot *environnement* a pris ces dernières années une importance considérable.

Aux notions esthétiques (décharges sauvages, pollutions visuelles) sont venues s'ajouter celles concernant l'hygiène et la sécurité, puis celles concernant la protection de l'homme, de tous les règnes de la nature et de leur équilibre. Les facteurs relatifs à l'énergie, à la pollution de l'air et de l'eau, le volume de déchets solides et leur devenir sont maintenant simultanément pris en considération. Cette notion d'environnement doit aussi être compatible avec un développement économique nécessaire et acceptable.

En ce XXI^{ème} siècle, il apparaît évident que les plastiques font partie intégrante de notre quotidien. Ils sont devenus indispensables, que ce soit pour les emballages des produits que nous achetons, les transports que nous utilisons, les bâtiments où nous vivons et travaillons, les équipements sportifs qui nous permettent de garder la forme ou les instruments médicaux de haute technologie médicale grâce auxquels nous restons en bonne santé.

Les nuisances et les problèmes imputables aux matières plastiques peuvent se produire lors de :

- l'extraction ou l'obtention des matières premières ;
- la fabrication (production, transformation) des résines, des compositions, des matériaux, etc.
- l'utilisation des objets ou l'élimination des déchets.

Il n'est pas étonnant que l'élimination anarchique du produit plastique peut entraîner la pollution de l'eau, de l'air et du sol. Les décharges brutes entraînent la création de foyers d'infections et la prolifération d'animaux nuisibles transporteurs de maladies. Les effets sur la santé interviennent avec la pollution générée lors de la combustion dans de mauvaises conditions des résidus de plastiques. Il s'agit de la nuisance par les odeurs ou les fumées, irritation des yeux ou des voies respiratoires, et troubles du système nerveux.

INTRODUCTION GENERALE

Et comme la plupart des matières plastiques synthétiques ne sont pas biodégradables et ne se décomposent pas avec le temps, la valorisation (recyclage) semble être la méthode la plus efficace pour résoudre le problème de l'accumulation des déchets

Trois types de valorisation s'offrent aux déchets de matières plastiques [1]:

- Valorisation matière ou mécanique: consiste à refondre les déchets pour obtenir un matériau utilisable dans de nouvelles pièces
- Valorisation chimique: Une dépolymérisation des plastiques par craquage thermique permet d'obtenir des produits de base qui serviront à la fabrication de nouveaux plastiques.
- Valorisation énergétique: les plastiques possèdent un fort pouvoir calorifique, leur incinération permet donc de récupérer de l'énergie.

Les mélanges de polymères constituent actuellement un point fort de l'innovation et du développement dans le domaine des matières plastiques. En effet, les polymères conventionnels ne suffisent souvent pas à répondre aux besoins en matériaux à propriétés multiples ou plurifonctionnels.

Développer un mélange à partir de polymères existants revient considérablement moins cher que mettre au point une nouvelle molécule. En effet, une mise en œuvre assez simple comparée à un système chimique parfois plus coûteux, moins flexible, rend ces mélanges très intéressants. Le principal avantage des mélanges est d'offrir un éventail de propriétés difficile à réunir sur une même molécule, avec possibilité de faire varier les propriétés du matériau de façon continue avec la composition [2]. Enfin, d'un point de vue écologique, les mélanges de polymères constituent une alternative intéressante pour la valorisation des déchets de matières plastiques.

Si l'idée de mélanger des polymères est séduisante, sa mise en application n'est pas évidente: la réalisation de mélanges est un processus complexe. En effet la non miscibilité des polymères entre eux a été un frein au développement de cette catégorie de matériaux. Heureusement, on sait aujourd'hui qu'il n'est pas nécessaire d'avoir miscibilité pour obtenir d'excellentes propriétés; ces dernières seront conditionnées par la qualité et

INTRODUCTION GENERALE

la nature de l'interface entre les constituants. On parle alors non plus de miscibilité, mais de compatibilité [2].

L'objectif de ce travail consiste à étudier la faisabilité et les conditions de mélange de deux polymères, le polyéthylène basse densité régénéré (PEBD) et le polystyrène (PS), qui sont, d'une part, des polymères thermoplastiques de grande diffusion parmi les plus utilisés actuellement, et d'autre part, des composants majoritaires des déchets de matières plastiques dans le monde.

Les PEBD régénérés utilisés, sont produits par l'unité TP1/R de l'Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs de Rouiba (ENPC). Ces PEBD régénérés ont été couplés dans d'autres travaux réalisés dans notre laboratoire avec du PEBD brut [3], avec l'élastomère éthylène propylène diène méthylène [4], et avec la résine de polychlorure de vinyle [5].

Nous proposons dans ce travail de réaliser des mélanges (PEBD) régénérés / (PS) de différentes compositions avec ou sans la présence d'un tiers corps compatibilisant. Nous avons choisi de tester deux agents compatibilisants de manière à augmenter la densité d'interaction (compatibilité) entre les deux phases en présence. Par la suite, nous procédons à une étude comparative entre les deux types de mélanges ainsi obtenus à différentes compositions (ceux compatibilisés avec leur homologues, non compatibilisés), d'un point de vue des propriétés physico-chimiques (masse volumique, indice de fluidité à chaud, absorption de l'eau, spectroscopie UV visible, infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et mécaniques (essai de traction et dureté). Deux PEBD régénérés sont testés: **R1** provient de déchets de films agricoles stabilisés utilisés pour l'ensilage tandis que **R2** provient de déchets de films agricoles neutres et de pochettes de lait.

Le manuscrit se divise en deux grandes parties:

- I.* La première partie est consacrée à une étude bibliographique concernant les divers aspects abordés lors de ce travail, c'est-à-dire :

INTRODUCTION GENERALE

- Le recyclage des matières plastiques;
- Les mélanges de polymères;
- Le cas particulier des mélanges polyéthylène / polystyrène.

2. La seconde partie traite:

- Les différentes techniques de caractérisation des mélanges employées, et une présentation de l'Unité *TPI/R* de l'Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs (*ENPC*) où se fait la régénération du polyéthylène basse densité;
- La méthodologie expérimentale suivie dans ce travail;
- La présentation des résultats obtenus et leurs interprétations

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

- ❖ L'Unité de régénération *TPI/R* de l'Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs (*ENPC*) de Rouiba;
- ❖ Le laboratoire de contrôle qualité de l'Entreprise Nationale de Câbleries Electriques (*CABEL*) de Gué de Constantine;
- ❖ Le laboratoire de l'Entreprise Nationale de Câbleries de Télécommunications d'Algérie (*CATEL*) d'Oued Smar;
- ❖ Le laboratoire de chimie de l'unité *TPI/G* de l'Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs d'El-Mohammadia.
- ❖ Le laboratoire d'analyses physico-chimiques de l'université de Ouargla.

CHAPITRE I:

***RECYCLAGE DES
POLYMERES***

I-1- Introduction:

L'intérêt porté à la valorisation des matières plastiques est lié à la diminution des ressources mondiales en matières premières et à la législation concernant la protection de la nature et la préservation de la qualité de l'environnement.

Certaines mesures réglementaires sont actuellement prises pour encourager le recyclage en vue de conserver les ressources naturelles pour les générations futures dans des perspectives de développement durable. D'où la nécessité de trouver des techniques de recyclage à ces matériaux.

I-2- Les matières plastiques:

Le terme plastiques désigne communément une famille, toujours plus nombreuse, de produits constitués de macromolécules (ou polymères) caractérisées par la répétition, un très grand nombre de fois, du même groupe d'atomes appelé motif constitutif. Ce dernier diffère d'un polymère à l'autre et détermine en grande partie les propriétés physiques et mécaniques du polymère [6].

I-3- Classification :

Une classification des matières plastiques est rendue nécessaire par le nombre très important de composés macromoléculaires actuellement commercialisés et par le développement extrêmement rapide de leurs applications dans presque tous les secteurs d'activité. Cette classification est fondée sur la distinction entre *thermoplastiques* d'une part, et *thermorigides* d'autre part [6, 7]. Elle correspond bien aux réalités industrielles puisque les méthodes de mise en oeuvre sont différentes suivant que le produit fini est un matériau thermoplastique ou thermorigide. En effet, chacune des deux classes citées est caractérisée par un ensemble de propriétés mises à profit lors de la transformation du polymère en objet fini :

- thermoplasticité pour la première classe;
- durcissement chimique irréversible pour la seconde classe.

I-3-1- Polymères thermoplastiques:

Les thermoplastiques sont, en première approximation, constitués par des enchaînements unidimensionnels résultant de l'association de molécules simples (*monomères*) en chaînes macromoléculaires linéaires (éventuellement ramifiées). Par

chauffages et refroidissements successifs, on peut modifier l'état et la viscosité des matières thermoplastiques de façon réversible. Un chauffage progressif provoque la fusion du polymère ou sa transformation en un fluide visqueux qu'il est possible d'injecter dans un moule, ou bien de faire passer à travers une filière ou entre les cylindres d'une calandre. Après refroidissement, le polymère a la forme voulue, retrouve son état solide initial, soit amorphe (PVC, PS, etc.), soit partiellement cristallin, la cristallinité étant liée à la régularité de la structure ordonnée et aussi à la mobilité des groupes d'atomes constituant les chaînes macromoléculaires [6].

I-3-2- Polymères thermorigides ou thermodurcissables:

Ce sont des composés macromoléculaires s'étendant dans les trois directions de l'espace; ils sont d'autant plus rigides que le réseau tridimensionnel qui les caractérise est plus dense. Ils sont obtenus:

- soit par *polycondensation* ou *polymérisation de petites molécules* possédant des sites réactifs ;
- soit par *réticulation de macromolécules linéaires* (ou *pontage*) par des durcisseurs, généralement en présence d'un catalyseur. Dans les deux cas, la phase ultime de la polymérisation ou de la réticulation, sous l'action conjuguée d'une élévation de température et de catalyseurs, est opérée lors de la mise en oeuvre finale. La forme et la rigidité ainsi acquises par la matière pendant la mise en oeuvre ne peuvent plus être modifiées par la suite de façon réversible par chauffage, contrairement aux thermoplastiques [6].

I-4- Les additifs:

On appelle additifs les substances mélangées physiquement aux polymères, destinées à modifier ou améliorer leur comportement rhéologique en machine de transformation, ou bien les propriétés d'usage des matériaux finis (propriétés physiques, stabilité à l'environnement) [8]. Les principaux additifs sont généralement:

I-4-1- Les charges:

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale (silice, talc, CaCO₃...) ou organique (farine de bois, noir de carbone...) 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 [9].

I-4-2- Les lubrifiants:

Les lubrifiants sont des additifs qui facilitent la transformation des plastiques par l'amélioration des propriétés d'écoulement et en réduisant l'adhérence du produit fondu aux parois des machines. Ce sont des composés organiques d'origine naturelle, (paraffines, graisse animale ou végétale, cires...) ou synthétique (le PE à faible poids moléculaire) [10].

Les lubrifiants se divisent en deux classes : les lubrifiants externes et les lubrifiants internes

- *Lubrifiants externes* : Les lubrifiants externes sont utilisés pour diminuer les forces de friction et réduire l'abrasion à l'interface matériaux-machine.
- *Lubrifiants internes* : Ils sont généralement compatibles avec le polymère à des températures élevées. Les lubrifiants internes sont semblables aux lubrifiants externes sauf qu'ils exhibent une plus grande compatibilité et ne migrent pas à la surface.

I-4-3 Les stabilisants :

Ils sont utilisés généralement pour inhiber ou retarder les réactions responsables des dégradations des polymères [11], les principaux stabilisants sont les antioxydants et les anti UV ;

Les antioxydants ont pour but de lutter contre l'oxydation au cours de la transformation et de l'utilisation du plastique. Les anti UV servent à arrêter ou retarder la dégradation imputable à la lumière ultraviolette.

I-4-4- Les colorants et les pigments:

La couleur est un phénomène subjectif dont la valeur esthétique a été reconnue pendant des siècles.

Les colorants sont incorporés en petites quantités dans le polymère pour lui donner une couleur unie ou un effet coloré spécial (nacré, marbré, etc...).

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes [12]:

a) Colorant :

— matière colorante sous forme de poudre,

- de couleur ou noir,
- soluble dans les solvants et les substrats ;

b) Pigment :

- matière colorante sous forme de poudre,
- de couleur, blanc ou noir,
- insoluble dans les solvants et les substrats.

Tableau I-1 : Types et caractéristiques des principaux additifs utilisés [13]

Types d'additifs	Effets	Nature des additifs
Renforts	Accroître la résistance mécanique	Fibre de verre, Fibre de carbone
Charges	Diminuer le prix de revient Affecter une propriété particulière : - Résistance à la chaleur - Résistance aux chocs et à l'abrasion - Résistance chimique	Craie, CaCO ₃ Farine de bois... Kaolin, mica, silice Cellulose, coton... Farine de bois, graphite
Plastifiants	Donner de la souplesse et réduire la fragilité	Phtalates, phosphates, Adipates, sébacates, stéarates
Stabilisants : anti UV Anti chaleur	Résister au vieillissement sous l'effet de la chaleur et des UV	Sels de plomb, de Ba, Ca, Sn, Stéarates, huile de soja époxydée
Stabilisants : anti-oxydants	Lutter contre l'oxydation	Amines aromatiques Dérivés phénoliques
Colorants	Conférer un bel aspect	Pigments minéraux et organiques Oxydes métalliques

I-5- Production et secteurs d'utilisation des matières plastiques:

De nos jours, la production mondiale est de l'ordre de 100 millions de tonnes par an, la majorité des plastiques produits sont des thermoplastiques [14]. Les parts de marché français des différents polymères sont détaillées dans le tableau I-2. Le polyéthylène basse densité et le polystyrène représentent, à eux deux, plus de 21% de la consommation mondiale de plastiques.

Tableau I-2: Répartition en 2003 du marché français des plastiques en milliers de tonnes [15]

	Productions	Exportations	Importations
Total matières plastiques	6720	4938	3939
Polyéthylène basse densité (PEBD)	767	342	385
Polyéthylène basse densité linéaire	464	188	142
Polyéthylène haute densité (PEHD)	505	350	424
Polychlorure de vinyle (PVC)	1212	917	337
Polypropylène (PP)	1500	750	350
Polystyrène (PS)	415	207	129
Polyéthylènetéréphtalate (PET)	110	29	418
Résines aminoplastes	156	24	185
Polyesters insaturés	176	123	25
Résines phénoplastes	75	51	40
Résines alkydes	32	15	24

Parmi tous les secteurs d'utilisation, l'emballage est le plus grand consommateur de matériaux plastiques (figure I-1). C'est aussi le domaine où la durée de vie des produits en utilisation est la plus courte, de l'ordre de quelques jours à quelques mois.

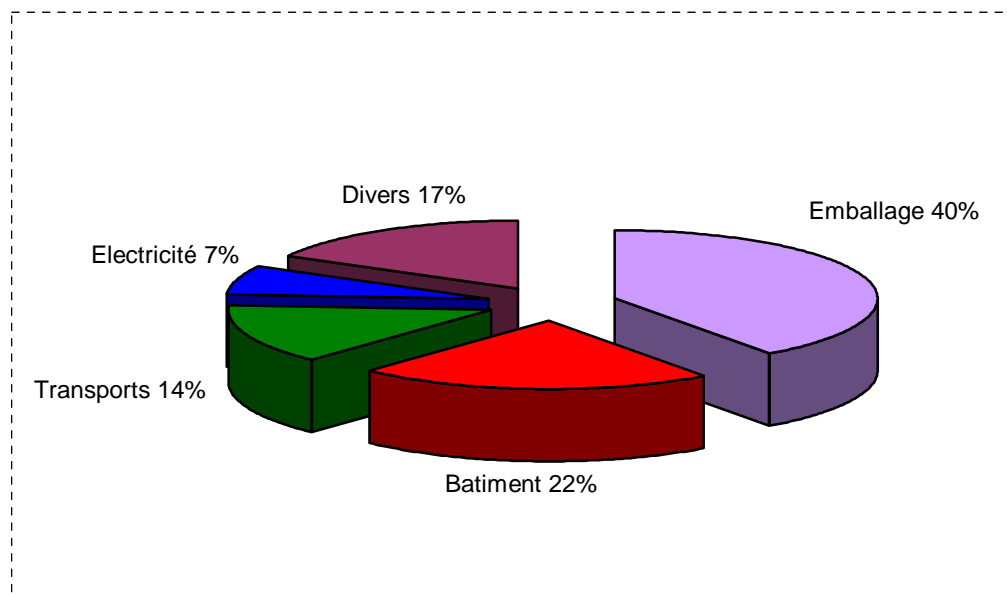


Figure I-1: Répartition de la consommation des plastiques par secteur d'utilisation en France (2003) [15].

I-6- Terminologie :

On entend par [16]:

- **Récupération** : La séparation de un ou plusieurs composants d'un déchet à des fins de commercialisation ou de réutilisation. La vente des produits récupérés constitue le plus souvent l'objectif poursuivi par les personnes ou entreprises qui font de la récupération leur métier ;
- **Recyclage** : Il consiste dans l'introduction d'un composant récupéré dans un cycle de production où il se substitue particulièrement ou intégralement à une matière première vierge. Le recyclage a pour objectif : soit de fournir aux industries intéressées des matières premières coûtant moins cher que d'autres matières premières de même nature n'ayant jamais servi ; soit de soulager une économie nationale en lui épargnant des sorties non indispensables de devises. Le recyclage d'un produit récupéré peut souvent s'effectuer dans l'industrie même qui lui a donné naissance.

- **Valorisation** : Elle est l'opération qui consiste à créer des débouchés pour des articles récupérés soit en les recyclant, soit en leur faisant subir des transformations qui en feront un ou plusieurs produits commercialisables ayant des débouchés plus faciles.

I-7- Substances et articles récupérables :

Ce sont essentiellement, à partir des ordures ménagères :

- Les métaux ferreux ;
- Les métaux non ferreux : cuivre, aluminium, nickel, plomb, zinc, étain, autres ;
- Les papiers et cartons : emballages, journaux, livres, magazines ;
- Les textiles : chiffons synthétiques
chiffons naturels : coton, laine, lin, soie, jute, chanvre ;
- Le verre ;
- Le caoutchouc ;
- Les matières plastiques : PVC, polyéthylène, polypropylène, polystyrène, autres ;
- Le bois.

I-8- Sources des déchets plastiques:

Il existe deux principales sources des déchets plastiques [16]:

- Les déchets issus des sous produits industriels, faciles à collecter car les stocks sont homogènes, non pollués et facilement identifiables. Ces déchets sont généralement directement recyclés par les producteurs.
- Les déchets de post-consommation. Ils sont principalement collectés dans les ordures ménagères. Ces matériaux sont généralement pollués, mélangés et incompatibles entre eux, ce qui rend difficile leur simple mélange ou compactage pour en faire de nouveaux produits.

I-9- Différents types de déchets plastiques:

Il faut différencier les déchets plastiques en fonction de la source ; *déchets ménagers* et *déchets industriels*.

Les déchets industriels sont souvent des résidus du procédé. Leur composition est connue du fabricant et leur récupération est aisée. Ces déchets sont généralement directement recyclés par leur producteur, pour des raisons économiques. Ils peuvent être :

- Broyés, mélangés aux polymères vierges et mis en œuvre à nouveau ;
- Revendus à un sous-traitant pour être réutilisés sous une autre forme

Alors que le recyclage des déchets industriels est souvent aisé, *les déchets plastiques ménagers* posent plus de problèmes. L'une des difficultés principales avec les plastiques est qu'ils représentent un gros volume pour un faible poids, d'où des inconvénients de récupération et stockage.

I-10- Récupération des matières plastiques:

Les matières plastiques sont récupérables, mais pour que leur récupération soit réussie, il importe de les séparer en lots qui sont constitués par des produits appartenant à une même catégorie.

Les quatre types de plastiques que l'on trouve le plus fréquemment dans les ordures ménagères sont: le polychlorure de vinyle, le polyéthylène, le polystyrène et le polypropylène, les autres familles regroupant le phénoplaste, l'aminoplaste, le polyuréthane, le silicone, ainsi que des produits fluorés [16].

Pour ce qui est de leurs usages, ils sont à peu près les suivants:

- Le PVC est très utilisé pour les bouteilles d'eaux minérales, d'huiles, de vinaigre, etc.;
- Le polyéthylène pour les films souples servant à l'emballage des denrées alimentaires;
- Le polystyrène pour les pots de yaourt, les emballages contenant des combustibles, les emballages antichoc.

La figure I-2 illustre la répartition des polymères selon leur recyclage en France.

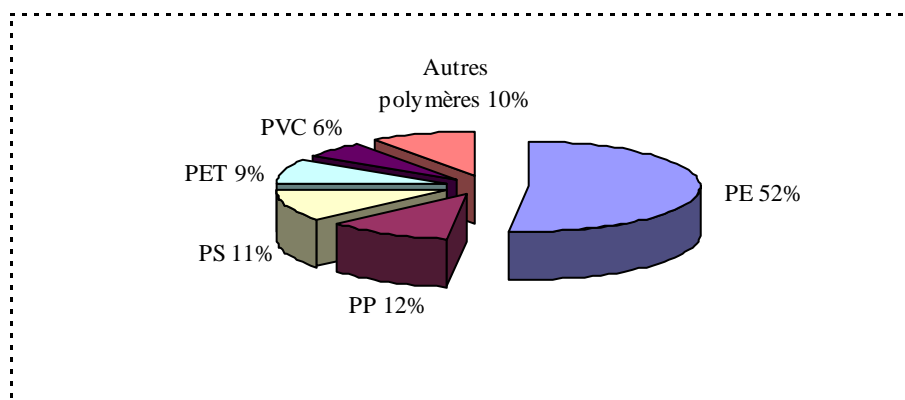


Figure I-2: Répartition des polymères selon leur recyclage en France (2002) [17]

I-11- Différentes méthodes de valorisation des déchets de matières plastiques :

Trois voies principales de valorisation des déchets plastiques sont possibles [1]:

I-11-1- Valorisation énergétique:

Il s'agit du traitement des déchets plastiques par incinération (combustion totale), avec ou sans récupération d'énergie [18]. Les déchets plastiques présents dans les déchets incinérés apportent le pouvoir calorifique indispensable à la combustion et évitent, de fait, l'utilisation d'autres combustibles tels que les hydrocarbures. Pratiquement tous les plastiques peuvent être incinérés. Cependant, la dégradation de certains matériaux peut dégager des composés toxiques (acide chlorhydrique dans le cas du polychlorure de vinyle, acide nitrique pour le polyamide, acide sulfurique pour certains caoutchoucs...) [2].

I-11-2- Recyclage chimique :

Cette valorisation vise à décomposer les molécules constituantes des déchets plastiques en matières premières (monomères, oligomères ou combustibles) réutilisables dans les raffineries, la pétrochimie et la chimie. On distingue [19]:

- La pyrolyse : C'est la décomposition des molécules par chauffage sous vide. Ce procédé conduit à des hydrocarbures liquides ou gazeux utilisables ultérieurement dans les raffineries.
- L'hydrogénation : C'est le traitement par l'hydrogène et la chaleur des macromolécules qui sont craquées en huiles hydrocarbonées utilisables dans les raffineries et les usines de produits chimiques.

- La gazéification : Les plastiques sont chauffés en présence d'air ou d'oxygène. Le gaz de synthèse résultant est constitué de monoxyde de carbone et d'hydrogène qui peut être utilisé dans la production de méthanol, d'ammoniac ou comme agent réducteur dans la production d'acier.
- La décomposition chimique proprement dite: On applique des procédés tels que l'hydrolyse, l'alcoolyse, etc.

Les applications de cette voie de recyclage, attrayante dans son principe, sont jusqu'à présent limitées à des polymères comme le polyamide (PA), le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), du fait de problèmes pratiques et de rentabilité. Ce principe de recyclage n'en est encore qu'à un stade pilote.

I-11-3- Recyclage mécanique :

Il regroupe l'ensemble des méthodes de valorisation des déchets plastiques dans lesquelles les matériaux sont réutilisés tels quels ou après modification chimique [18]. Le recyclage mécanique nécessite la séparation des plastiques des autres déchets et parfois le tri des plastiques entre eux. Cette technique de recyclage semble aisée, mais il faut garder à l'esprit que la composition des déchets plastiques est fortement variable dans le temps, que la nature exacte des produits est souvent inconnue, qu'ils peuvent contenir des charges, des pigments, des stabilisants et autres additifs divers difficilement contrôlables et également avoir été pollués pendant leur utilisation [20-22].

Avant le recyclage, en tant que tel, un tri est souvent nécessaire pour améliorer les propriétés du produit final.

I-11-4- Tri des déchets plastiques:

Il s'agit de séparer la fraction plastique des autres fractions à savoir : les papiers, les textiles, les métaux et les verres et de séparer ensuite les différents types de matières plastiques.

Il s'effectue généralement en plusieurs étapes [19]:

- Le tri généralement manuel sur un tapis convoyeur ;
- Le broyage grossier d'abord, puis fin des matières plastiques ;
- Le lavage ;

- Le tri automatique des constituants qui met à profit les différences de propriétés physiques caractérisant les composants des déchets ; la taille, la densité, la conductivité électrique, la couleur, etc.
- La séparation par voie chimique peut également parfois permettre d'extraire préférentiellement un polymère du mélange de déchets par dissolution et précipitation différentielle.

I-11-5- Recyclage sous forme de mélanges de polymères :

Le principe de ce type de valorisation des déchets n'est pas complexe et est envisagé depuis de nombreuses années. Cependant, son application industrielle n'est pas encore très importante de nos jours (tableau I-3) [7].

Il peut s'avérer pratiquement (séparation délicate) ou économiquement (diminution du coût de recyclage en évitant l'étape de tri) intéressant de recycler des déchets plastiques sous forme de mélanges contenant deux produits ou plus ; le problème est que les polymères impliqués sont généralement incompatibles, lorsqu'on veut faire un mélange, on essaye de disperser au mieux une phase dans l'autre. Pour cela, on est parfois amené à utiliser un composé supplémentaire qui permettra de compatibiliser le mélange en améliorant ses propriétés.

Le tableau I-3 illustre des exemples de recyclages réalisés en France [7].

Tableau I-3: Exemples de recyclage mécanique- Estimation des tonnages pour la France en 1998 [23].

Origine des plastiques	Nouvelles applications	Tonnage (kT/an)
Films (de palettisation, agricoles ou étirables)	Films agricoles, tubes protecteurs de câbles, sacs poubelles	70
Caisses et containers recyclables	Caisses et containers	20
Equipements automobiles (pare-chocs, absorbeurs de chocs, boîtiers de batteries)	Absorbeurs de chocs, pare-chocs, arceaux de structure	10
Bouteilles et autres emballages	Profilés, textiles Applications de mélanges	18 2
Seaux, composants électriques et électroniques	Seaux et autres pièces injectées	10

I-12- Difficultés inhérentes au recyclage mécanique:

Les difficultés inhérentes au recyclage mécanique peuvent être résumées comme suit:

- Le vieillissement du matériau au cours de son utilisation provoque une dégradation de ses propriétés, de même qu'une seconde mise en œuvre; l'utilisation de stabilisants s'avère souvent nécessaire [18].
- Le contrôle de la source des déchets est délicat, mais semble indispensable pour connaître la composition précise des déchets, de sorte à traiter des mélanges de composition reproductible [19].
- La plage de températures de mise en œuvre d'un plastique est souvent limitée. Quand il s'agit de mélange, le choix de la température de transformation est critique car elle est liée à la dégradation et à la rhéologie, un mauvais choix peut entraîner des défauts dans le mélange final [19] (figure I-3).
- La pollution par les substances qui sont entrées en contact avec le plastique lors de son utilisation (huiles, graisses, produits chimiques...) peut entraîner une forte modification des propriétés du matériau après une seconde mise en œuvre (plastification, dégradation accélérée...). Même un faible taux de polluant peut modifier de façon importante les propriétés [18].

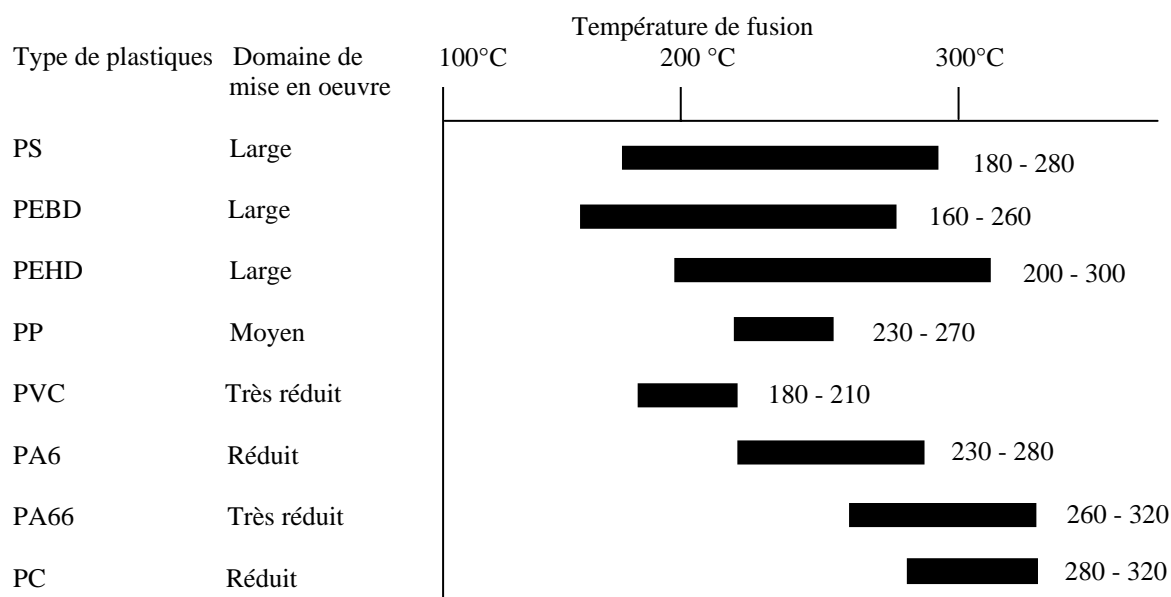


Figure I-3: Plage des températures de mise en œuvre des principaux plastiques

[19].

I-13- Domaines d'utilisation des plastiques recyclés:

Le coût du recyclé peut être le seul avantage d'utiliser les matières plastiques recyclées. Les applications suivantes employant déjà des matières plastiques régénérées peuvent être citées [23]:

- Secteur automobile: pièces de pare-chocs (en polypropylène) et dessous de capots, hayons de coffres;
- Secteur de l'ameublement, du loisir: mobiliers extérieurs, assises et pieds de chaises, piquets de clôture, dalles;
- Secteur agricole: conteneur, bacs à fleurs, composteurs, piquets;
- Secteur maritime: pontons, dalles;
- Secteur routier: bornes et panneaux signalétiques, bornes antistationnaires;
- Secteur de l'habillement: textiles;
- Secteur du bâtiment: tuyauteries, revêtements de sol, cadres de fenêtres, murs antibruit.

En ce qui concerne le PEBD, il est converti en [4]:

- Enveloppes de livraison;
- Boîtes à ordures et matériel de plantation;
- Carrelage;
- Meubles;
- Composteurs;
- Lambris de revêtement;
- Bois synthétique pour aménagement paysager.

CHAPITRE II:

***MELANGES DE
POLYMERES***

II-1- Introduction :

A l'origine, l'objectif des mélanges était d'améliorer une propriété donnée de la matrice. Actuellement, de nouveaux enjeux se développent, tels que la réduction des coûts (dilution du polymère technique coûteux), la réponse à un cahier des charges donné avec le meilleur rapport propriété/coût, la diminution du nombre de grades à produire et des stocks ou encore l'amélioration d'une propriété (processabilité, tenue thermique, résistance mécanique ou chimique) [2].

II-2- Intérêt des mélanges de polymères:

Il existe trois voies principales pour préparer de nouveaux matériaux polymères [14] :

- 1- Synthèse de nouveaux monomères et / ou développement de nouvelles méthodes de polymérisation;
- 2- Copolymérisation d'au moins deux monomères. Les propriétés du matériau final sont liées à sa structure;
- 3- Mélange de deux polymères ou plus:
 - * Mélanges de polymères miscibles: propriétés moyennes par rapport aux homopolymères qui les composent;
 - * Mélanges de polymères immiscibles: systèmes hétérogènes, propriétés intéressantes et parfois inattendues.

Les propriétés susceptibles d'être atteintes par mélange de deux polymères ou plus sont multiples. Cette voie ne nécessite ni investissement dans de nouvelles unités de fabrication ni modification des lignes de production. A partir de produits existants, il est possible d'élargir la gamme de propriétés ou d'obtenir des matériaux avec des compromis de propriétés avantageux pour l'application recherchée. Le mélange de polymères constitue donc une voie intéressante pour l'obtention de nouveaux matériaux.

II-3- Définitions :

II-3-1- Mélange miscible:

Un mélange de polymères miscibles est un mélange se comportant comme un système monophasé à l'échelle moléculaire. Son comportement est celui d'un homopolymère. Ses propriétés varient avec la composition suivant une loi de mélange

simple. Les constituants du mélange peuvent être des polymères homologues, généralement avec des distributions en masses molaires étroites, ou bien de natures différentes [2].

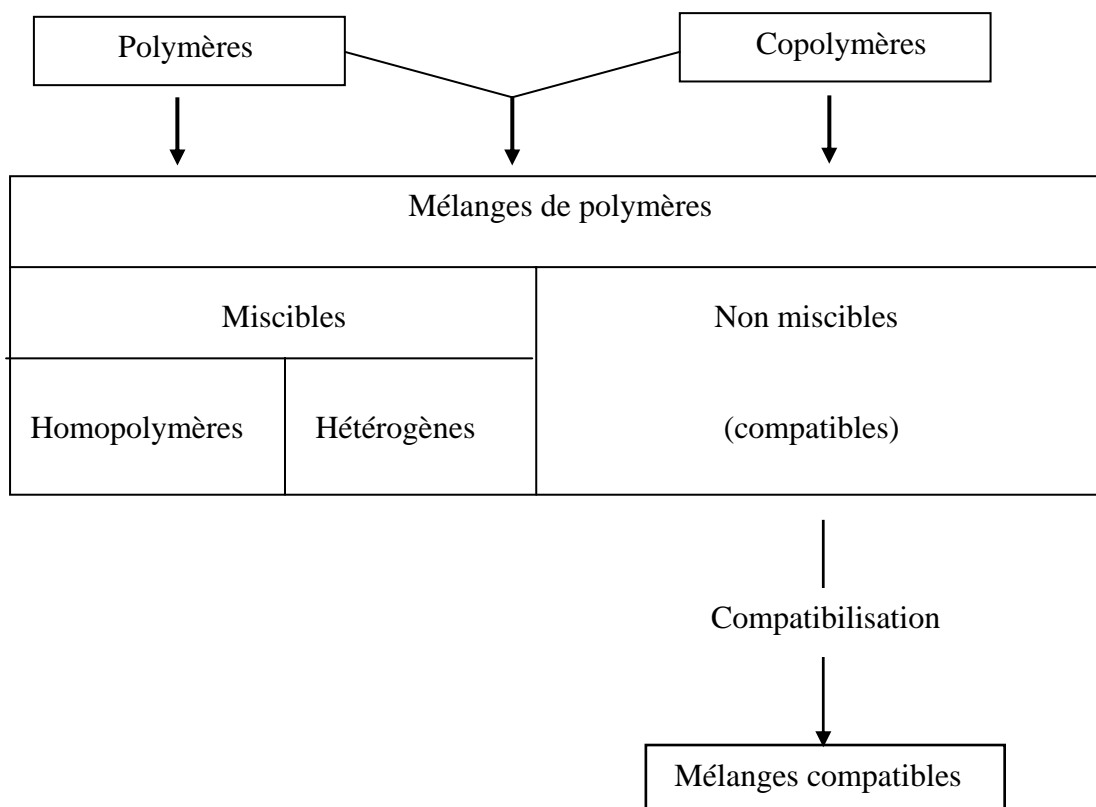


Figure II-1: Interdépendance dans la nomenclature des mélanges polymères [2].

II-3-2- Mélange non miscible :

C'est un mélange mécanique de deux polymères non miscibles, dont les propriétés dépendent de la technique et des paramètres de transformation. Le contrôle de la morphologie est alors délicat et conditionne les propriétés [2].

II-3-3- Mélange compatible:

Terme essentiellement utilitaire, qualifiant des alliages intéressants économiquement, homogènes à l'œil nu, avec amélioration sensible d'une propriété physique. Il s'agit d'un mélange non miscible avec modification des propriétés interfaciales ou/et de la morphologie [14].

II-4- Compatibilisation des mélanges hétérogènes :

La compatibilisation est une notion vague désignant globalement toute action sur un mélange visant à améliorer les propriétés de celui-ci (tableau II-1 comme exemple).

Les méthodes d'amélioration de l'adhésion entre phase, impliquent l'ajout d'un tiers corps qui assure le contrôle et la stabilisation de la morphologie par réaction entre des sites sur chacune des phases en présence, cet agent induit une diminution de la tension interfaciale.

Tableau II-1: Influence de l'emploi de compatibilisant sur le module de traction (en MPa) de mélanges de polymères [7]

	PE/PS	PE/PVC	PE/PS/PVC
Sans compatibilisant	108	123	118
Avec 5% de compatibilisant	154	190	158

II-5- Objectifs de la compatibilisation :

Par la compatibilisation d'un mélange, trois effets principaux sont recherchés [2, 14] :

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

II-6- Thermodynamique des mélanges de polymères:

La miscibilité de deux constituants est une notion thermodynamique. L'énergie de mélange s'écrit [2, 14]:

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

Dans cette équation, ΔG_m représente l'énergie libre de mélange, ΔH_m l'enthalpie de mélange, ΔS_m l'entropie de mélange et T la température absolue.

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

$$\Delta G_m < 0$$

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

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

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

II-7- Morphologie des mélanges de polymères:

Les morphologies possibles pour les mélanges de polymères sont très nombreuses; leur description consiste en une définition de la distribution spatiale des constituants, de la distribution des tailles et facteurs de forme (longueur/épaisseur), de leur composition (des phases) et de la nature des interfaces. Dans le cas des polymères incompatibles, le mélangeage entraîne en général la formation d'une morphologie à deux phases qui va gouverner les propriétés finales du matériau.

II-8- Phénomène de la coalescence:

La coalescence est un phénomène qui se produit dans les mélanges de polymères non miscibles présentant une morphologie de type émulsion, c'est-à-dire lorsque la phase minoritaire se présente sous forme de gouttelettes ou nodules dispersés dans la phase majoritaire alors appelée matrice.

Le processus de coalescence entre deux gouttes peut être divisé en quatre étapes [24- 26]:

1. Rapprochement de deux gouttelettes;
2. Déformation des particules sous l'effet de forces axiales et évacuation de la matrice emprisonnée entre les gouttes;
3. Pour une épaisseur critique, rupture du film de matrice;
4. Coalescence des deux particules

Les troisième et quatrième étapes sont souvent assimilées à une seule. Le processus de coalescence est schématisé sur la figure II-2.

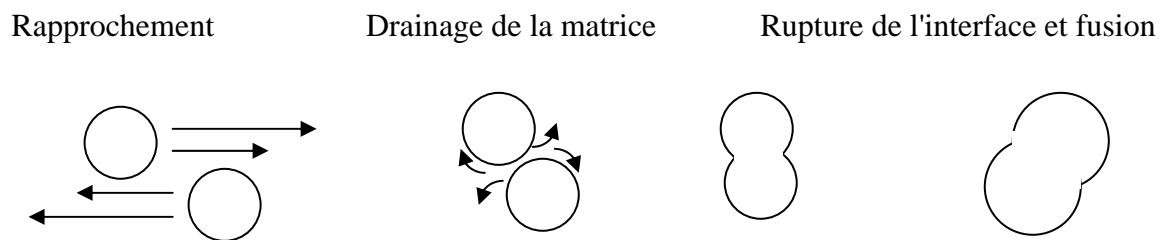


Figure II-2: Découpage du processus de coalescence en étapes élémentaires [2].

CHAPITRE III:

***PRESENTATION DES
POLYMERES UTILISES***

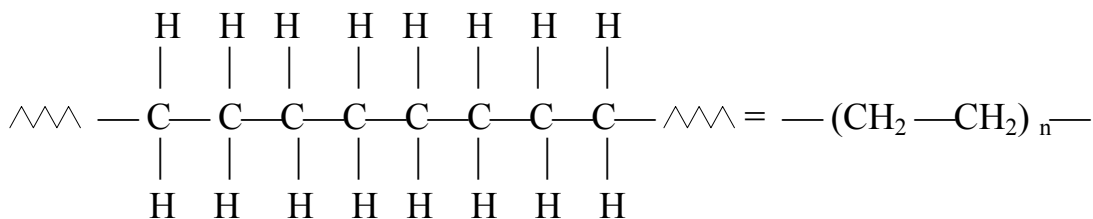
III-1- Introduction:

Comme le montrent les données statistiques de consommations présentées au chapitre I, le polyéthylène et le polystyrène constituent une grande partie des polymères thermoplastiques de grande diffusion. Ils sont aussi les composants majoritaires des déchets de matières plastiques dans le monde.

Ce chapitre se divise en trois paragraphes principaux. Dans le premier, des notions de bases sur ces polymères sont traitées, le second est consacré particulièrement aux polyéthylène et polystyrène. Enfin, le troisième traite le mélange de ces deux polymères.

III-2- Le polyéthylène:

Une molécule de polyéthylène n'est qu'une longue chaîne d'atomes de carbone, avec deux atomes d'hydrogène attachés à chaque atome de carbone.



Molécule de polyéthylène

Commercialement, il existe deux types essentiels de polyéthylènes qui se distinguent par le type (nombre et longueur) de branchements portés par la chaîne principale.

III-2-1- Le polyéthylène basse densité (PEBD) est synthétisé par voie radicalaire sous pression. Les chaînes comportent de nombreux branchements courts et longs répartis de manière aléatoire.

III-2-2- Le polyéthylène haute densité (PEHD) se caractérise par des chaînes linéaires dépourvues de branchements longs. Il possède peu de ramifications, ce que le rend plus rigide et moins perméable que le PEBD.

III-3- Polyéthylène basse densité :

III-3-1- Polymérisation:

III-3-1-1- Polyéthylène basse densité radicalaire PEBDr:

Le PEBDr est polymérisé en continu sous haute pression, à des températures allant de 150 à 300 °C, en présence d'un générateur de radicaux libres (initiateur). Elle est très exothermique, l'enthalpie de polymérisation étant de l'ordre de $3,6 \times 10^6$ J par kilogramme de polymère formé.

La proportion d'éthylène polymérisée est de 10 à 25 %. Le temps de séjour en réacteur est très court (environ 30 s). Deux procédés ont été développés industriellement : un procédé en autoclave, un procédé tubulaire.

III-3-1-1-1- Procédé en autoclave

L'éthylène de grande pureté est comprimé à 1200 – 2500 bars (120 à 250 MPa) par des compresseurs à plusieurs étages puis envoyé dans le réacteur agité. On utilise comme initiateur des peroxydes ou des peresters organiques, introduits séparément dans le réacteur. La polymérisation produit un mélange de polyéthylène et d'éthylène non polymérisé. À la sortie du réacteur, on abaisse la pression et l'on sépare l'éthylène en excès du polyéthylène fondu. L'éthylène est recyclé tandis que le polyéthylène est extrudé par l'intermédiaire d'une tête de granulation, coupé sous forme de granulés et refroidi.

III-3-1-1-2- Procédé en réacteur tubulaire

Dans ce procédé, le réacteur est constitué par un tube haute pression. Comme initiateur, on utilise de l'oxygène en faible quantité mélangé à l'éthylène. La pression de polymérisation varie de 1 200 à 3 000 bar (120 à 300 MPa) ; la température varie le long du réacteur en passant par un maximum (300 °C environ). Les parois du tube sont refroidies et permettent ainsi l'évacuation d'une partie de la chaleur de réaction. Ces parois ont tendance à se recouvrir d'un dépôt de polymère avec formation de gels.

III-3-1-2- Polyéthylène basse densité linéaire PEBDL:

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

III-3-1-2-1- Catalyseurs

Les PEBDL sont produits à l'aide de catalyseurs organométalliques à base de chlorure de titane associé à un dérivé chlorure d'aluminium (procédé Ziegler), ou à base d'oxyde de chrome (CrO₃) sur un support inerte silice-alumine. Les mPEBDL sont produits à l'aide de catalyseurs de type « métallocène », qui sont des complexes organométalliques (Zr, Ti),

associés à du méthylaluminoxane (cocatalyseur). Ces nouveaux catalyseurs sont super actifs (25 à 40 t de PE pour 1 g de Zr) et permettent de fabriquer des polyéthylènes linéaires de distribution moléculaire très étroite, ayant des branchements courts régulièrement répartis.

III-3-1-2-2- Procédé haute pression

La réaction a lieu à haute température (200 à 250 °C) et à pression élevée (environ 100 MPa), à l'aide de catalyseurs du type Ziegler. L'éthylène est polymérisé avec du butène-1 ou de l'hexène-1. Le polymère est obtenu à l'état fondu et il est granulé après extrusion.

III-3-1-2-3- Procédés basse pression

a) Polymérisation en solution :

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

b) Procédés en lit fluidisé ou en phase gazeuse

Le milieu réactionnel est constitué de particules de catalyseur autour desquelles se forme le polymère, et d'un mélange gazeux d'éthylène, d' α -oléfines (butène-1 ou d'hexène-1) et d'hydrogène. La pression et la température de polymérisation sont respectivement d'environ 2 MPa et de 95 °C. Le catalyseur est à base de chrome. La chaleur de réaction est évacuée par le mélange gazeux non polymérisé, lequel est ensuite recyclé. Les particules de polymères sont retirées périodiquement du réacteur ; elles sont dégazées et purgées par un courant d'azote. Le polymère obtenu a la forme d'une poudre grossière [27].

III-3-2- Propriétés du PEBD:

III-3-2-1- Propriétés physiques :

Les propriétés physiques du PEBD sont regroupées dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Propriétés physiques du PEBD [27]

Propriété	Unité	Valeur			
		PEBDr			PEBDI
Indice de fluidité	g/10 min	0,2 à 6	2 à 70	0,8 à 40	0,5 à 40
Masse volumique	g/cm ³	0,918 à 0,935	0,916 à 0,927	0,916 à 0,925	0,915 à 0,935
Absorption d'eau	%		< 0,03		

III-3-2-2- Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques du PEBD sont regroupées dans le tableau III-2.

Tableau III-2: Propriétés mécaniques du PEBD [27]

Propriété	Unité	Valeur			
		PEBDr			PEBDI
		0,918 à 0,935 (g/cm ³)	0,916 à 0,927 (g/cm ³)	0,916 à 0,925 (g/cm ³)	
Résistance à la rupture	MPa	9 à 23	8 à 10	8 à 17	15,5 à 26
Allongement à la rupture	%	150 à 1 000	300 à 800	400 à 800	200 à 1 000
Contrainte à la traction au seuil d'écoulement	MPa	8 à 15,5	7 à 10	7 à 9	10 à 17,5
Module d'élasticité	MPa	200 à 500	190 à 280	190 à 250	250 à 600
Dureté	/		40 à 47		

III-3-3- Applications du PEBD:

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

III-3-3-1- Films, sacs et sachets**◆ Sacs grande contenance**

La charge utile est généralement 25 ou 50 kg. L'emballage des engrais (par 50 kg), des matières plastiques (par 25 kg) et de divers produits chimiques sont les applications les plus importantes des sacs grande contenance en PEBD.

◆ Emballages divers

Les PEBD sont largement employés sous la forme de films d'enveloppement, de sacs et de sachets de moyenne et de petite contenance pour l'emballage des produits agroalimentaires (fruits, légumes, etc.), des articles de l'industrie textile, des pièces mécaniques, de produits d'hygiène et de santé, etc.

◆ Films agricoles

Les applications agricoles des films en PEBD sont pour :

- Le paillage ;
- Les serres ;
- L'ensilage.

III-3-3-2- Tuyaux et tubes

Les tuyaux en PEBD sont utilisés pour les adductions d'eau à des pressions inférieures à 6 bar, les évacuations d'effluents divers comme tubes électriques.

III-3-3-3- Câblerie

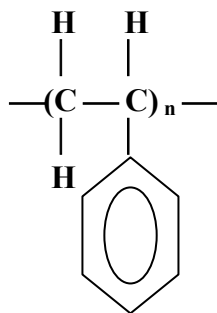
Les bonnes propriétés électriques et mécaniques des PEBD sont mises à profit dans l'industrie de la câblerie.

III-3-3-4- Objets injectés

Les débouchés sont nombreux : bouchons, capsules, couvercles, articles de ménage, jouets, articles de sports et de loisir, etc.

III-4- Le polystyrène:

Le polystyrène est un polymère vinylique. Structurellement, c'est une longue chaîne hydrocarbonée avec un groupe phényle attaché à certains atomes de carbone.



Molécule de polystyrène.

Il est préparé à partir de l'éthylène et du benzène qui se combinent en éthylbenzène, lequel est déshydrogéné ou soumis à un cracking pour obtenir le styrène.

Il existe trois types essentiels de polystyrène selon la polymérisation du styrène [28]:

a) Polystyrène standard cristal :

La polymérisation radicalaire du styrène seul donne le polystyrène standard cristal, produit amorphe, atactique, transparent et cassant.

b) Polystyrène syndiotactique :

La polymérisation à catalyse métallocène conduit à un polystyrène syndiotactique, produit opaque à structure cristalline, ayant de hautes performances techniques, mais beaucoup plus cher que le PS standard.

c) Polystyrène choc :

La polymérisation du styrène avec un élastomère donne un copolymère, le polystyrène choc, produit opaque et résistant aux chocs. L'élastomère employé est le polybutadiène.

III-4-1- Polymérisation:

Le polystyrène est fabriqué à l'échelle industrielle depuis les années 1930 aux États-Unis et en Allemagne. Trois procédés sont actuellement utilisés [28]:

III-4-1-1- Polymérisation radicalaire en suspension :

La polymérisation a lieu en suspension dans l'eau. C'est un procédé discontinu. Il est utilisé pour certains polystyrènes spéciaux à très haute masse moléculaire, ou bien polystyrène choc utilisant du caoutchouc EPDM.

III-4-1-2- Polymérisation anionique en solution :

La polymérisation a lieu en solution dans un solvant hydrocarbure ; la réaction est initiée par des composés organiques du lithium. La réaction est menée de façon discontinue dans des réacteurs agités. La réaction des monomères est quasi complète et les initiateurs doivent être désactivés par des composés polaires avant que le solvant soit séparé du produit fini par une étape de dégazage. Le polymère est alors extrudé et granulé.

III-4-1-3- Polymérisation en masse (radicalaire) :

C'est le procédé de fabrication du PS cristal et du PS choc. Il nécessite une préparation préalable de l'alimentation (pour le PS choc, dissolution de polybutadiène broyé dans le styrène). Un préchauffage entre 60 et 110 °C précède la réaction qui se fait dans un ou plusieurs réacteurs agités continus ou réacteurs pistons. La réaction est menée entre 90 et 175 °C suivant le procédé, la solution à la sortie est réchauffée à des températures comprises entre

230 et 260 °C dans le but d'évaporer les résidus non réagis, le polymère fondu est pompé et granulé sous forme de petits cylindres ou de petites sphères.

Le procédé en masse permet des capacités, des coûts d'exploitation et d'investissements bien plus faibles que le procédé en suspension, avec des rejets liquides ou gazeux très faibles dans l'environnement. Ce procédé a remplacé presque partout le procédé suspension pour la fabrication du polystyrène.

III-4-2- Propriétés du PS choc:

III-4-2-1- Propriétés physiques :

Les propriétés physiques du PS choc sont regroupées dans le tableau III-3.

Tableau III-3: Propriétés physiques du PS choc [28]

Propriété	Unité	Valeur
Indice de fluidité	g/10 min	2 à 25
Masse volumique	g/cm ³	1,04
Absorption d'eau	%	<0,1

III-4-2-3- Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques du PS choc sont regroupées dans le tableau III-4.

Tableau III-4: Propriétés mécaniques du PS choc [28]

Propriété	Unité	Valeur
Contrainte à la rupture	MPa	16 à 36
Allongement à la rupture	%	20 à 60
Résistance au seuil d'écoulement	MPa	18 à 32
Module d'élasticité	MPa	1600 à 2300

III-4-3- Applications du PS:

Les applications du PS standard, cristal ou choc sont très variées [28].

III-4-3-1- Emballages alimentaires et connexes :

La fabrication d'emballages alimentaires et apparentés constitue le premier débouché du polystyrène en Europe de l'Ouest. La plus grande part est utilisée pour l'emballage des

produits laitiers. En effet, les propriétés de sécabilité du polystyrène en font le matériau privilégié pour la production de pots de yaourts ou desserts lactés. La fabrication d'emballages variés (boîtes à oeufs, pots de glace, emballages de gâteaux...) et de vaisselle à usage unique (gobelets, couverts et assiettes jetables) consomme aussi une grande quantité de polystyrène.

III-4-3-2- Autres objets fabriqués par injection :

En dehors de l'emballage, le marché de l'injection regroupe des applications très variées :

- ◆ Boîtes de Pétri dans le domaine médical ;
- ◆ Articles pour le bureau et la maison : stylos, corbeilles, pots, dévidoirs de rubans adhésifs, verres à dent, porte-savon, boîtes ;
- ◆ Jouets ;
- ◆ Objets multiples tels rasoirs jetables ou cintres, par exemple.

III-4-3-3- Boîtiers pour CD, cassettes audio et vidéo, DVD :

Le PS cristal sert aux pièces transparentes tandis que le PS choc se retrouve dans le support. On utilise aussi, dans une moindre mesure, du PS pour les cassettes audio et vidéo et parfois les DVD.

III-4-3-4- Électroménager :

Le PS choc se substitue à l'ABS (styrène/butadiène/acrylonitrile) pour l'habillage de réfrigérateurs congélateurs au niveau des parois intérieures et des accessoires comme les bacs à légumes.

III-4-3-5- Électronique grand public :

Les coffrets et façades de téléviseurs sont en polystyrène choc qui entre aussi dans la fabrication de matériel de bureautique (photocopieurs, imprimantes...).

III-4-3-6- Isolation :

L'isolation des bâtiments est souvent réalisée à partir de plaques de polystyrène.

III-4-3-7- Plaques industrielles :

Des plaques d'épaisseurs variées obtenues par extrusion servent dans la fabrication de parois de douche, d'enseignes de magasins ou d'habillage de luminaires.

III-4-3-8- Autres applications :

Le polystyrène peut être facilement compoundé pour obtenir des produits dérivés de type mélange-maître, polystyrène coloré ou grades spéciaux à base d'additifs variés (ignifugeant, antistatique...). Des alliages peuvent également être obtenus à base de polymères styréniques (alliages PS/PE ou PS/PP, par exemple).

III-4-4- Toxicologie :

Les polymères styréniques vendus pour contact alimentaire peuvent être utilisés pour fabriquer des emballages en contact avec les aliments. Ils ne sont pas toxiques.

III-5- Mélanges PE/PS:

Le polyéthylène et le polystyrène sont non miscibles à l'état fondu. Ceci est dû au fait que ces deux polymères n'ont pas la même structure chimique. Le PS est un polymère amorphe et polaire à chaînes rigides, par contre le PE est un polymère semi cristallin et apolaire à chaînes flexibles.

Du fait de l'incompatibilité de ses composants, les propriétés d'un mélange PE/PS dépendent non seulement des caractéristiques propres à chaque phase et de la composition du système, mais aussi de l'adhésion entre phases et de la nature de la morphologie, comme dans tous les mélanges de polymères incompatibles. Ainsi, les propriétés des mélanges à base de polyéthylène et polystyrène sont liées à [2]:

- La structure macromoléculaire des chaînes en présence (possibilité de l'enchevêtrement à l'interface);
- Les conditions de mise en œuvre (nature du procédé, température,...), dans le sens où elles influent sur la morphologie du mélange;
- Les traitements thermiques et le vieillissement subis par le système après sa mise en œuvre. Un refroidissement rapide peut par exemple piéger des macromolécules aux interfaces, alors qu'un refroidissement lent ou un recuit favorise l'organisation de la phase cristalline PE. Traitement thermique ou vieillissement influencent également la cristallinité.

Tous ces paramètres ne sont bien sûr pas indépendants. Il est délicat d'en modifier un sans en faire varier d'autres simultanément.

Plusieurs travaux ont traité le problème de recyclage des déchets à base de PEBD/PS [29-33] et PEHD/PS [13, 34-37]. Les études ont concerné les polymères vierges et ont porté sur des mélanges de compositions proches de celles des déchets. Par ailleurs, les chercheurs se sont beaucoup intéressés aux mélanges à base de polyéthylène (haute densité ou basse densité) et de polystyrène du fait des propriétés antagonistes des deux homopolymères en essayant de combiner au sein d'un seul matériau les propriétés de ces deux polymères par l'élaboration de mélanges [2].

Sous l'éclairage des résultats de recherches sur ce type de mélange, il a été conclu que la modification de l'interface par addition d'un agent compatibilisant dont le but est de réduire la tension interfaciale et de provoquer une bonne dispersion d'une phase dans l'autre, permet d'améliorer les propriétés mécaniques à faible déformation, mais l'effet du compatibilisant est surtout visible pour les propriétés ultimes en traction [2].

CHAPITRE IV:

*DEGRADATION ET
VIEILLISSEMENT DE
POLYETHYLENE BASSE
DENSITE*

IV-1- Introduction :

Les matières plastiques, au cours de leur utilisation ou de leur mise en décharge sont soumises à des contraintes liées à l'environnement (photons, température, rayonnements solaires, O₂, H₂O, pollution,...), qui vont provoquer une dégradation des propriétés du matériau; cette dégradation est le résultat d'une modification de la structure chimique des macromolécules. Cette modification présente plusieurs aspects : soit une fonctionnalisation des macromolécules, soit un changement de fonctionnalité, soit des coupures du squelette, soit enfin des réticulations. C'est l'ensemble de ces modifications qui provoque à terme la dégradation des propriétés macroscopiques [38].

IV-2- Mécanismes de la dégradation :

Quel que soit le facteur de dégradation et l'évolution ultérieure du matériau, la dégradation d'un polymère commence toujours par une rupture de liaison (scission primaire). L'énergie nécessaire à cette dégradation peut être d'origine thermique, lumineuse, mécanique, chimique,...etc [39].

Les principaux modes de dégradation qui peuvent toucher le polyéthylène basse densité sont:

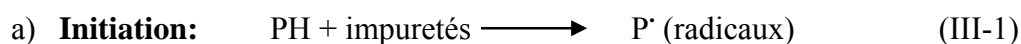
IV-2-1- La dégradation thermique:

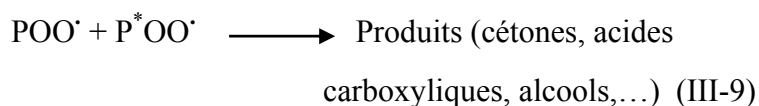
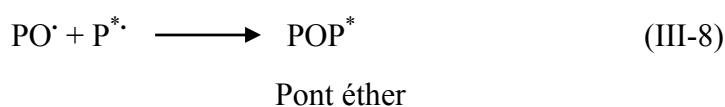
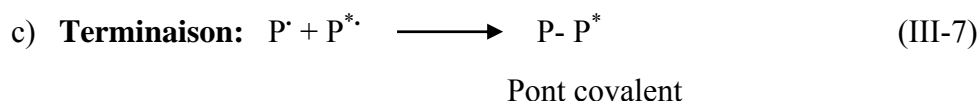
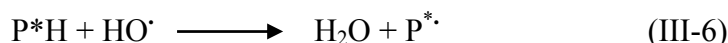
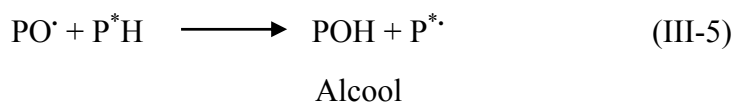
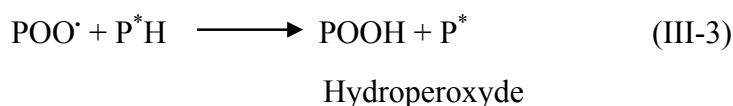
Elle est caractérisée par la rupture de la plus faible liaison, donc elle est déterminée par l'énergie de dissociation [40]. Elle est en relation directe avec les liaisons constitutives du polymère.

IV-2-2- La thermo oxydation:

L'exposition prolongée à des températures modérées engendre une oxydation thermique du PEBD. La présence des impuretés peut aussi participer à ce type de dégradation [5, 41]. Le mécanisme est constitué de plusieurs étapes très complexes et est influencé par plusieurs facteurs: oxygène, pression, température, structure moléculaire, ...

Un schéma standard des mécanismes d'oxydation est le suivant [42]:





IV-2-3- La photo oxydation:

La photo oxydation du polyéthylène procède par un mécanisme en chaîne provoqué par les radicaux libres en présence d'oxygène et de lumière ultraviolette qui rompt des liaisons moléculaires et génère des hydroperoxydes et des groupes hydroxydes, carbonyles et vinyles qui absorbent également les rayonnements UV.

Les réactions UV sont particulièrement efficaces pour provoquer la dégradation photochimique des polymères qui comportent des groupements absorbant dans le domaine 200 – 290 μm . Ces groupements peuvent provenir de [43]:

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

IV-3- Principaux modes de vieillissement :

On distingue cinq modes principaux de vieillissement [38]:

- ♣ Le vieillissement par transfert de masse ;
- ♣ Le vieillissement par relaxation structurale ;
- ♣ Le vieillissement par coupure de chaîne ;

- ♣ Le vieillissement par réticulation ;
- ♣ Le vieillissement gouverné par la diffusion.

Les deux premiers modes sont parfois appelés physiques car ils n'impliquent pas de modification de la structure chimique, et les trois derniers modes sont naturellement appelés chimiques.

IV-3-1- Le vieillissement par transfert de masse :

Dans un polymère contenant un additif, ce dernier est extrait par un liquide en contact ou s'évapore parce qu'il présente une tension de vapeur non nulle. A terme plus ou moins long, le matériau va donc perdre les propriétés que lui conférait l'additif.

Dans le cas inverse où le polymère ne contient pas d'additif au départ, si une espèce de faible masse molaire (vapeur, liquide) se rencontre dans l'environnement et présente une solubilité non nulle, on constate qu'elle va pénétrer dans le polymère en provoquant des effets indésirables dès que la concentration devient importante. Le solvant le plus courant dans l'environnement est évidemment l'eau, qui peut poser des problèmes parce que les matériaux ne sont pas totalement hydrophobes. Comme exemple les câbles, souples à l'origine, qui se rigidifient avec le temps en allant jusqu'à la fissuration, sont victimes d'une perte de plastifiant.

IV-3-2- Le vieillissement par relaxation structurale :

C'est le phénomène le plus difficile à comprendre. Tout polymère amorphe, au-dessous de sa température de transition vitreuse, est dans un état instable. Lorsqu'on étudie le volume et l'enthalpie, d'un polymère pendant son refroidissement, on observe que son volume diminue jusqu'à un certain point où, subitement, il quitte l'équilibre.

En effet, les réarrangements dont il a besoin pour se mettre à l'équilibre thermodynamique sont trop lents par rapport à la vitesse de refroidissement. Un matériau vitreux est un matériau hors de l'équilibre qui aura tendance à aller lentement vers l'équilibre. C'est ce phénomène qu'on appelle le vieillissement physique.

IV-3-3- Le vieillissement par coupure de chaîne:

La forme la plus importante sur le plan pratique est celle du vieillissement par coupure de chaîne.

Sous l'effet d'une photoxydation, d'une thermo-oxydation, d'une hydrolyse,...etc., les chaînes subissent des coupures distribuées de manière aléatoire sur leur longueur. Ces coupures se produisent généralement dans la phase amorphe.

IV-3-4- Le vieillissement par réticulation :

La réticulation est la réaction conduisant à la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines. Pour les polymères linéaires, le taux de réticulation se traduit par l'apparition de chaînes plus ramifiées et les masses moléculaires plus élevées que les chaînes initiales. Dans le cas des polymères tridimensionnels, la réticulation se traduit par une augmentation de la concentration en nœuds du réseau. Au plan des propriétés mécaniques la réticulation conduit à une augmentation du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture et de la température de ramollissement. Dans le cas des polymères initialement linéaires une réticulation peut conduire à une augmentation de l'allongement à la rupture [41, 44, 45].

IV-3-5- Le vieillissement gouverné par la diffusion:

La cinétique globale de réaction est régie par un système d'équations différentielles où interviennent un terme de diffusion et un terme de consommation d'oxygène. En le résolvant, on arrive à déterminer la concentration de l'espèce réactive en fonction de la profondeur et du temps.

Dans un vieillissement contrôlé par la diffusion, on observe qu'il se forme une peau dégradée, sur laquelle n'importe quel effet entraîne une fissuration engendrant un profil de rugosité. C'est alors la mécanique de la rupture qui va prendre le relais de la mécanique classique pour expliquer que, si la profondeur de la couche oxydée et la vitesse de propagation sont supérieurs à certaines valeurs critiques, les fissures vont traverser l'interface matière dégradée/matière non dégradée, et le matériau va finir par casser.

IV-4- Méthodes d'essais :

Il existe deux techniques pour vérifier le comportement des polymères au grand air ainsi que l'étude de leur dégradation dans le temps.

IV-4-1- Vieillissement naturel :

Consiste à exposer des objets plastiques dans un milieu naturel (microorganismes, lumière naturelle, chaleur, humidité, brouillard d'eau, intempéries,

etc.) et à évaluer l'effet de ce milieu sur les plastiques en mesurant une ou plusieurs de leurs caractéristiques avant et après exposition [46].

IV-4-2- Vieillissement artificiel (accéléré):

Pour étudier l'effet des facteurs environnementaux (température, rayonnement solaire, oxygène...) sur un polymère pendant une durée très longue, on peut passer rapidement à des conditions de vieillissement accéléré, dans des enceintes prévues à cet effet. Ce type de vieillissement peut ainsi aider à établir une corrélation entre les deux modes de vieillissement, et surtout tenter d'obtenir une conversion de la durée de vie obtenue dans des conditions de laboratoire en une durée de vie correspondant à l'utilisation dans des conditions naturelles, pour arriver, ce qui est le plus difficile, à une prévision de la durabilité [47].

IV-5- Caractérisation des polymères vieillis:

Les défaillances constatées concernent généralement les propriétés fonctionnelles liées à l'aspect, à la tenue mécanique, aux propriétés électriques, la perméabilité...etc. Et selon le type de ces propriétés, on peut classer la caractérisation du polymère vieilli en trois méthodes : chimique, physique et mécanique [48].

IV-5-1- Méthodes chimiques :

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

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

IV-5-2- Méthodes physiques :

Ces méthodes visent la morphologie de l'échantillon. La microscopie optique et/ou la microscopie à balayage d'électrons sont utilisées pour vérifier

l'endommagement de la surface. La cristallinité peut également changer et peut être étudiée par diffraction des rayons X et/ou l'analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC). Les essais de transparence et la couleur figurent aussi dans cette catégorie.

IV-5-3- Méthodes mécaniques :

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

CHAPITRE V:

***DESCRIPTION DES
METHODES DE
CARACTERISATION
UTILISEES***

V-1- Introduction:

Les matières plastiques sont généralement des mélanges complexes de macromolécules (elles-mêmes hétérogènes sur le plan structural) avec des adjuvants. Ils sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre (processabilité). Ces qualités sont étroitement liées à leur structure (propriétés physico-chimiques).

Il existe toute une gamme de méthodes de caractérisation permettant l'analyse de ces mélanges complexes. Dans ce chapitre, les différentes méthodes (physico-chimiques, mécaniques et comportement au vieillissement) de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail sont présentées.

V-2- Méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques:**V-2-1- Détermination de la masse volumique:**

La masse volumique ρ est la masse d'une matière par unité de son volume à une température donnée T ($^{\circ}C$). Elle sert à suivre la structure physique de différents lots d'un même plastique, ainsi qu'à calculer la quantité de matière nécessaire pour obtenir un objet de volume donné.

La masse volumique des matières plastiques se mesure par la méthode classique du flacon (pycnomètre) ou à l'aide d'une balance graduée permettant de faire successivement une pesée dans l'air, puis dans l'eau [49].

ρ est calculé selon la formule [49]:

- Si la masse volumique est supérieure à 1:

$$\rho = \{P_{air} / (P_{air} - P_{eau})\} \times \rho_L \quad (V-1)$$

- Si la masse volumique est inférieure à 1:

$$\rho = \{P_{air} / P_{air} - (P_{eau-P} - P_{eau})\} \times \rho_L \quad (V-2)$$

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

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

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

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

V-2-2- Détermination de l'indice de fluidité à chaud:

L'essai consiste à mesurer la masse ou le volume de matière traversant une filière normalisée sous l'action d'une pression exercée par une force définie appliquée sur le piston pendant un temps donné (10 min) et à une température fixée, comprise entre 150 et 300 °C (entre 190 et 230 °C dans la majorité des cas) [48].

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

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

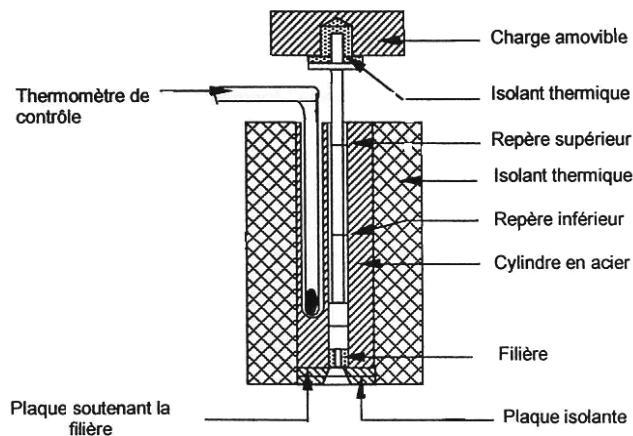


Figure V-1: Appareil pour la détermination de l'indice de fluidité à chaud [50]

V-2-3- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier:

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une des techniques les plus utilisées pour l'identification des polymères. Elle permet aussi d'obtenir des informations sur [51]:

- la structure chimique des macromolécules et la composition du polymère : identification de l'unité de base, des ramifications, analyse des extrémités de chaînes, détermination de la nature et de la concentration des additifs, des impuretés;
- les interactions intra- ou intermoléculaires, la conformation des chaînes, la cristallinité du polymère, l'orientation des macromolécules.
- La spectrométrie infrarouge est également un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines.

La loi la plus simple d'absorption de l'intensité lumineuse par une substance dans un quelconque domaine spectroscopique est la loi de **Beer-Lambert**. Cette loi relie l'absorption de la lumière à la concentration de la substance à analyser, par la relation [52]:

$$DO = A = \log (I_0 / I_t) = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad (V-3)$$

A: Absorbance;

DO: densité optique;

I₀: Intensité du rayonnement incident;

I_t: Intensité du rayonnement transmis;

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

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

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

Les radiations infrarouges se situent dans la partie du spectre électromagnétique entre 4000 et 400 cm⁻¹. Il s'agit de l'infrarouge moyen correspondant à des énergies de transition entre niveaux vibrationnels [53].

Un schéma d'un spectrophotomètre IRTF est représenté dans la figure V-2.

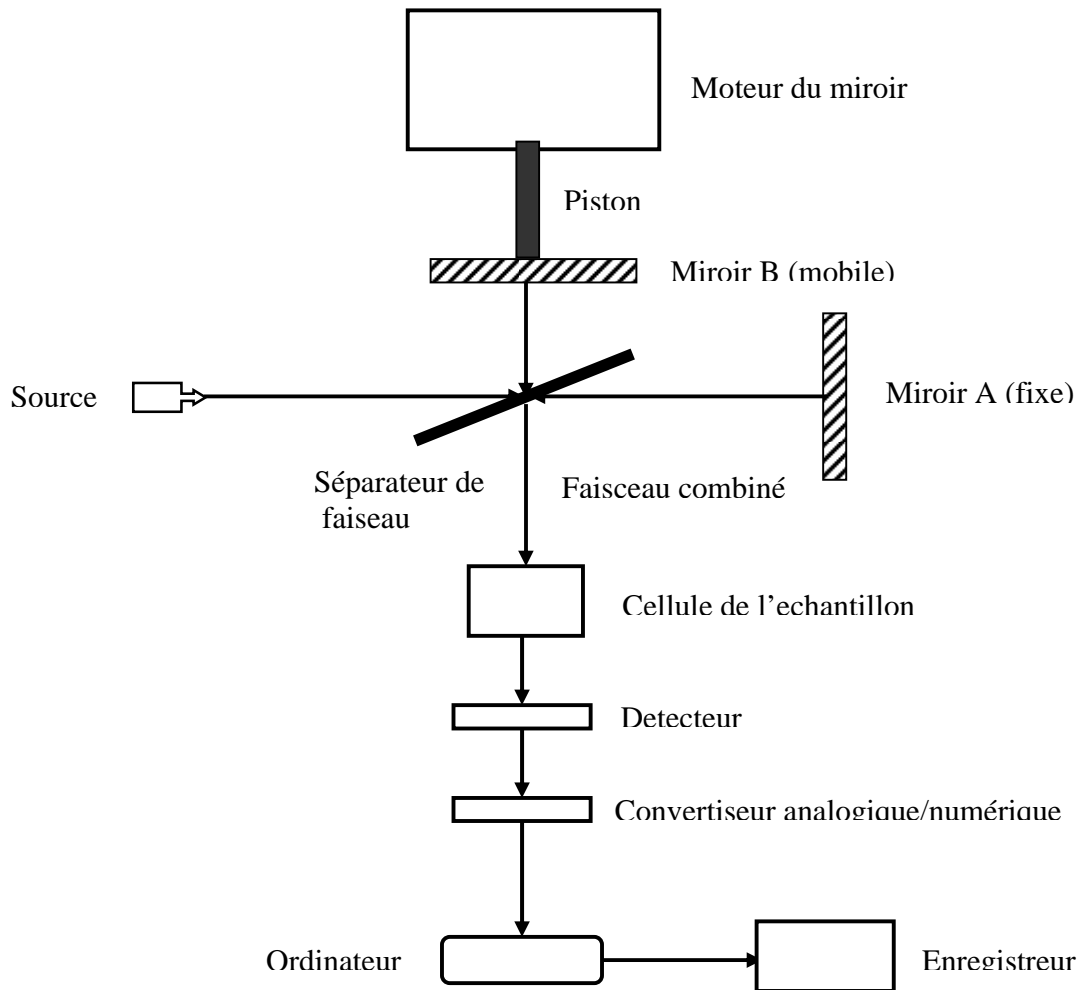


Figure V-2 : Schéma d'un spectrophotomètre IRTF [53].

V-2-4- Spectroscopie UV visible:

La spectroscopie d'absorption UV visible est couramment appliquée en analyse organique. C'est une technique d'utilisation relativement simple qui permet une analyse efficace de nombreux adjuvants dans les polymères, et qui trouve de multiples applications auprès des colorimètres. En pratique courante, on opère dans le domaine spectral de l'ultraviolet (180-400 nm) et dans celui de visible (400-800 nm) [51, 54].

L'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative par application de la loi de *Beer-Lambert*.

V-2-5- Absorption de l'eau:

La mesure de cette caractéristique permet d'évaluer les éventuelles variations de masse de certains plastiques utilisés en contact avec de l'eau ou exposés à l'humidité. L'absorption est déterminée soit par immersion dans l'eau froide ou dans l'eau bouillante, soit par exposition dans une enceinte à humidité et température définies [46].

V-3- Méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques:

Comme tous les matériaux, les matières plastiques présentent des comportements mécaniques variables selon leur domaine d'utilisation: dépendance aux sollicitations, effet de la température ou de l'environnement.

Donc les caractéristiques mécaniques de ces matières présentent une place très importante pour connaître leurs domaines d'utilisation.

V-3-1- Essai de traction:

Essai de base, il permet de déterminer la loi de comportement contrainte-déformation. Les caractéristiques habituelles que l'on en déduit sont le module d'Young, ainsi que la contrainte et l'allongement relatifs aux points singuliers de la loi de comportement (limite de linéarité, coude, charge maximale, rupture, etc.).

L'essai consiste à étirer, jusqu'à rupture, des éprouvettes normalisées en forme d'haltères (figure V-3), sur une machine d'essai de traction appelée dynamomètre, en mesurant la force et l'allongement pendant l'extension.

La partie utile des éprouvettes haltères est la partie centrale étroite. C'est elle qui est utilisée pour le calcul des contraintes et des allongements. Les têtes sont destinées à faciliter la fixation des éprouvettes dans les mâchoires et éviter leur rupture prématurée au niveau de la fixation.

La machine comporte [55]:

- Un bâti de charge: composé d'un profilé en aluminium, d'une traverse et d'un système de chariot mobile;
- Un boîtier électronique test contrôle;

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

Les courbes de traction types des matières plastiques sont schématisées dans la figure V-4.

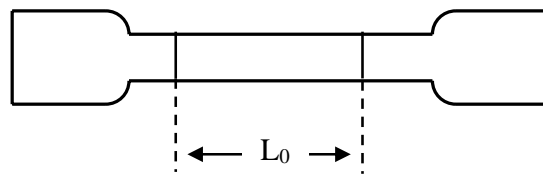


Figure V-3: Epreuve haltère pour essai de traction.

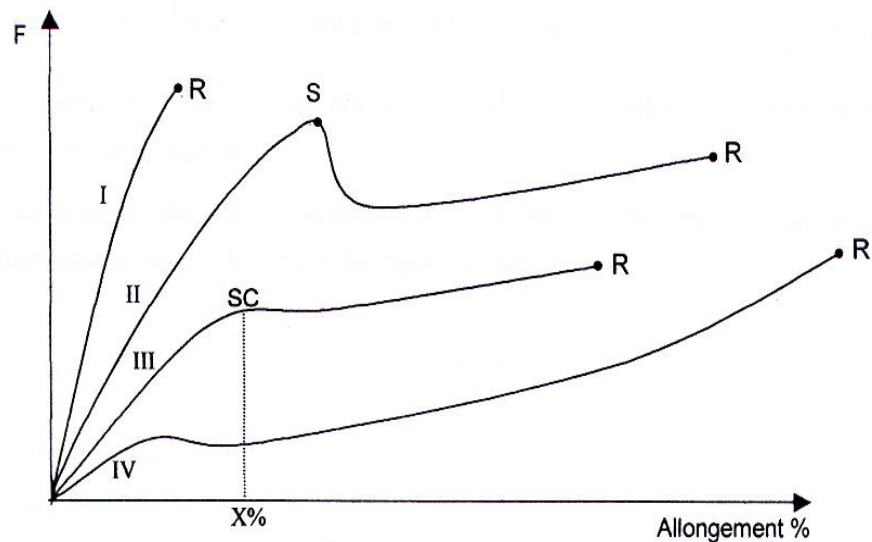


Figure V-4: Courbes de traction types des matières plastiques [56]

R: Rupture;

S: Seuil d'écoulement;

SC: Seuil conventionnel pour la déformation;

I: Matériaux fragiles;

II, III: Matériaux plastiques;

IV: Matériaux caoutchoutiques.

Les trois paramètres essentiels de cet essai sont la contrainte et l'allongement à la rupture, et le module d'Young, qui sont définis à partir des expressions suivantes [57]:

Contrainte de traction F (MPa):

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

Résistance à la rupture σ_r (MPa):

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

$$\sigma_r = F / S \quad (V-4)$$

F : La force de traction (N);

S : la section transversale de l'éprouvette (m^2), est mesurée à partir des dimensions de l'éprouvette (épaisseur et largeur).

Allongement à la rupture ε_r (%):

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

$$\varepsilon_r = (L - L_0) / L_0 \times 100 \quad (V-5)$$

L : Longueur finale de l'éprouvette

L_0 : Longueur initiale de la partie calibrée de l'éprouvette.

Contrainte au seuil de l'écoulement (MPa):

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

Allongement au seuil de l'écoulement (%):

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

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

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

$$E = \frac{F / S}{(L - L_0) / L_0} \quad (\text{V-6})$$

V-3-2- Dureté:

Elle exprime la résistance à la déformation appliquée à la surface du matériau. On distingue deux types de méthodes de mesure: les méthodes statiques, les plus répandues, qui correspondent à l'application d'une charge fixe, constante ou quasi – constante, et les méthodes dynamiques, correspondant à l'application de charges mobiles. Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode la plus appropriée au polymère utilisé qui est une méthode statique à pénétrateur conique appelée Dureté Shore.

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

Il existe deux types de duromètres: Shore D et A.

- **La dureté Shore A:** pour les matériaux plastifiés, le caoutchouc et les matières apparentées au caoutchouc;
- **La dureté Shore D:** pour les matériaux rigides et semi rigides.

Le duromètre du type D est schématisé dans la figure V-5.

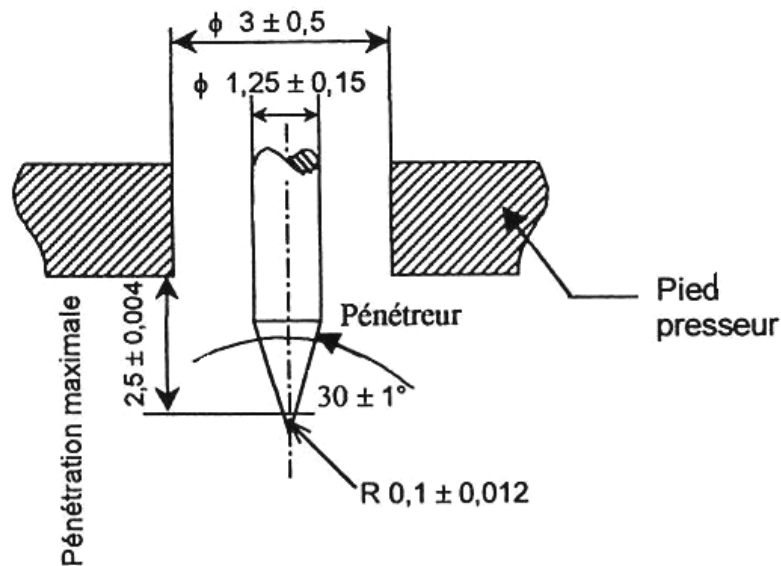


Figure V-5: Pénétrateur pour le duromètre du type D
[58]

V-4- Vieillissement thermique:

L'analyse thermique englobe toute une série de techniques de caractérisation des matériaux fondées sur l'étude de la *variation* d'une propriété physique sous l'action de la *température* pendant une période donnée. Il s'agit donc essentiellement d'approches macroscopiques du comportement des matériaux, qui font intervenir des considérations de thermodynamique des états d'équilibre et des processus irréversibles [59].

V-5- Résistance à l'eau:

Sous l'effet de l'eau, une matière plastique est ordinairement le siège de plusieurs phénomènes qui peuvent être concomitants (interactions eau – polymère) [60]: d'une part une absorption de liquide et une extraction de ses constituants solubles dans l'eau, d'autre part une réaction chimique entraînant le plus souvent une modification sensible de ses propriétés.

CHAPITRE VI:

METHODOLOGIE

EXPERIMENTALE

VI-1- Introduction:

Ce chapitre est consacré à la méthodologie expérimentale suivie pour étudier les mélanges PE/PS, leur préparation avec et sans compatibilisation et les méthodes de caractérisation utilisées.

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

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

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

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

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

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

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

La ligne de régénération comprend les éléments suivants qui sont schématisés sur la figure VI-1:

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

2. **Tapis roulant incliné:** celui-ci transporte les ballots qui alimentent le déchiqueteur;
3. **Déchiqueteur:** Il comporte deux cylindres rotatifs qui découpent la matière et la préparent au lavage;
4. **Tapis roulant d'évacuation:** Il a pour fonction d'évacuer de la matière déchiquetée vers le deuxième tapis roulant incliné;
5. **Deuxième tapis roulant incliné:** Il sert à transporter la matière vers la station de lavage. Il est équipé d'un détecteur de métaux qui a pour fonction de détecter les pièces métalliques qui peuvent causer des dommages au matériel;
6. **Station de lavage:** elle est constituée d'un bac de lavage qui contient de l'eau. De l'air comprimé est soufflé à travers des vannes se trouvant en bas du bac de lavage dans le but de créer des turbulences et de là assurer un meilleur lavage du matériau. La station de lavage est constituée aussi de deux cylindres rotatifs dotés d'ailettes (ambes). Ils ont la fonction d'évacuer les matériaux flottants et de les alimenter dans le broyeur;
7. **Broyeur:** Il assure un broyage humide du matériau de telle sorte qu'on obtienne un meilleur lavage et un meilleur calibrage;
8. **Laveur par frictions:** Il sert à conduire le matériau broyé qui tombe du broyeur et alimente le sécheur;
9. **Sécheur:** Il est constitué d'une turbine rotative et d'une grille. Ce système assure un séchage mécanique du matériau;
10. **Silo tampon de dosage:** Il est équipé de deux tiges rotatives. Il sert à éviter le compactage du matériau;
11. **Réchauffeur d'air:** Un réchauffeur d'air électrique chauffe jusqu'à une température de 80 °C. L'air chaud est aspiré à l'aide d'un ventilateur qui a aussi la fonction d'évacuer le matériau vers le cyclone;
12. **Le cyclone:** Il sert à donner plus de temps au séchage du matériau;
13. **Silos à paillettes:** Ils servent à accumuler et à emmagasiner le matériau traité sous forme de paillettes. En bas de chaque silo, il y a deux transporteurs rotatifs à vis qui servent à alimenter, en matériau, l'extrudeuse;

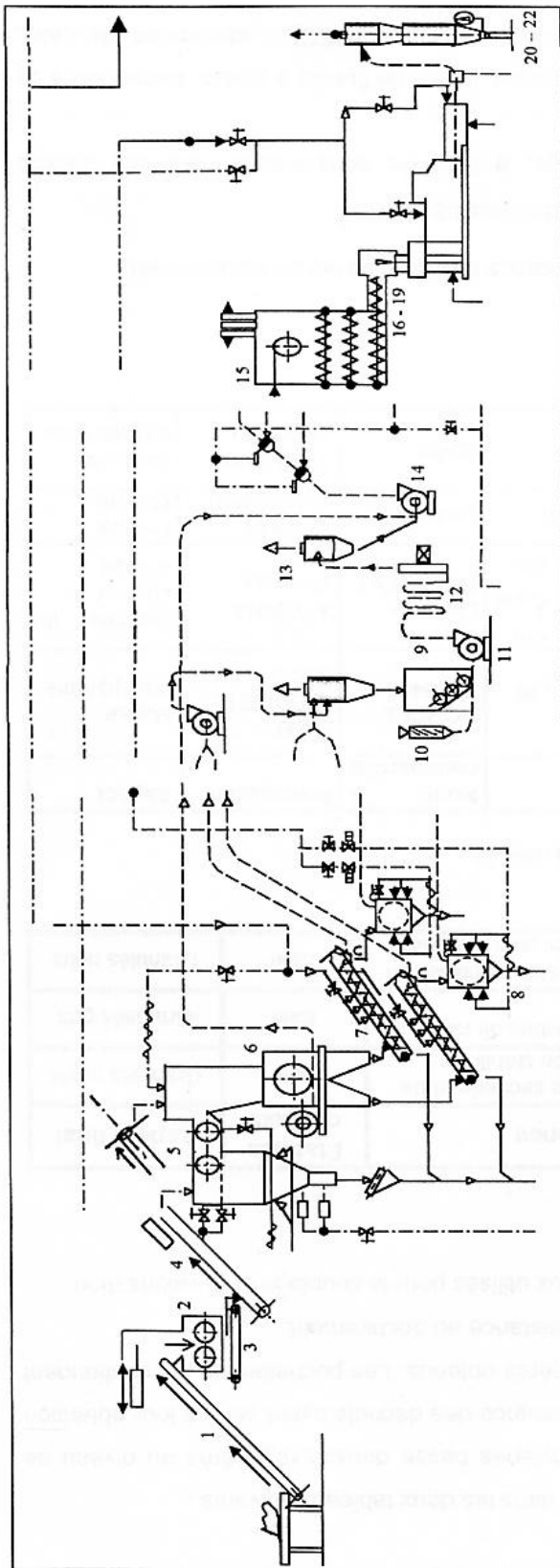
14. **Extrudeuses:** Les deux extrudeuses de cette ligne de recyclage ont un système d'alimentation spécial. C'est un broyeur constitué d'un cylindre. En bas de ce cylindre, on trouve un disque rotatif équipé de couteaux. Quand le disque tourne, il coupe le matériau, en forme de paillettes, et le contraint à avancer horizontalement vers l'entrée du système de refroidissement. L'extrudeuse est aussi équipée d'un moule de granulation;
15. **Système de refroidissement:** Ce système sert à refroidir les granulés provenant de l'extrudeuse. Le refroidissement se fait par circulation d'eau;
16. **Système de séchage:** Il est constitué d'une nervure qui sert à transférer les granulés refroidis des tuyaux vers un silo. Des sacs en plastiques sont placés manuellement et remplis avec les granulés. Quand les sacs atteignent un poids de 25 Kg, le remplissage s'arrête automatiquement et les sacs sont relevés, scellés et mis en dépôt.

VI-3- Présentation des différents constituants des mélanges élaborés:

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

Tableau VI-1: Les polyéthylènes régénérés utilisés


Désignation des PEBD régénérés utilisés	Provenance	Etat des déchets	Aspect final
R1	Déchets de films agricoles stabilisés au noir de carbone utilisés pour l'ensilage	Sale	Granulés noirs
R2	Déchets de films agricoles neutres (non stabilisés) et pochettes de lait	Sale	Granulés gris



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

Figure VI-1: Schéma global de l'unité de recyclage TP1/R de Rouiba

Tableau VI-2: Les autres matériaux utilisés

Produit	Nature	Formule chimique	Nom commercial	Fournisseur	Aspect
PS choc	Polystyrène choc	$\sim (\text{CH}_2-\text{CH})_n \sim$ 	LACQRENE 7240	ATOFINA (France)	Granulés (blanc)
PEBD vierge	Polyéthylène basse densité	$\sim (\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n \sim$	B24/2	ENIP Skikda (Algérie) *	Granulés transparents
Lubrifiant externe	Stéarate de calcium	$\text{Ca} (\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$	/	IACN Alger (Algérie) **	Poudre blanche
Compatibilisant	Copolymère éthylène-propylène fonctionnalisé avec l'anhydride maleique	/	EXXELOR VM 1801	EXXON MOBIL (France)	Granulés (transparents)
Compatibilisant	Elastomère à base d'oléfines	/	VISTAMAXX VM 6100	EXXON MOBIL (France)	Granulés (transparents)

* Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques;

** Italiano Algérienne du Commerce et du Négoce

VI-4- Protocole expérimental:

Afin d'aboutir au but recherché – valorisation des déchets de PEBD régénérés en les mélangeant au PS –, notre travail se divise en trois étapes essentielles; la première est consacrée à la caractérisation préliminaire des produits de base utilisés (PEBD et PS), la deuxième et la troisième traitent de la préparation et la réalisation des mélanges binaires (non compatibilisés) et ternaires (compatibilisés), respectivement.

VI-4-1- Caractérisation préliminaire des PEBD régénérés, du PEBD vierge, et du PS:

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

- Propriétés physico-chimiques: masse volumique, indice de fluidité, absorption de l'eau, analyse par spectroscopies UV visible et infrarouge;
- Propriétés mécaniques: test de traction, dureté Shore D:

- En plus un essai de vieillissement thermo oxydant a été effectué à 100 °C avec les deux PEBD régénérés.

VI-4-2- Etapes et conditions d'élaboration des mélanges étudiés:

Les appareils de mélange développés pour l'industrie des polymères sont nombreux. Certains ont pour seule fonction d'effectuer des mélanges (calandres, mélangeurs internes,...), d'autres sont conçus à la fois pour mettre en œuvre des polymères et pour les mélanger (machines d'extrusion).

Dans ce travail, toutes les caractérisations ont été effectuées sur des plaques de dimensions 30cm × 30cm et la quantité totale des produits est 300g. Pour aboutir à ces plaques, on a suivi le protocole suivant:

D'abord, on introduit le PS pendant 3 à 5 min jusqu'à ce qu'il soit fondu, puis on ajoute le mélange PEBD, lubrifiant externe et compatibilisant éventuellement dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs de marque LESCUYER BLERE (France). La vitesse de rotation des deux cylindres est de 27 tours/ min. La température de malaxage a été fixée à 170 °C pendant 15 à 20 minutes jusqu'à l'obtention d'un mélange sous forme d'une pâte homogène. Le mélange ainsi obtenu est ensuite placé dans une presse de table de marque FONTJINE (HOLLANDE) à une température de 180 °C et une pression de 300 kN pendant 5 minutes. Dans les plaques ainsi réalisées, des éprouvettes sous forme d'haltères sont découpées à l'aide d'un emporte pièce pour servir dans les différents tests de caractérisation.

VI-4-3- Mélanges binaires PEBD régénérés/PS:

Dans le but de voir la façon dont se comporte le PEBD régénéré vis-à-vis du PS, le taux de PS a été varié jusqu'au pourcentage où la mise en œuvre est devenue difficile (30% en poids). La teneur en lubrifiant externe a été choisie entre 1 et 3% de façon à éviter le collage avec les surfaces des équipements utilisés. Le tableau VI-3 regroupe les formulations réalisées.

Tableau VI-3: Composition des différentes formulations PEBD / PS

Produit	% en poids							
PEBD régénéré R _i (i = 1 à 2)	100	95	90	85	80	75	70	0
PS choc	0	5	10	15	20	25	30	100

Ces mélanges ont été caractérisés en termes de:

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

VI-4-4- Mélanges ternaires PEBD régénérés/PS/compatibilisants:

Pour voir l'influence de l'agent compatibilisant sur les mélanges PEBD régénéré/PS du point de vue caractéristiques physicochimiques et mécaniques, différents taux des deux compatibilisants ont été introduits en les faisant varier comme suit: 2,5; 5; 10; 15; 20 % en poids. La teneur en PS a été maintenue constante (20%) dans tous les mélanges ternaires réalisés.

La teneur en lubrifiant externe a été choisie entre 1 et 3% toujours de façon à éviter le problème de collage matière-équipement. Le tableau VI-4 regroupe les formulations réalisées.

Tableau VI-4: Composition des différentes formulations PEBD / PS / Compatibilisant

Produit	% en poids					
PEBD régénéré R _i (i = 1 à 2)	80	78	76	72	68	64
PS choc	20	19,5	19	18	17	16
EXXELOR VM 1801 ou VISTAMAXX VM 6100	0	2,5	5	10	15	20

Ces mélanges ont été caractérisés en termes de:

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

VI-5- Méthodes d'analyses:**VI-5-1- Masse volumique:**

Cette mesure a été réalisée à l'aide d'une balance graduée de marque LHOMARGY (France) selon la norme T 51-561 (déc. 1990) [49], permettant de mesurer les deux masses, dans l'air et dans l'eau d'une façon successive.

Les échantillons à analyser sont des rectangles pesant de 3 à 4g. La masse volumique est la moyenne de cinq mesures.

VI-5-2- Indice de fluidité à chaud IF:

Cet essai a été réalisé à l'aide d'un plastomètre à extrusion de marque CEAST 6542/000, selon la norme NF T 51 – 016 (1993) [50].

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

- Température: **190 °C**;
- Pression: **2,164 Kgf** (pour le PEBD vierge) et **5 Kgf** (pour les régénérés R1 et R2)

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

VI-5-3- Spectroscopie UV visible:

L'analyse spectroscopique UV visible a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible de marque SHIMADZU type UV mini 1240.

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

VI-5-4- Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF):

Les films de PEBD régénérés sont obtenus par dissolution à chaud (120 °C) des échantillons dans le p-xylène, puis une précipitation par le méthanol ensuite filtration et

séchage. La poudre ainsi obtenue est à nouveau dissoute dans le p-xylène à chaud, étalée sur verre de montre et séchée (films avec purification);

L'analyse a aussi porté sur le PEBD vierge et les deux compatibilisants dont les films sont obtenus comme décrit dans le paragraphe VI-5-3. L'échantillon de PS est aussi obtenu de la même manière mais avec agitation à froid.

L'analyse a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de marque SHIMADZU (FTIR 8300 Fourier) avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de balayages égal à 5.

VI-5-5- Absorption d'eau

Dans ce travail, on a choisi la méthode par immersion qui consiste à sécher l'éprouvette d'essai à l'étuve pendant $24 \pm 1 \text{ h}$ à $50 \pm 2 \text{ °C}$, et à la laisser refroidir jusqu'à la température ambiante dans un dessiccateur. L'éprouvette est pesée (M_1) à l'aide d'une balance de marque SARTORIUS de précision $0,0001\text{g}$, puis immergée dans de l'eau distillée (ou de pureté équivalente) à $23 \pm 0,5 \text{ °C}$ pendant 24 h. Au bout de ce temps, l'éprouvette est essuyée et pesée à nouveau (M_2).

L'eau d'immersion doit couvrir toutes les éprouvettes. Comme le PEBD flotte à la surface de l'eau, les éprouvettes ont été fixées par un fil galvanisé de telle façon qu'elles restent immergées. L'essai d'absorption d'eau a été selon la norme ISO 62-1980 [61].

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

$$\text{Taux d'absorption d'eau} = (M_2 - M_1) / M_1 \quad (\text{VI-1})$$

M_1 : La masse de l'éprouvette avant immersion;

M_2 : La masse de l'éprouvette après immersion.

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

VI-5-6- Essai de traction:

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

Les essais mécaniques en traction ont été réalisés à température ambiante selon la norme ISO 527 (1993) [55]. L'éprouvette d'essai est fixée entre deux mâchoires (mâchoires inférieure et supérieure), la traverse mobile se déplace à une vitesse fixe jusqu'à fin

d'essai (la rupture). Dans notre étude, nous avons utilisé une vitesse de traction de 250 mm/min.

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

VI-5-7- Dureté Shore D:

Dans cette étude, un duromètre du type Shore D qui est utilisé pour les thermoplastiques a été employé.

L'essai a été effectué selon la norme ISO 868-1978 (F) [58], à l'aide d'un duromètre de marque BAREISS (Allemagne). L'essai a été effectué sur une éprouvette de forme carrée de 30 mm de côté. Cinq lectures sont faites en cinq points différents sur la même éprouvette.

VI-6- Vieillessement thermo oxydant:

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

Les éprouvettes sont prélevées chaque jour pendant les 5 premiers jours, puis après tous les deux jours. Les éprouvettes prélevées ont subi ensuite une caractérisation mécanique (essai de traction, dureté Shore D). L'essai a été effectué selon la norme CEI- 811-1-2 (1985) [62].

VI-7- Résistance à l'eau:

L'essai a été effectué, dans un bain thermostaté de marque MEMMERT selon la norme ISO 1817 (1975) [63].

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

CHAPITRE VII:

***RESULTATS ET
INTERPRETATIONS***

VII-1- Caractérisation préliminaire des différents constituants des mélanges élaborés:

Les matériaux utilisés dans ce travail sont deux PEBD régénérés provenant de déchets sales, le PS choc et deux compatibilisants.

Au préalable, ces matériaux bruts sont caractérisés physico-chimiquement et mécaniquement

VII-1-1- Caractérisation physico-chimique:

Les cinq constituants sont caractérisés en termes de masse volumique, absorption d'eau, indice de fluidité et analyse par spectroscopies UV-visible et IR. Les caractéristiques physiques sont portées sur le tableau VII-1.

Tableau VII-1: Caractéristiques physiques du PEBD vierge, des PEBD régénérés et du PS:

Echantillons	Masses volumiques (g/cm ³)	Absorption d'eau à 23 °C (%)	Indice de fluidité (g/ 10 min)
PEBD vierge	0,895	0.06	1,28 (*)
R1	0,907	0,16	2,50 (**)
R2	0,934	0,05	1,37 (**)
PS	0,978	0,03	2,28 (**)

(*): La charge nominale M = 2, 164 Kgf;

(**): La charge nominale M = 5 Kgf.

Les résultats trouvés pour le PEBD vierge et les PEBD régénérés sont conformes à la littérature [3-5, 23, 27, 30, 64, 65]. Les masses volumiques des régénérés sont pratiquement du même ordre.

La masse volumique du PS est supérieure à celles des régénérés et comparable à la littérature [28].

L'indice de fluidité (IF) varie dans le même sens que la fluidité, et en sens inverse de la viscosité. Une valeur élevée de IF signifie une faible viscosité à l'état

fondu et une faible masse moléculaire [65, 66]. Les indices de fluidité de **R1** et **R2** sont supérieurs à ceux du PEBD vierge et ont été obtenus avec une charge nominale de 5 Kgf au lieu de la charge 2,164 Kgf qui a été utilisée pour le PEBD vierge, ce qui signifie que leurs masses moléculaires sont plus élevées.

De plus, d'après les résultats obtenus, l'indice de fluidité du régénéré **R2** est plus petit que celui du régénéré **R1**, ce qui signifie que le poids moléculaire de **R2** est plus élevé que celui de **R1**. Cette différence est due au fait que le régénéré **R1** provient de déchets de films agricoles stabilisés ayant subi des agressions extérieures qui se sont traduites par des réactions de coupures de chaînes d'où une chute de la masse moléculaire. Par contre le régénéré **R2** est issu de déchets de films agricoles non stabilisés et de pochettes de lait, donc son niveau de dégradation thermo et photo oxydante est élevé et il se traduit par des réactions de réticulations qui sont responsables de l'augmentation du poids moléculaire et de la diminution de l'indice de fluidité.

En ce qui concerne le PS son IF supérieur à ceux des régénérés et comparable à la littérature [28].

Conformément à la littérature aussi [13], le PEBD vierge et le PS présentent de très faibles taux d'absorption de l'eau. Une très faible absorption d'eau a été trouvée pour le régénéré **R2** (0,05%), par contre une absorption d'eau relativement plus importante, de l'ordre de 0,16%, a été trouvée dans le cas de régénéré **R1**. Ceci est en accord avec les résultats de l'indice de fluidité vu que le **R1** possède un volume libre (volume inoccupé existant entre les macromolécules) plus élevé par rapport au régénéré **R2** à cause de la différence de poids moléculaire.

Les figures VII-1 et VII-2 illustrent respectivement les spectres UV-visibles du PEBD vierge, des PEBD régénérés après purification, et du PS.

A partir des spectres de la figure VII-1, on peut noter la présence de faibles bandes d'absorption dans la zone 250-550 nm dans le cas de **R1** et **R2**.

Ces bandes peuvent être dues à la présence d'insaturations C=C ou à celle de groupements carbonyles. Ce genre d'insaturations résulte souvent des coupures de chaînes qui ont lieu au cours de l'oxydation du polymère soit au cours de la mise en œuvre soit au cours de l'utilisation [67-70].

Le stabilisant résiduel dans le cas de **R1** [71] ainsi que les pigments dans le cas de **R1** et **R2** [3, 5] absorbent également dans cette zone.

Le PS a aussi été analysé par spectroscopie UV-visible, son spectre présente deux bandes d'absorptions intenses dont les maximums se situent à 220 et 260 nm : ces bandes sont liées à la présence du noyau aromatique dans la structure du polymère [68, 69].

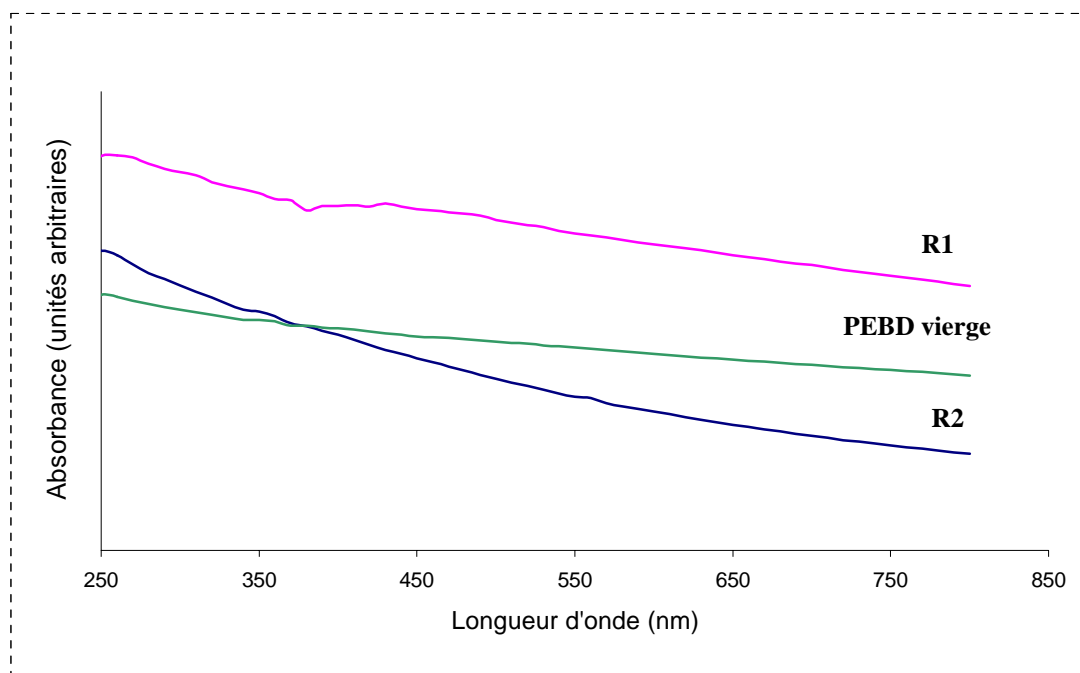


Figure VII-1- Spectres UV-visibles du PEBD vierge et des PEBD régénérés.

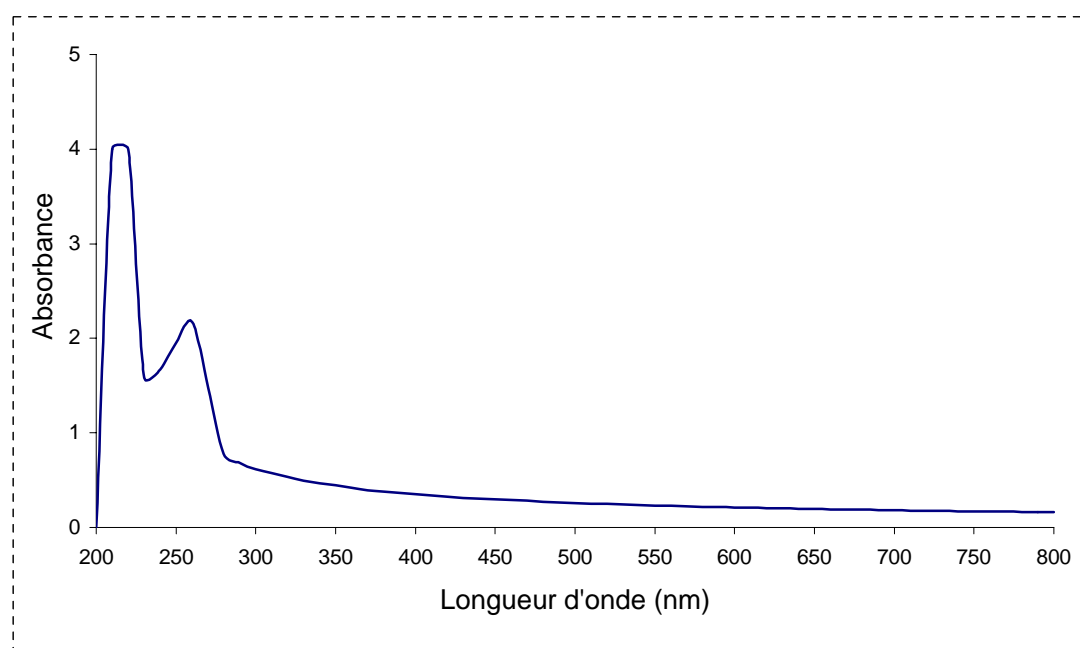


Figure VII-2- Spectre UV-visibles du PS.

Ces mêmes échantillons ainsi que les deux compatibilisants ont été analysés par spectroscopie infrarouge.

La figure VII-3 illustre les spectres IRTF du PEBD vierge et des régénérés après purification. Le tableau VII-2 regroupe les groupements fonctionnels caractéristiques des PEBD régénérés et du PEBD vierge d'après la littérature [64, 72, 73].

Tableau VII-2: Groupements fonctionnels caractéristiques des PEBD régénérés après purification et du PEBD vierge [64, 72, 73].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
2912	Elongation de -CH- (méthyles, méthylènes)
2847	Elongation de -CH- (méthyles, méthylènes)
2344-2361	Elongation de -C ≡ C-
1472-1464	Déformation de -CH ₂ - (méthylène)
729-719	Déformation de (CH ₂) _{n>3} (méthylènes)

Les spectres IRTF nous ont permis de calculer les taux d'oxydation approximatifs à cause du bruit de fond (indices carbonyle) pour avoir une idée sur le niveau de dégradation des PEBD régénérés, en utilisant la formule suivante [74]:

$$R_{OX} = \frac{A_{C=O}}{A_{CH_2}}$$

Avec,

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

A_{CH₂}: absorbance des groupements méthylènes à 729 cm⁻¹.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VII-3.

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

Echantillon	R _{OX}
PEBD vierge	0,00
R1	0,47
R2	0,37

L'existence des taux d'oxydation non nuls s'explique par le fait que les déchets ayant servi à l'obtention des régénérés ont subi des réactions de dégradation liées à leur utilisation. Les résultats trouvés confirment ceux de la caractérisation physique.

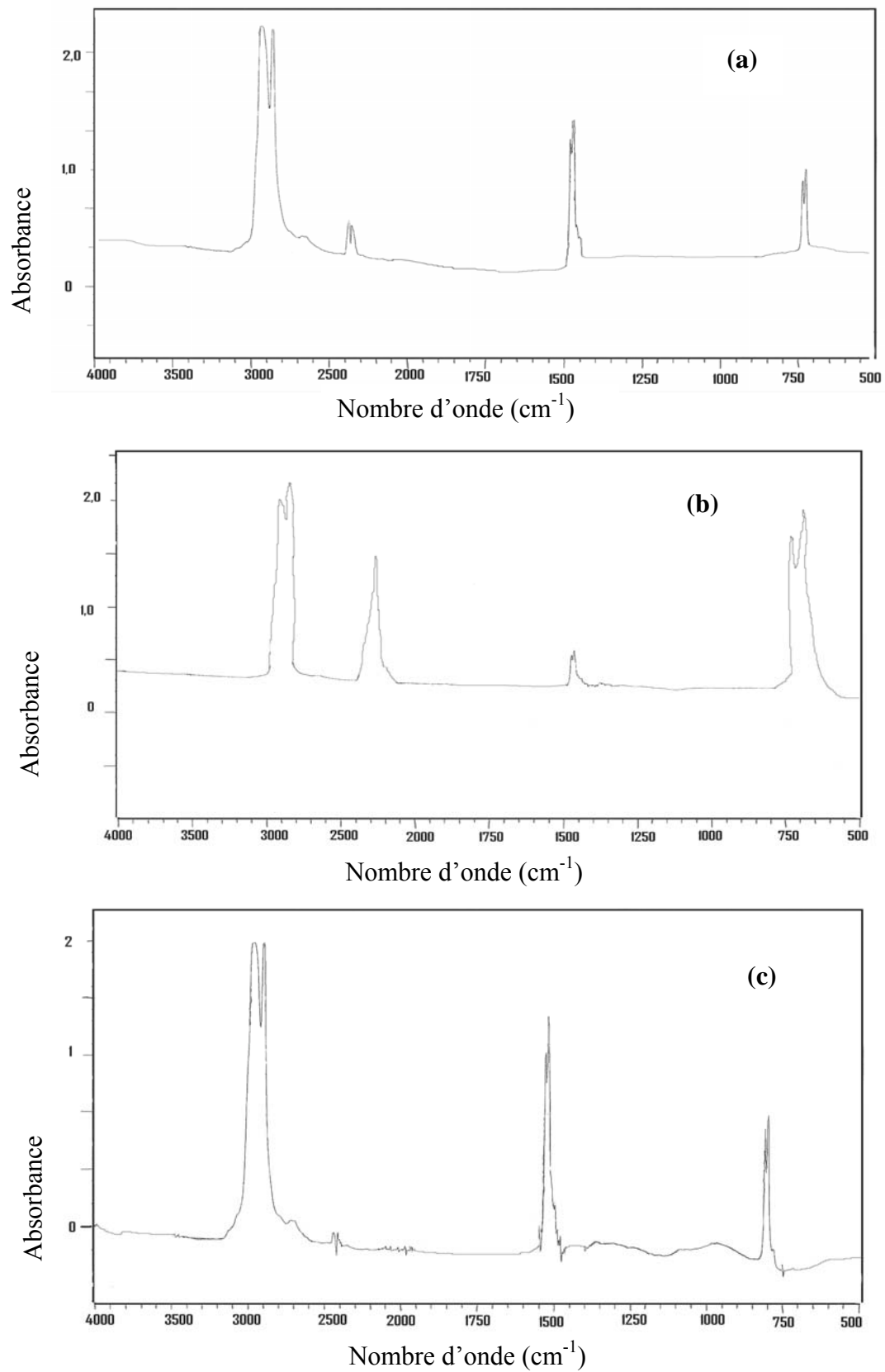


Figure VII-3 : Spectres infrarouges du PEBD vierge (a), du régénéré R1 (b) et du régénéré R2 (c).

La figure VII-4 représente le spectre infrarouge du PS, et le tableau VII-4 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce produit d'après la littérature [54, 72, 73].

Tableau VII-4: Groupements fonctionnels caractéristiques du PS.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration et attribution
3026	Elongation des C=C-H
2923	Elongation des -C-H-
1493	Vibration du noyau aromatique
1452	
756	Déformation du C-H aromatique hors du plan
698	Déformation hors du plan du noyau aromatique

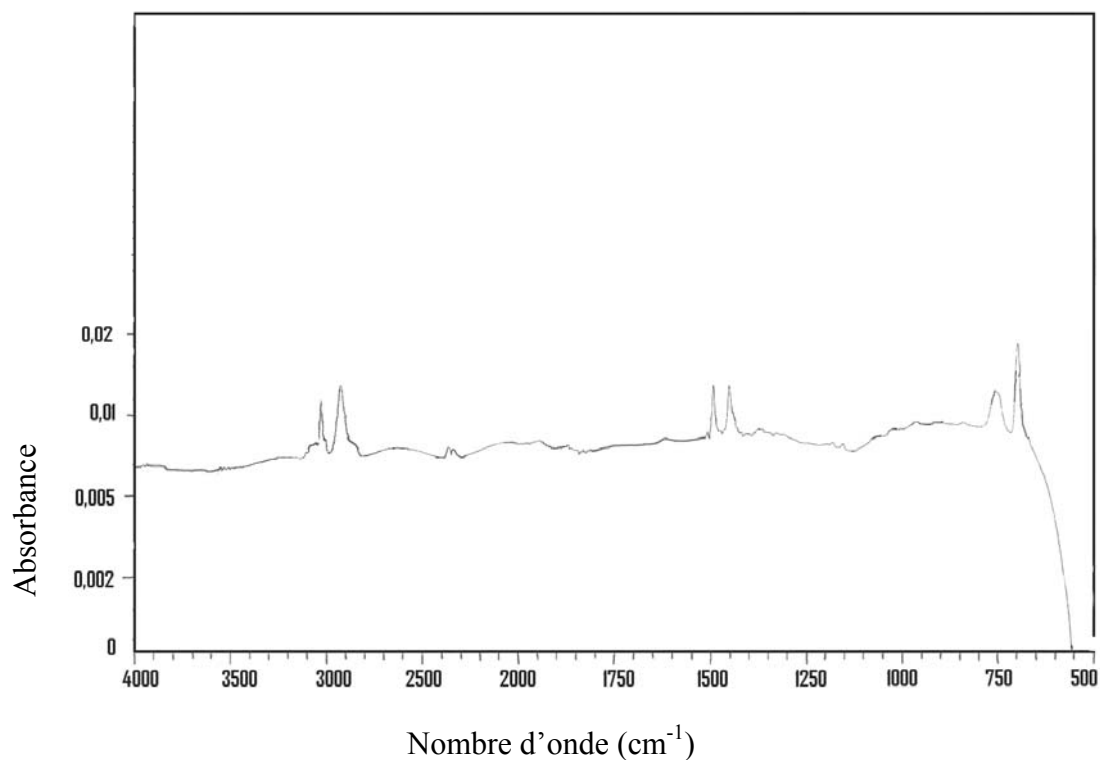


Figure VII-4: Spectre infrarouge du PS.

La figure VII-5 représente le spectre infrarouge du compatibilisant EXXELOR VM1801, et le tableau VII-5 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce produit d'après la littérature [72, 73].

Tableau VII-5: Groupements fonctionnels caractéristiques de EXXELOR VM 1801.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
2897-2844	Elongation des C-H ou O=C-H
1736	Vibration des C = O
1466	Déformation des CH
1377	Déformation des CH ₃
721	Déformation des (CH ₂) _{n>4}

La figure VII-6 représente le spectre infrarouge du compatibilisant VISTAMAXX VM6100, et le tableau VII-6 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce produit d'après la littérature [72, 73].

Tableau VII-6: Groupements fonctionnels caractéristiques de VISTAMAXX VM 6100.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
2837 } 2723 }	Elongation des C-H
1460	Déformation des CH
1377	Déformation des CH ₃
1157	Elongation des C-O
974	Déformation des CH
808	Déformation des CH ₂
733	Déformation de (CH ₂) _{n>4}

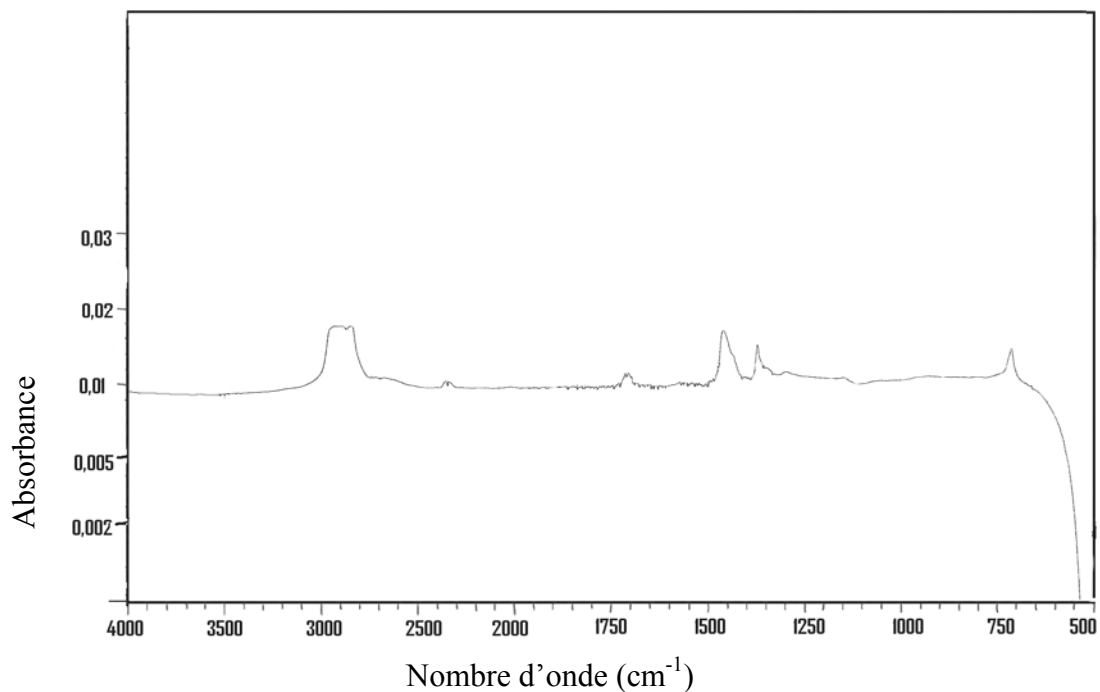


Figure VII-5 : Spectre infrarouge du compatibilisant EXXELOR VM 1801 (copolymère éthylène-propylène fonctionnalisé avec l'anhydride maleïque).

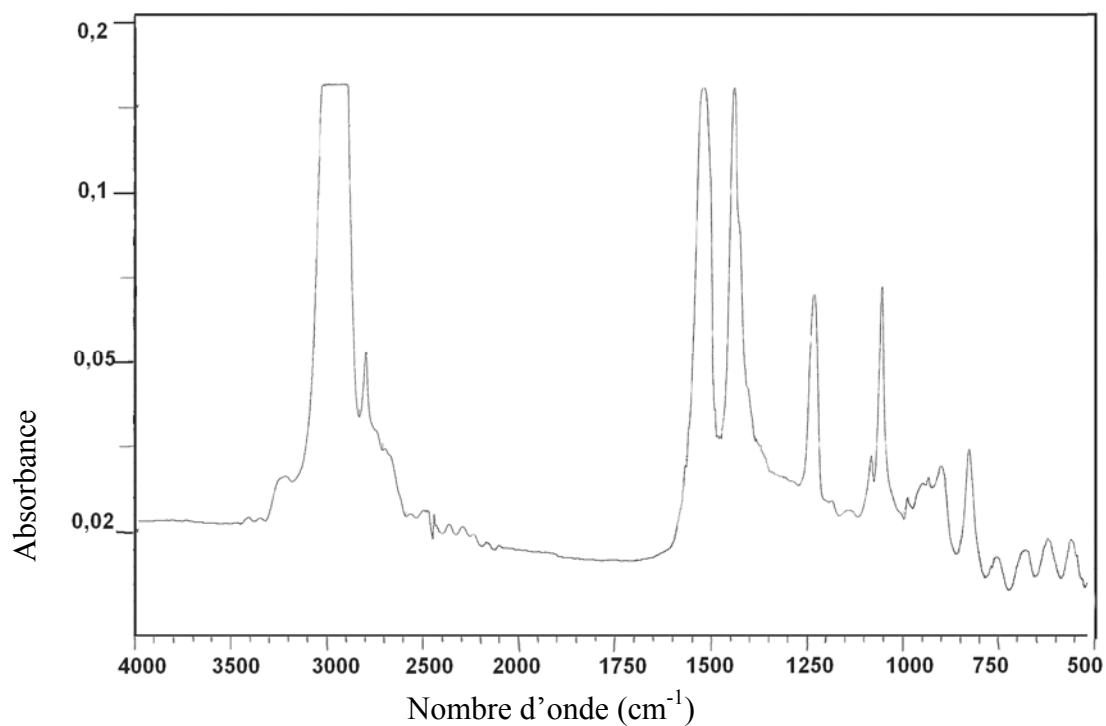


Figure VII-6 : Spectre infrarouge du compatibilisant VISTAMAXX VM 6100 (élastomère à base d'oléfines).

VII-1-2- Caractérisation mécanique:

Les PEBD régénérés ont subi un essai de traction ainsi que le PEBD vierge à titre comparatif et le PS. Dans la figure VII-7, on donne les allures des courbes contrainte-allongement obtenues. Le tableau VII-7 regroupe les principaux paramètres mécaniques en traction (contrainte et allongement à la rupture, module d'Young, contrainte et allongement au seuil d'écoulement haut) ainsi que les valeurs de la dureté Shore D.

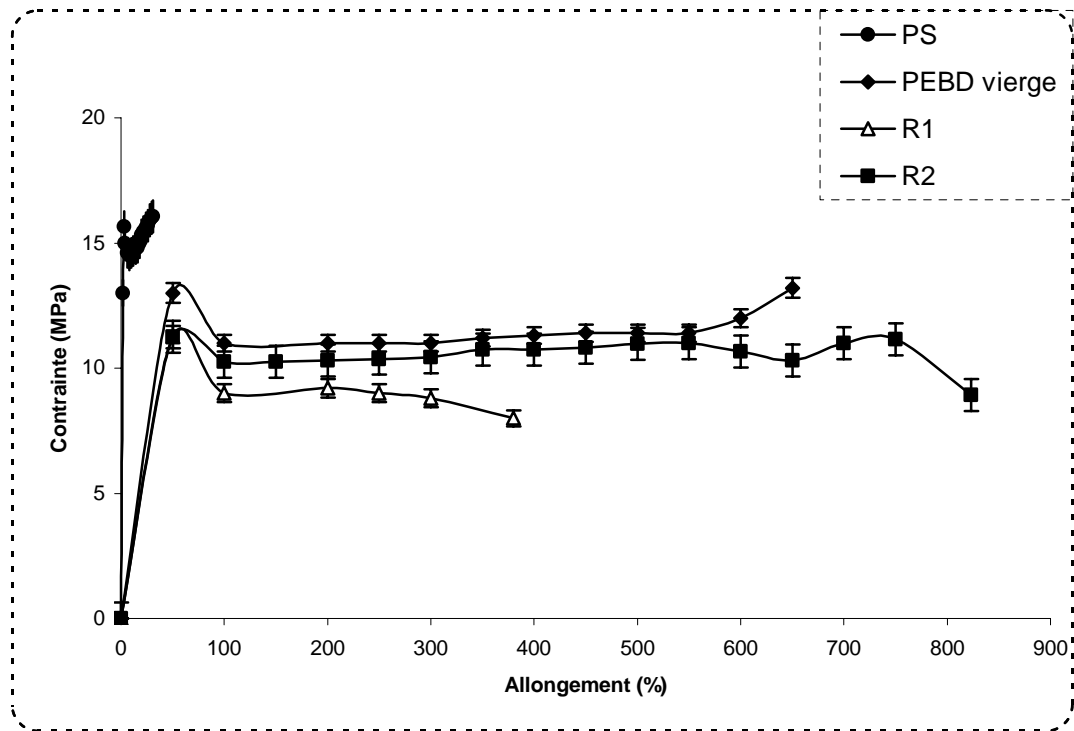


Figure VII-7: Variation de la contrainte en fonction de l'allongement des bruts.

Tableau VII-7: Caractéristiques mécaniques du PEBD vierge, des PEBD régénérés et du PS.

Echantillon	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement au seuil d'écoulement haut (%)	Contrainte au seuil d'écoulement haut (MPa)	Module d'Young (MPa)	Dureté Shore D
PEBD vierge	650,00	13,200	50,25	13,250	26,368	53
R1	380,00	8,000	50,00	11,250	22,500	50
R2	823,40	8,930	50,00	11,250	22,500	52
PS	30.80	16,070	17,70	14,000	79,096	72

La figure VII-7 montre que les courbes contraintes-allongements obtenues avec les régénérés ont la même allure générale que celle du PEBD vierge et elle est comparable à celles de la littérature [3, 75].

Quand on fait une comparaison entre les PEBD régénérés et le PEBD vierge sur les principales propriétés mécaniques (contrainte à la rupture et au seuil d'écoulement haut, module d'Young, et dureté Shore D), on voit qu'elles sont plus petites que celles du PEBD vierge. Ces propriétés nous renseignent sur le niveau de dégradation des PEBD régénérés. L'allongement à la rupture de **R2** est supérieur à celui de **R1** et du PEBD vierge. Cela est lié au fait qu'il provient de films agricoles non stabilisés et de pochettes de lait, les premiers ont subi une dégradation photooxydante au cours de leur utilisation initiale et de leur exposition aux facteurs environnementaux agressifs (rayonnements solaires, température, oxygène, UV...) d'où un certain niveau de réticulation, cette dernière conduit à l'augmentation de la masse moléculaire, inversement aux pochettes de lait dont le niveau de dégradation n'est pas important. L'ensemble des deux forme un mélange de poids moléculaire élevé. De plus, les pochettes de lait contiennent un durcisseur dans leur composition initiale d'où une dureté relativement plus grande que celle de **R1**. Ce qui est en accord avec les résultats de la caractérisation physique. Le régénéré **R1** possède l'allongement et la contrainte à la rupture les plus faibles. Cela est dû au fait qu'il provient de déchets qui ont subi une dégradation moins importante à cause de la stabilisation requise pour son utilisation initiale. Sa masse moléculaire est plus petite ce qui explique aussi la plus faible dureté par rapport au régénéré **R2**.

La limite d'élasticité est présentée par la contrainte au seuil d'écoulement haut, et d'après les résultats obtenus, on peut noter que les régénérés ont une même limite d'élasticité un peu plus petite que celle du PEBD vierge. Comme les allongements au seuil d'écoulement haut des deux régénérés sont égaux, par conséquent les modules d'Young sont égaux aussi.

En ce qui concerne le PS, les résultats trouvés sont conformes à la littérature [28], En comparaison avec le PEBD vierge, le PS possède une contrainte à la rupture supérieure de l'ordre de 16,07 MPa, un allongement plus faible (30,8%) et une dureté très supérieure (72).

VII-1-3- Vieillissement thermo-oxydant:

Les variations de la contrainte à la rupture et de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement à la température de 100 °C, sont présentées, respectivement, sur les figures VII-8 et VII-9.

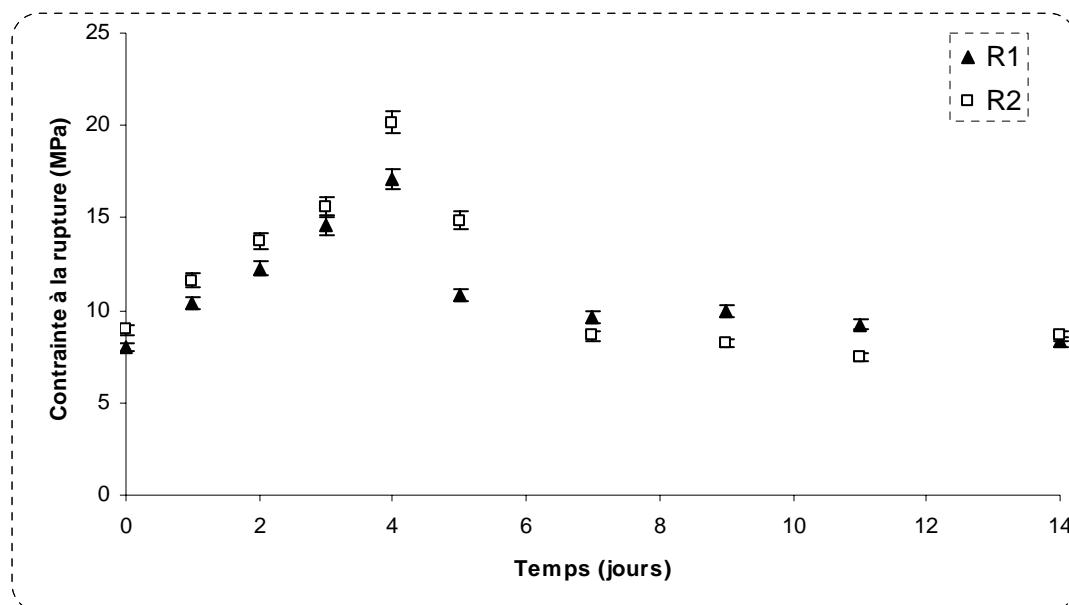


Figure VII-8: Variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100 °C.

D'après la figure VII-8, l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement thermique donne deux allures similaires pour les deux régénérés. Elles montrent une augmentation de la contrainte à la rupture qui atteint un maximum à 17,11 MPa pour le régénéré **R1** et 20,16 MPa pour **R2** au bout de 4 jours de vieillissement, puis diminue jusqu'au 7^{ème} jour, et devient presque constante au delà. Cela peut être expliqué par la décomposition des hydroperoxydes présents initialement selon les schémas des mécanismes d'oxydation donnés dans le paragraphe IV-2. Cette décomposition va conduire à des réactions de réticulation qui vont augmenter les liens entre les chaînes, ce qui se traduit par des contraintes à la rupture élevées. L'exposition prolongée au-delà de 7 jours à 100 °C entraîne des réactions de coupures de chaînes qui sont responsables de la chute de la contrainte à la rupture observée [76].

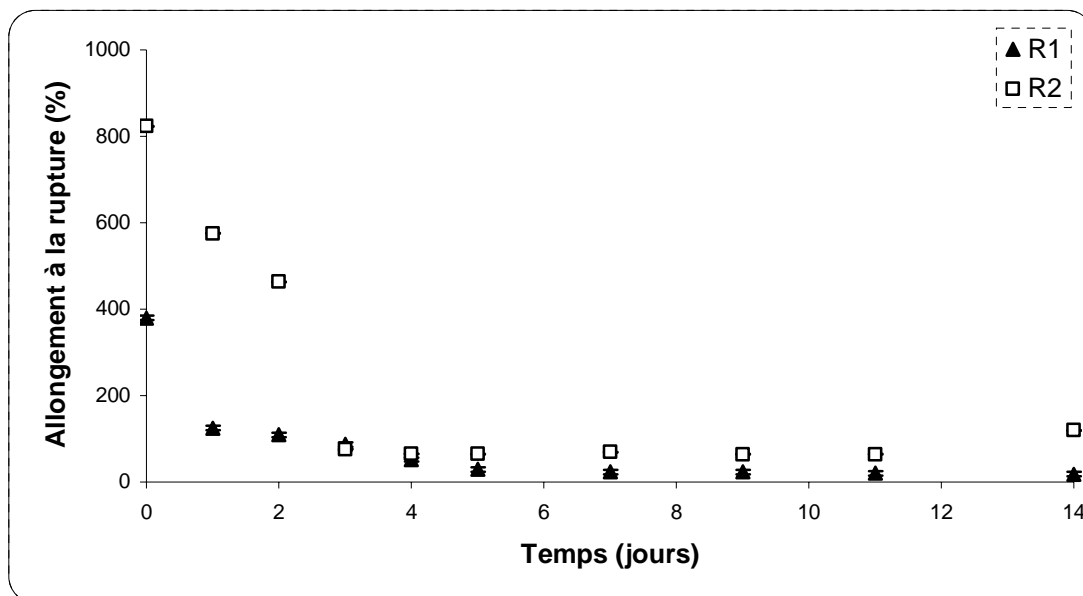


Figure VII-9: Variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100 °C.

La figure VII-9 montre deux allures pratiquement similaires pour les deux régénérés, une diminution progressive de leurs allongements à la rupture jusqu'au 4^{ème} jour à la valeur d'environ 65%. Au-delà, la caractéristique diminue faiblement et tend vers un palier.

La figure VII-9 nous a permis d'avoir les durées de vie de chaque régénéré à 100 °C. Elle est égale, par convention, au temps au bout duquel l'allongement à la rupture devient égal à la moitié de celui de l'échantillon initial [77]. Les résultats sont présentés dans le tableau VII-8.

Tableau VII-8: Durées de vie estimées des PEBD régénérés à 100 °C.

Echantillon	Durée de vie (jours)
R1	≈ 1 jour
R2	≈ 2 jours

La durée de vie du régénéré **R1** à 100 °C est de l'ordre de 1 jour. Elle est de l'ordre d'environ 2 jours pour **R2**. Cette petite différence est liée aux masses moléculaires des deux régénérés qui sont différentes ; la plus élevée étant celle de **R2**.

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

$$\Delta\sigma_r (\%) = \frac{\Delta\sigma_{ri} - \Delta\sigma_{r0}}{\Delta\sigma_{r0}} \quad (VII-1)$$

$$\Delta\varepsilon_r (\%) = \frac{\Delta\varepsilon_{ri} - \Delta\varepsilon_{r0}}{\Delta\varepsilon_{r0}} \quad (VII-2)$$

Où : σ_{ri} : Valeur de la contrainte à la rupture au temps t_i ;
 σ_{r0} : Valeur de la contrainte à la rupture au temps $t = 0$;
 ε_{ri} : Valeur de l'allongement à la rupture au temps t_i ;
 ε_{r0} : Valeur de l'allongement à la rupture au temps $t = 0$.

Les figures VII-10 et VII-11 représentent respectivement l'évolution des taux de variation de la contrainte et de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement. En les comparant avec les figures VII-8 et VII-9, nous remarquons que les allures sont similaires, ce qui confirme que les deux régénérés ont atteint des niveaux de dégradation appréciables.

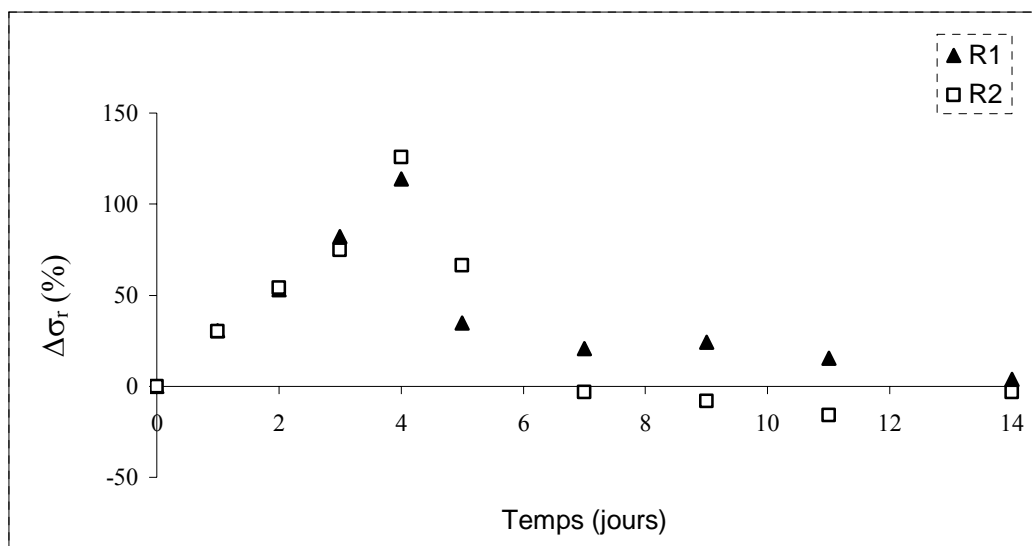


Figure VII-10: Evolution du taux de variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100 °C.

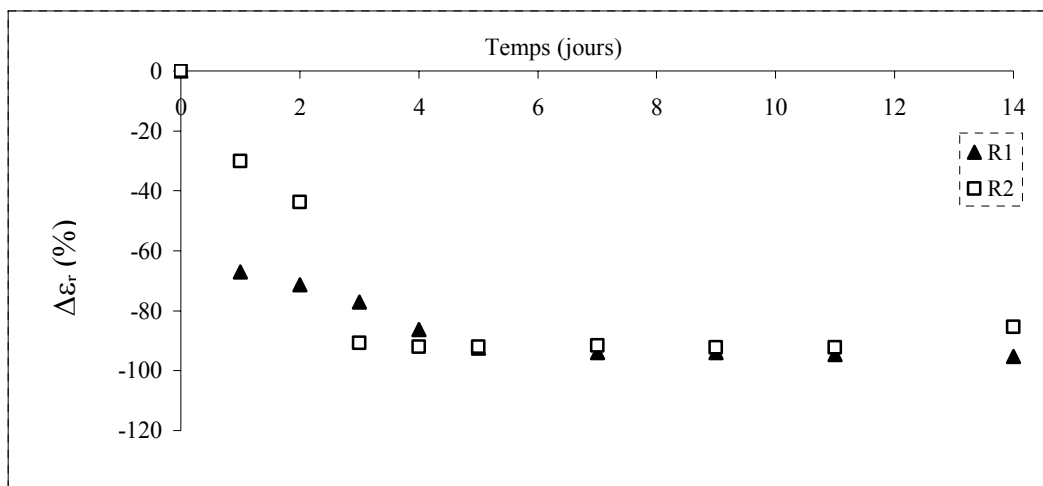


Figure VII-11: Evolution du taux de variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 100 °C.

En ce qui concerne la dureté, d'après la figure VII-12, nous remarquons que les deux PEBD régénérés ont une allure similaire: une augmentation au bout d'un (1) jour jusqu'à un maximum de 55 pour le régénéré **R1**, et 54 pour le **R2**, suivie d'un palier. Cette augmentation peut être expliquée par une dégradation thermooxydante superficielle qui augmente la dureté de leur surface. Cette couche dégradée et plus dure va empêcher la pénétration de l'oxygène vers les couches intérieures. Elle peut être considérée comme une zone d'amorçage de la rupture d'où la chute des propriétés à la rupture observée dans les figures VII-8 et VII-9.

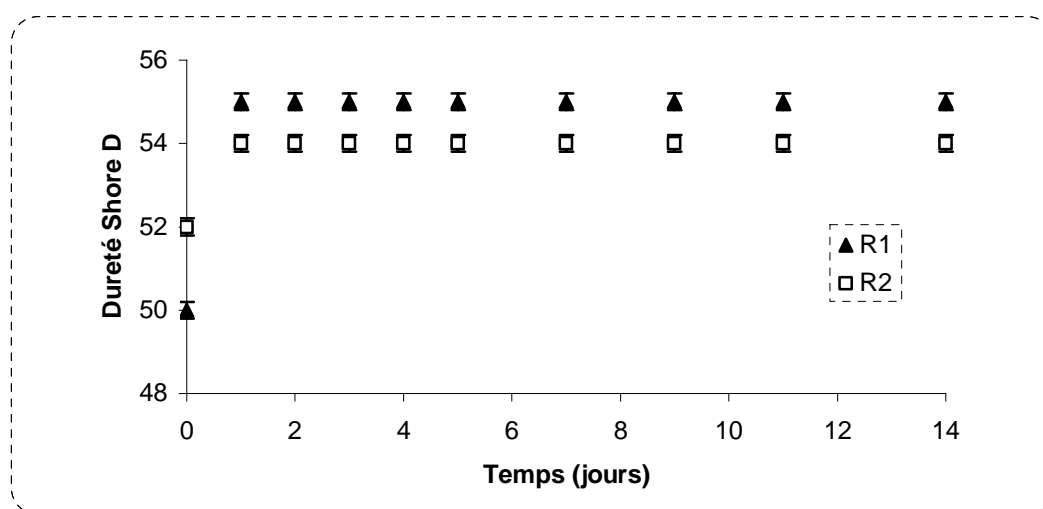


Figure VII-12: Variation de la dureté Shore D en fonction du temps de vieillissement à 100 °C.

VII-2- Caractérisation des mélanges binaires PEBD régénérés / PS:

Dans cette partie, les mélanges binaires PEBD régénéré/PS ont été préparés en faisant varier la teneur en PS de 0 à 30% en poids avec les deux régénérés.

VII-2-1- Caractérisation physique:

Les mélanges obtenus ont subi une caractérisation physique (masse volumique, et absorption d'eau).

VII-2-1-1- Masse volumique:

Les résultats de cet essai sont montrés dans la figure VII-13. Comme la masse volumique du PS est supérieure à celles des PEBD régénérés (tableau VII-1), la masse volumique des mélanges doit augmenter avec le taux de PS incorporé, ce qui est expérimentalement confirmé comme l'illustre la figure VII-13.

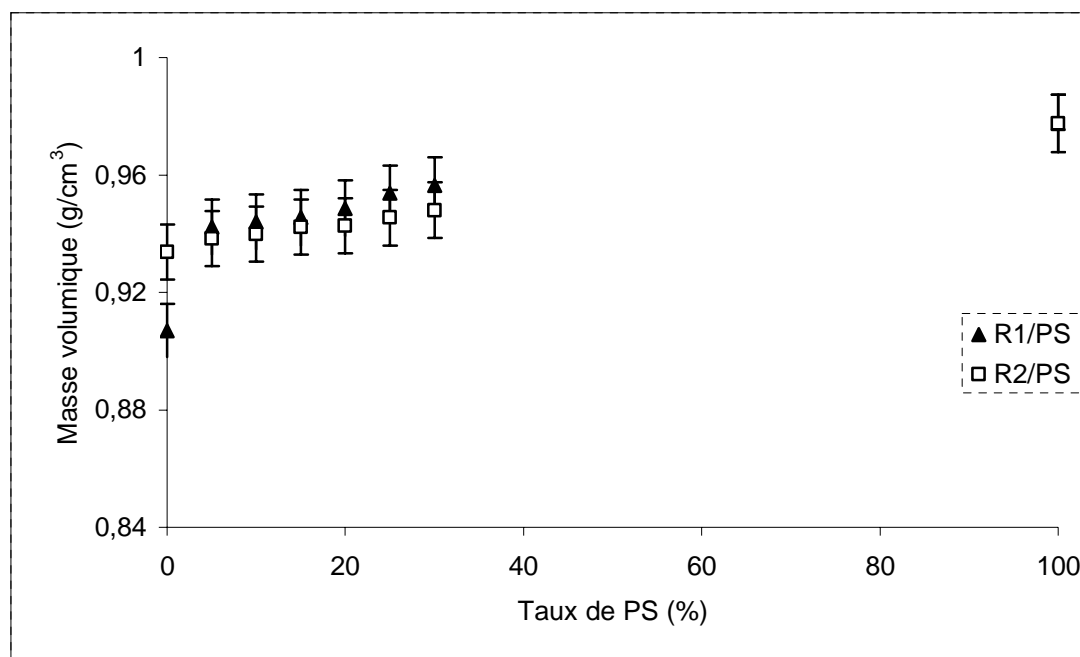


Figure VII-13: Variation de la masse volumique en fonction du taux de PS.

VII-2-1-2- Absorption d'eau:

La figure VII-14 montre la variation de l'absorption d'eau à $23 \pm 0,5$ °C en fonction du taux de PS. Le mélange **R1/PS** présente un maximum contrairement au régénéré **R2** qui présente une allure décroissante. Cet essai nous renseigne sur la

résistance des mélanges à l'eau. On peut conclure que les mélanges **R2/PS** possèdent une bonne résistance à l'eau par rapport aux mélanges **R1/PS**.

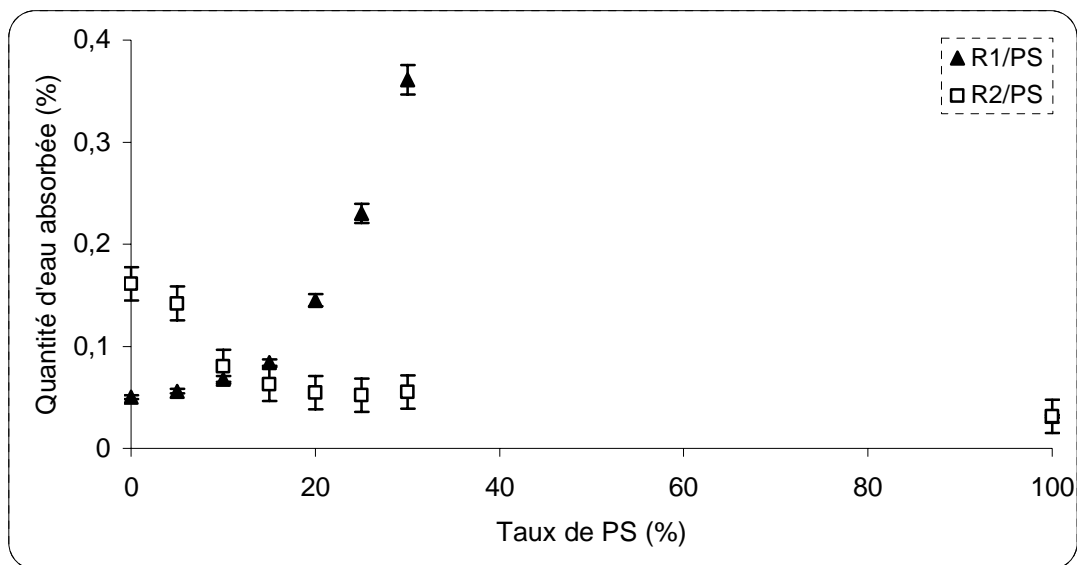


Figure VII-14: Variation de l'absorption d'eau en fonction du taux de PS.

VII-2-2- Caractérisation mécanique:

Les mélanges de PEBD régénérés/PS non compatibilisés ont subi une caractérisation mécanique (essai de traction et dureté). Les figures VII-15, VII-16 et VII-17 illustrent respectivement les variations de la contrainte à la rupture, de l'allongement à la rupture et de la dureté Shore D en fonction du taux de PS.

D'après la figure VII-15, la variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de PS suit le même comportement pour les deux régénérés. On peut noter un maximum de la contrainte à 5% de PS pour le régénéré **R1** et à 10% pour le régénéré **R2**. Cela veut dire que le PS a un effet positif jusqu'à 5% pour **R1** et 10% pour **R2**. Ces maximums sont suivis par une diminution puis une augmentation à nouveau. Les contraintes mini-maxi obtenues sont : 8,16-12,83 MPa pour **R1** et 7,18-17,94 MPa pour **R2**.

D'après la figure VII-16, les mélanges **R1/PS** et **R2/PS** présentent des allures de l'allongement à la rupture similaires et décroissantes jusqu'à 20% de PS puis demeurent constantes au delà, ce qui veut dire que les mélanges Ri/PS se cassent plus rapidement à cause de la non miscibilité de leurs constituants. Ces résultats sont semblables à ceux rapportés par Kallel [2] qui a utilisé les polymères bruts.

La figure VII-17 montre une augmentation de la dureté Shore D en fonction du taux de PS. Comme la dureté de ce dernier est supérieure à celle du PEBD, son incorporation au PEBD est, ainsi, un facteur déterminant pour l'augmentation de la dureté.

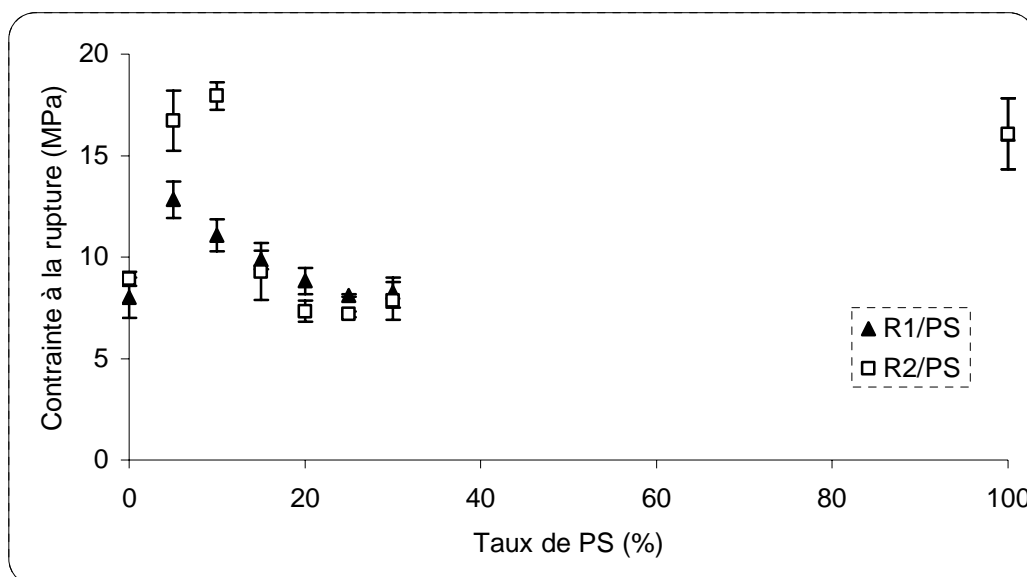


Figure VII-15: Variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de PS.

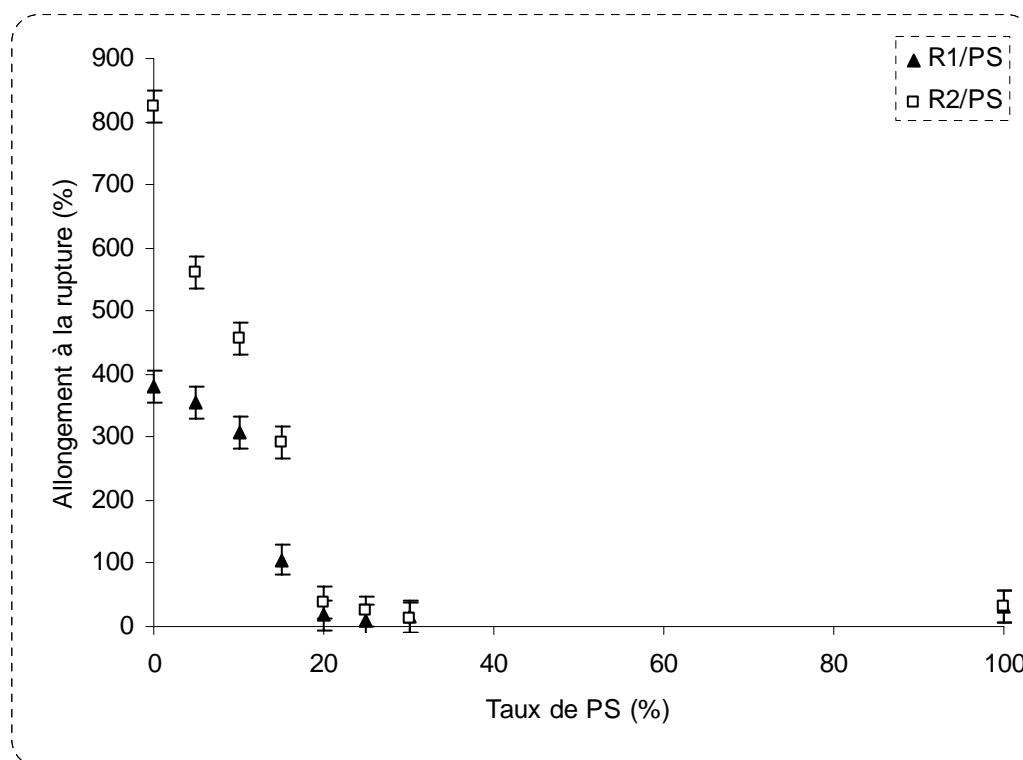


Figure VII-16: Variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux de PS.

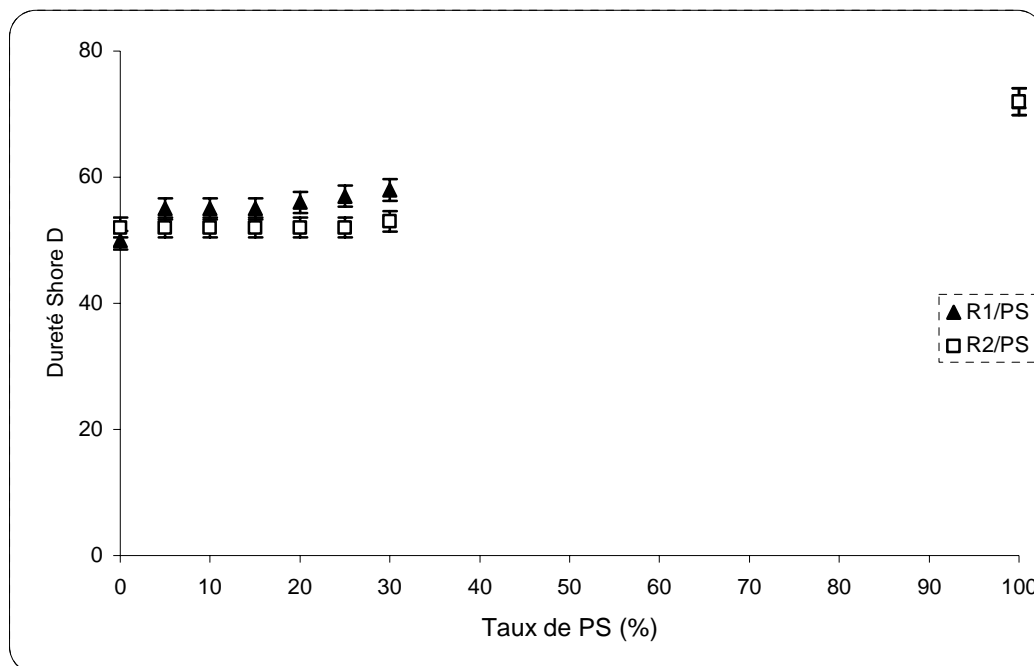


Figure VII-17: Variation de la dureté Shore D en fonction du taux de PS.

VII-3- Caractérisation des mélanges: PEBD régénérés/PS/compatibilisant:

" L'interface entre deux polymères non miscibles est le siège d'interactions importantes entre les deux phases dues à la présence du compatibilisant qui se concentre à ce niveau lors de la phase d'élaboration des mélanges ". C'est la constatation à laquelle ont abouti plusieurs auteurs [2, 30-32, 78].

Dans la troisième partie de ce travail, deux compatibilisants sont utilisés afin de voir s'il est possible d'améliorer les performances mécaniques des polymères incompatibles considérés.

Pour cela, nous avons pris le mélange binaire PEBD régénéré/PS de composition 80/20 en poids pour les deux régénérés, auquel nous avons incorporé un compatibilisant (EXXELOR VM1801 ou VISTAMAXX VM6100) à différents taux comme indiqué dans le tableau VI-4. Cette composition a été choisie car elle a présenté les plus faibles performances à la rupture dans le cas des deux régénérés considérés.

VII-3-1- Caractérisation des mélanges PEBD régénérés/PS/ EX 1801:**VII-3-1-1- Caractérisation physique:**

Les mélanges ont subi une caractérisation physique (masse volumique et absorption d'eau). Les résultats trouvés sont illustrés dans les figures VII-18 et VII-19.

Les masses volumiques des deux types de mélanges **PEBD régénérés/PS/EX 1801** ont légèrement diminué en fonction du taux de compatibilisant. Cette légère diminution peut être liée à l'effet de l'agent compatibilisant qui en augmentant l'adhésion interfaciale entre les deux polymères incompatibles réduit les microvides au sein du mélange.

En ce qui concerne l'absorption de l'eau, la courbe des mélanges **R1/PS/EX1801** présente un minimum à 2,5% de EX1801, c'est-à-dire que ce compatibilisant exerce son rôle –augmenter la cohésion- jusqu'à ce pourcentage dans le mélange binaire correspondant. Pour les mélanges **R2/PS/EX 1801**, une augmentation du taux de ce compatibilisant fait diminuer légèrement l'absorption d'eau.

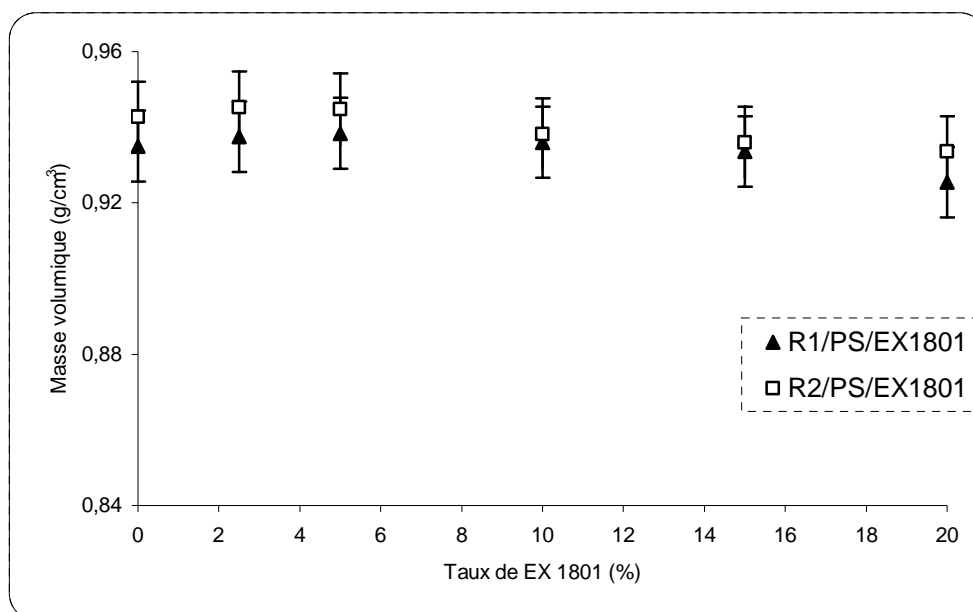


Figure VII-18: Variation de la masse volumique des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant EX1801.

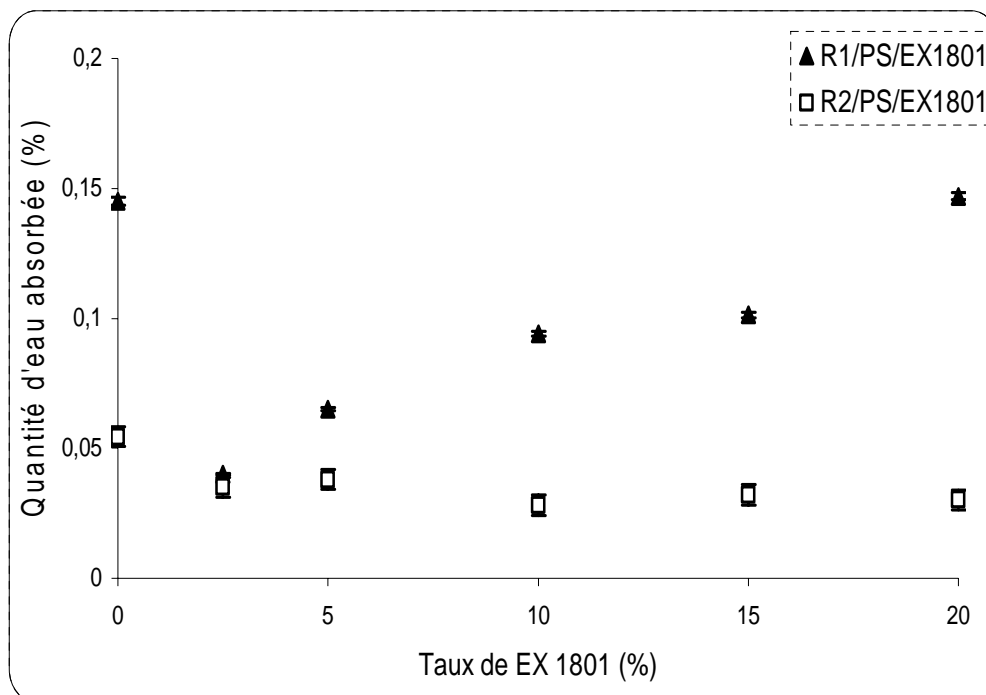


Figure VII-19: Variation de l'absorption d'eau des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant EX 1801.

VII-3-1-2- Caractérisation mécanique:

Les mélanges PEBD régénéré/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant EX 1801 ont subi une caractérisation mécanique (essai de traction et dureté). Les résultats trouvés sont illustrés sur les figures VII-20, VII-21 et VII-22.

L'addition du compatibilisant EX1801 au mélange **R1/PS** n'a pas d'effet d'amélioration sur la contrainte à la rupture, même en augmentant la teneur de ce copolymère jusqu'à 20% en poids. Par contre, l'ajout de ce compatibilisant dans le mélange **R2/PS** a légèrement amélioré la contrainte.

Cette amélioration peut être expliquée par la diminution de la tension interfaciale entre les deux polymères incompatibles, ce qui favorise leurs enchevêtrements qui offrent à leur tour une grande résistance à la déformation du matériau, d'où une augmentation de la contrainte à la rupture. Ces effets sont plus marqués pour les matériaux pour lesquels le PE, plus ductile (c'est-à-dire présentant une grande aptitude à la déformation) est le composant majoritaire [2].

Le compatibilisant EX1801 a fait diminuer la contrainte à la rupture du mélange **R1/PS**, mais a provoqué une augmentation conséquente de l'allongement à la rupture comme le montre la figure VII-21. En ce qui concerne les mélanges **R2/PS/EX1801**, une légère augmentation est obtenue pour le taux de 2,5% de compatibilisant. Au delà de ce taux aucun effet n'est obtenu.

La figure VII-22 montre que la dureté diminue en fonction du taux de compatibilisant et cela pour les deux régénérés considérés. Autrement dit augmentation de la souplesse ou diminution de la rigidité à cause de caractère élastomère de ce compatibilisant.

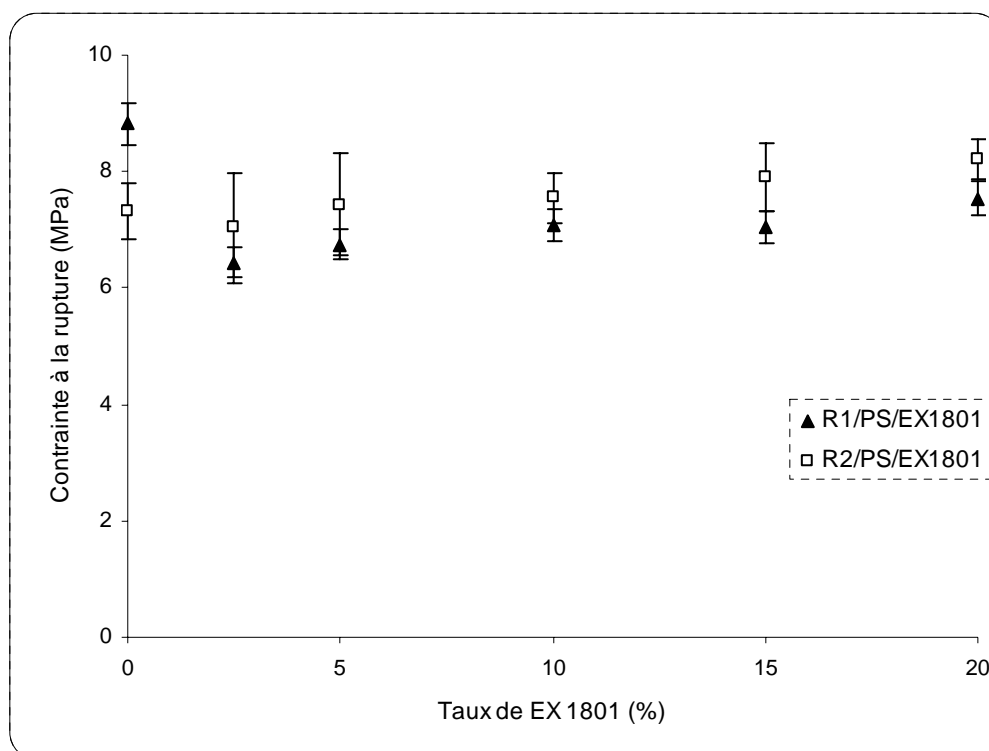


Figure VII-20: Variation de la contrainte à la rupture des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant EX 1801.

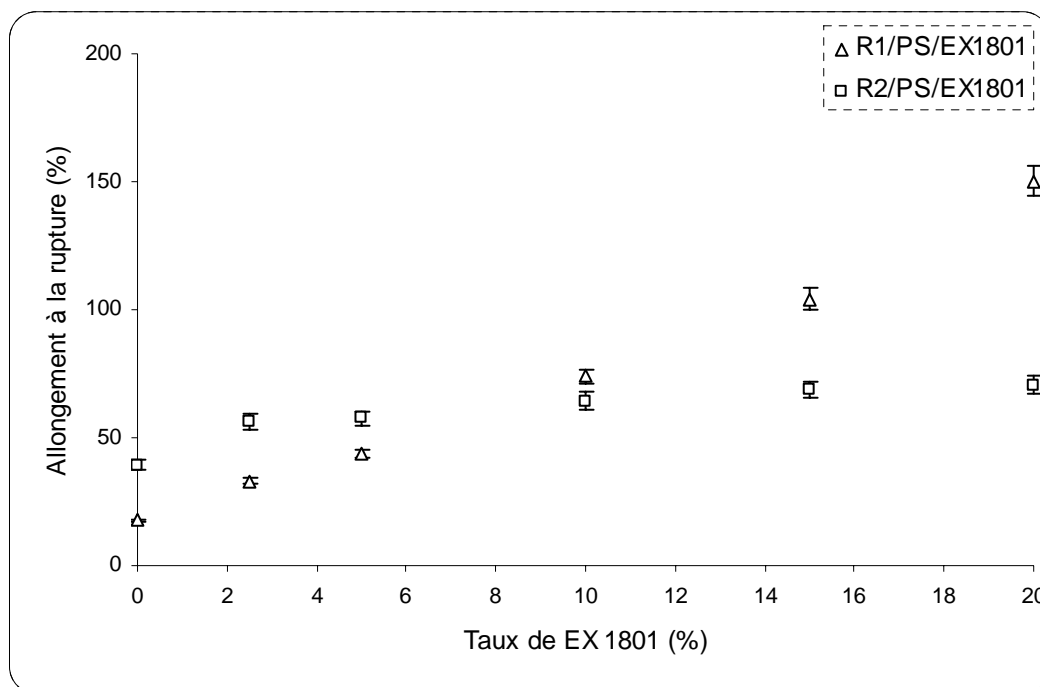


Figure VII-21: Variation de l'allongement à la rupture des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant EX 1801.

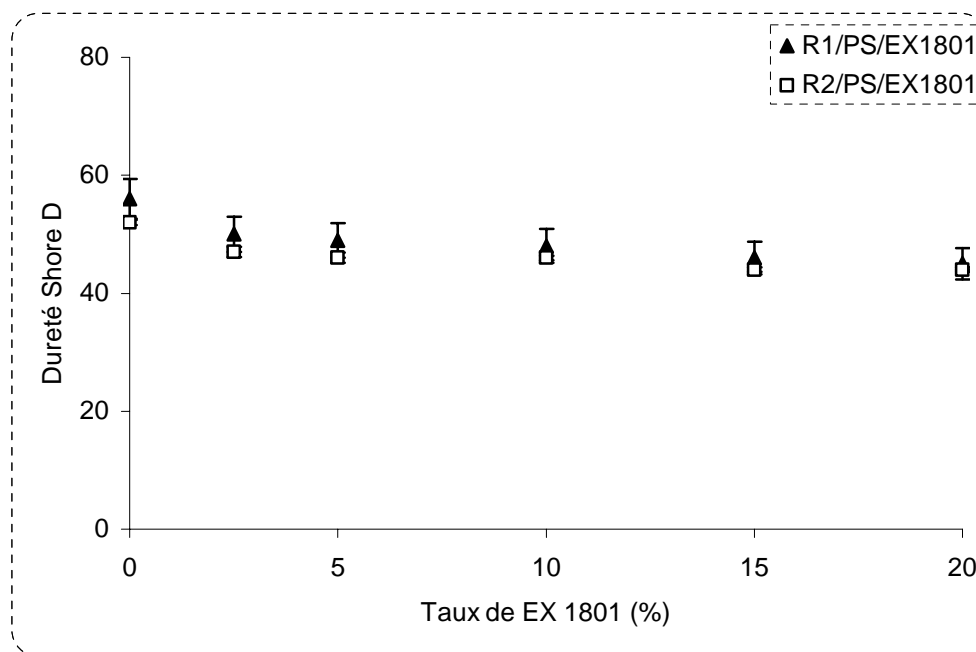


Figure VII-22: Variation de la dureté Shore D des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant EX 1801.

VII-3-2- Caractérisation des mélanges PEBD régénérés/PS/ VI 6100:**VII-3-2-1- Caractérisation physique:**

Les mélanges ont subi une caractérisation physique (masse volumique et absorption d'eau). Les résultats trouvés sont illustrés dans les figures VII-23 et VII-24.

Les masses volumiques des deux mélanges PEBD régénérés/PS/VI6100 sont inférieures à celles des mélanges binaires correspondants. Cette légère diminution est similaire à celle remarquée avec les mélanges Ri/PS/EX1801.

En ce qui concerne l'absorption d'eau, les courbes des mélanges Ri/PS/VI6100 sont pratiquement similaires: diminution suivie d'une augmentation à partir de 15% de compatibilisant. Ainsi, ce dernier exerce son rôle –augmenter la cohésion- pour un taux de 2,5% dans les mélanges binaires correspondants, entre 2,5 et 15% les variations deviennent moins notables et l'absorption d'eau semble tendre vers un palier. Une augmentation du taux de VI 6100 à partir de 15% fait augmenter l'absorption d'eau.

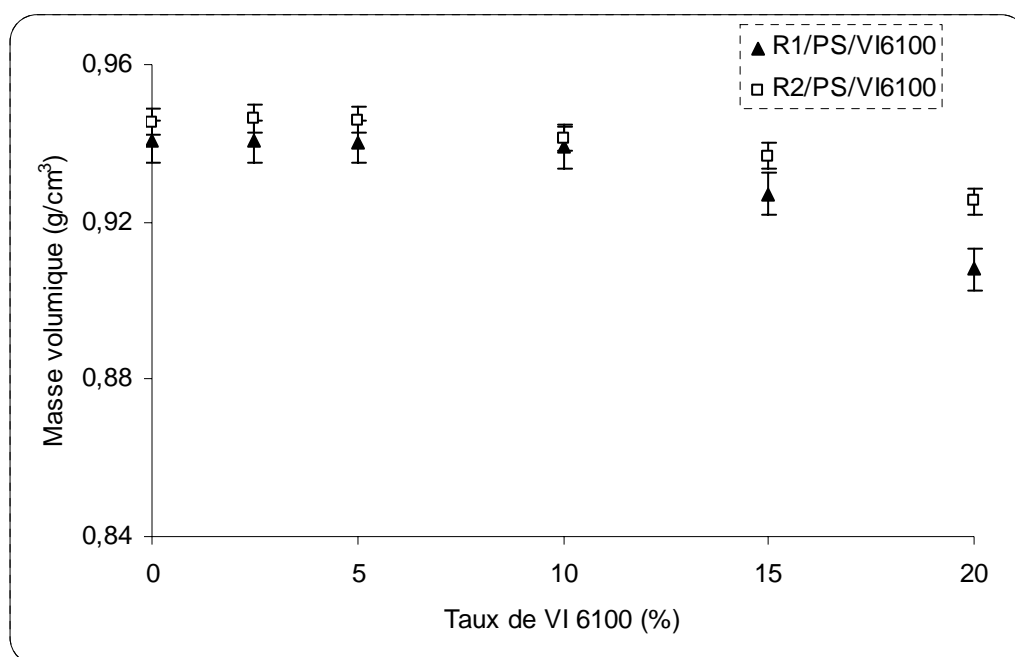


Figure VII-23: Variation de la masse volumique des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant VI 6100.

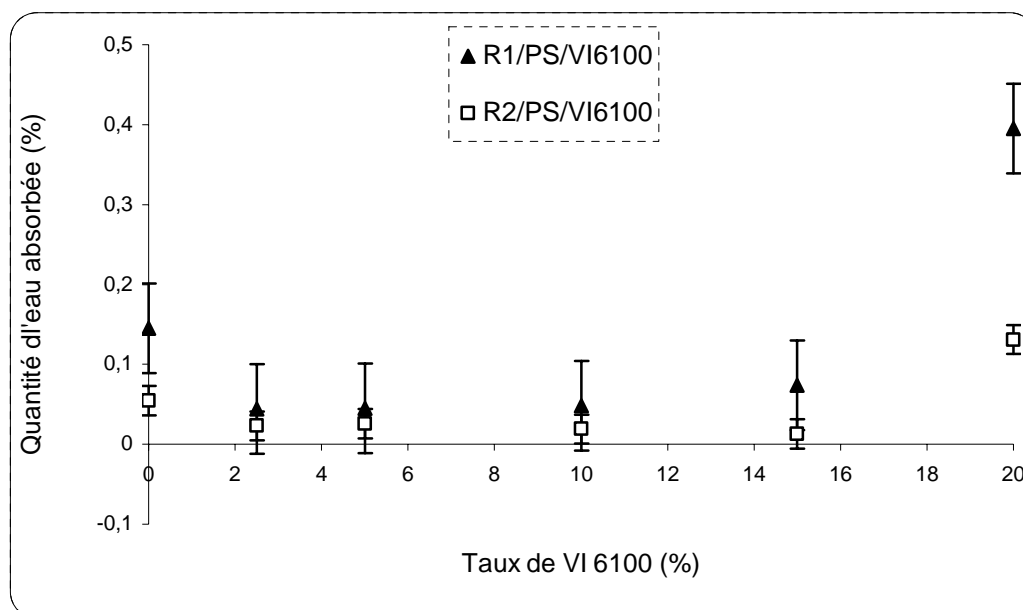


Figure VII-24: Variation de l'absorption d'eau des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant VI 6100.

VII-3-2-2- Caractérisation mécanique:

Les mélanges PEBD régénéré/PS à différents taux d'incorporation de VI 6100 ont subi une caractérisation mécanique (essai de traction et dureté). Les résultats trouvés sont illustrés sur les figures VII-25, VII-26 et VII-27.

L'addition du compatibilisant VI 6100 au mélange **R1/PS** n'a pas un effet d'amélioration sur la contrainte à la rupture, même en augmentant la teneur de ce copolymère. Par contre, l'ajout de ce compatibilisant dans le mélange **R2/PS** a amélioré légèrement la contrainte à la rupture jusqu'à 5% de VI 6100. Cette amélioration peut être expliquée par la diminution de la tension interfaciale entre les molécules, ce qui favorise leurs enchevêtrements, comme cela a été observé pour les mélanges **R2/PS/EX 1801** (figure VII-20).

En ce qui concerne l'allongement à la rupture, la figure VII-26 montre que le VI 6100 n'a exercé son rôle –augmenter l'allongement à la rupture– qu'à partir de 2,5% dans le mélange **R1/PS/VI 6100** et à partir de 15% pour le mélange **R2/PS/VI 6100**.

La figure VII-27 est similaire à la figure VII-22, donc les mêmes observations sont valables dans le cas des deux compatibilisants utilisés. Mais, cette

fois ci, nous remarquons que les duretés obtenues dans le cas des deux régénérés sont très proches pour un même taux de compatibilisant.

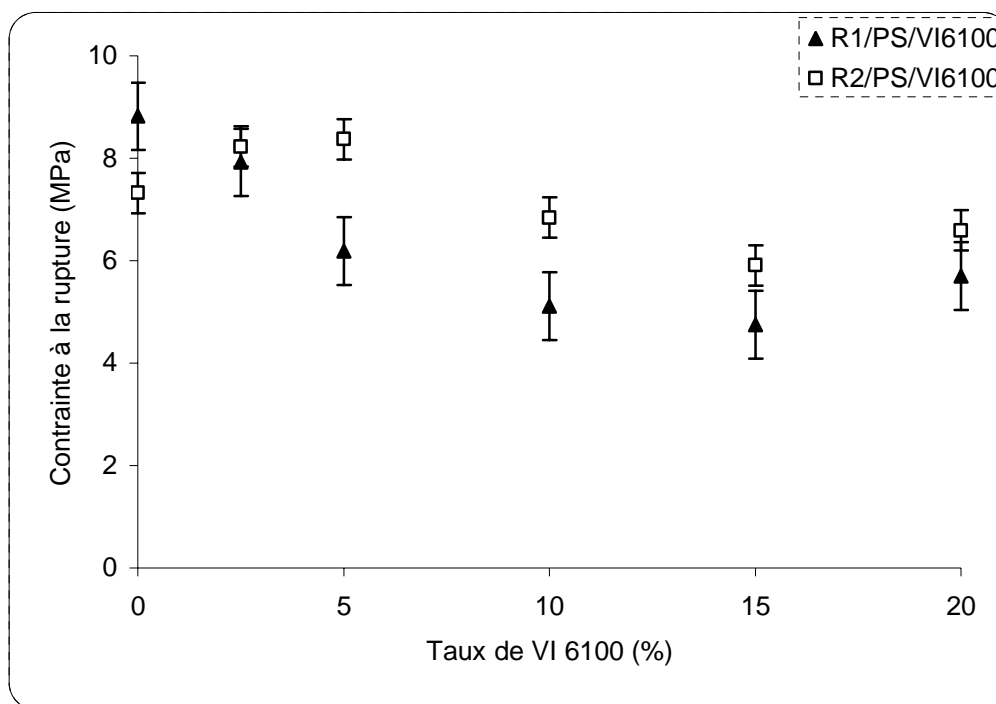


Figure VII-25: Variation de la contrainte à la rupture des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant VI 6100.

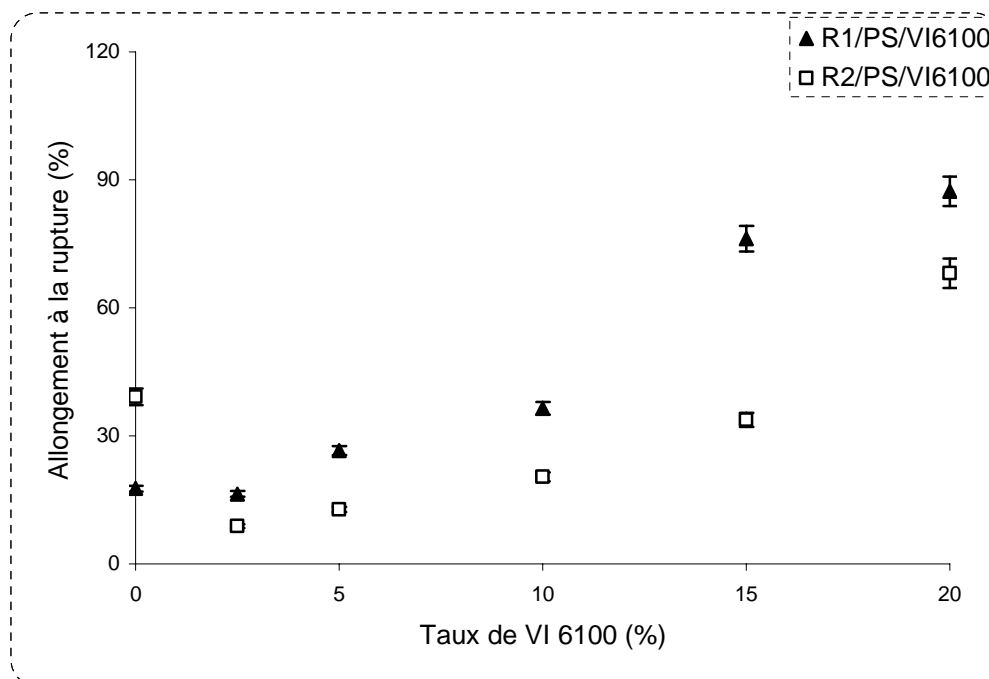


Figure VII-26: Variation de l'allongement à la rupture des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant VI 6100.

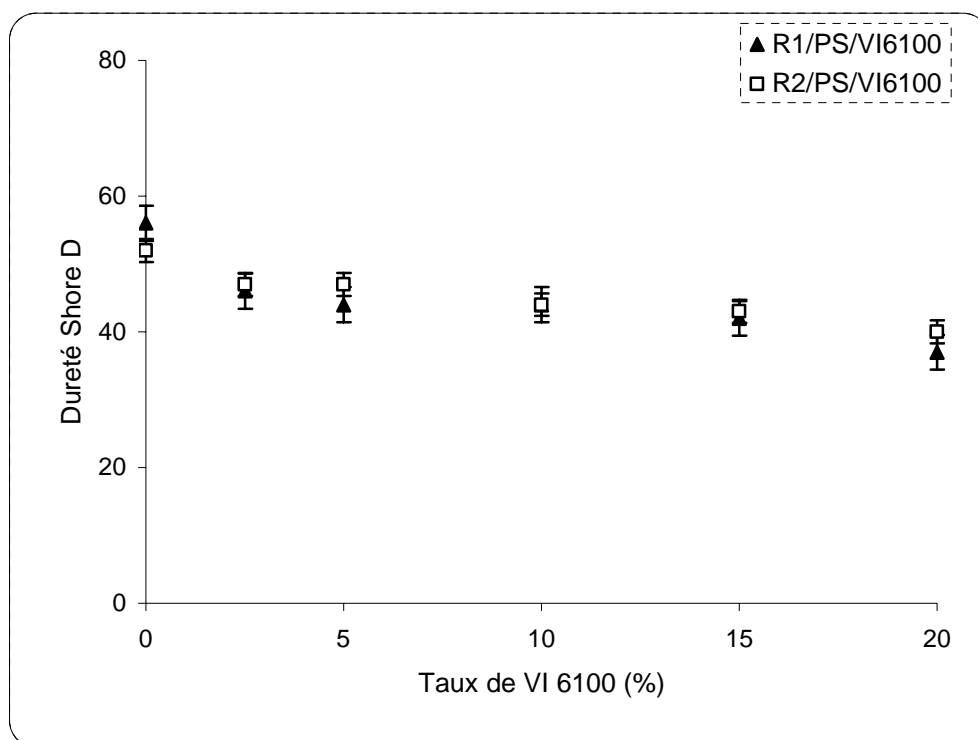


Figure VII-27: Variation de la dureté Shore D des mélanges PEBD régénérés/PS à différents taux d'incorporation du compatibilisant VI 6100.

VII-3-3- Comparaison des propriétés mécaniques en traction:

Le but de ce travail est de voir dans quelle mesure l'addition de compatibilisants peut améliorer les propriétés des mélanges binaires PEBD régénérés/PS. La comparaison sera basée principalement sur les propriétés mécaniques (contrainte et allongement à la rupture et dureté). Les propriétés en traction sont souvent considérées comme un critère de qualité. Les figures VII-28 à VII-33 illustrent la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture et la dureté Shore D obtenus avec les deux régénérés et les deux compatibilisants.

D'une façon générale, il peut être noté que les caractéristiques mécaniques sont liées au type de régénéré utilisé, à la nature chimique du compatibilisant utilisé et au taux de compatibilisant incorporé.

La figure VII-28 montre que les deux compatibilisants utilisés n'ont pas amélioré la résistance à la rupture des mélanges **R1/PS**.

La figure VII-29 montre que l'addition des deux compatibilisants EX 1801 ou VI 6100 améliore la résistance à la rupture des mélanges **R2/PS**. Les taux optimums déterminés sont de 5% pour le VI 6100 et de 20% pour le EX 1801.

Les figures VII-30 et VII-31 montrent que l'addition des deux compatibilisants a amélioré l'allongement à la rupture par rapport aux régénérés utilisés. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un taux de 20% de compatibilisant EX 1801 ou VI 6100 et cela dans le cas des deux régénérés. Les taux d'amélioration correspondants sont donnés dans le tableau VII-9. Il est à noter que les résultats les plus appréciables sont obtenus avec le compatibilisant EX 1801. La présence de l'anhydride maléique dans sa structure lui confère une meilleure polarité que le compatibilisant VI 6100 d'où une meilleure compatibilité avec les deux constituants des mélanges considérés et un meilleur effet au niveau de l'interface.

Sur les figures VII-32 et VII-33, on note que les deux compatibilisants font légèrement diminuer la dureté des mélanges Ri/PS, ce qui veut dire qu'ils leur ont conféré un certain caractère élastique.

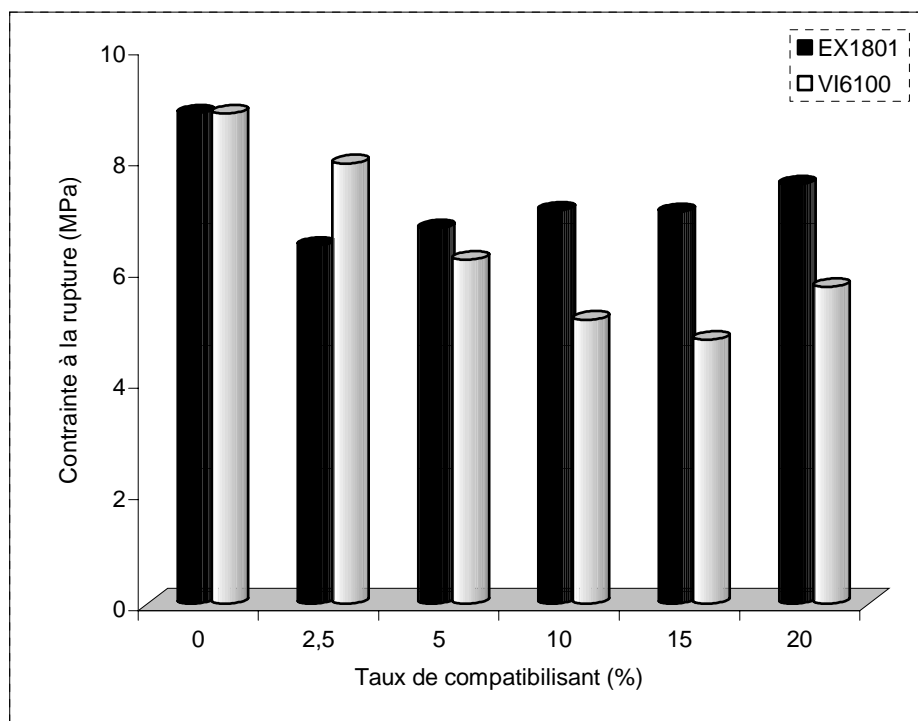


Figure VII-28: Comparaison de la contrainte à la rupture des mélanges R1/PS/Compatibilisant.

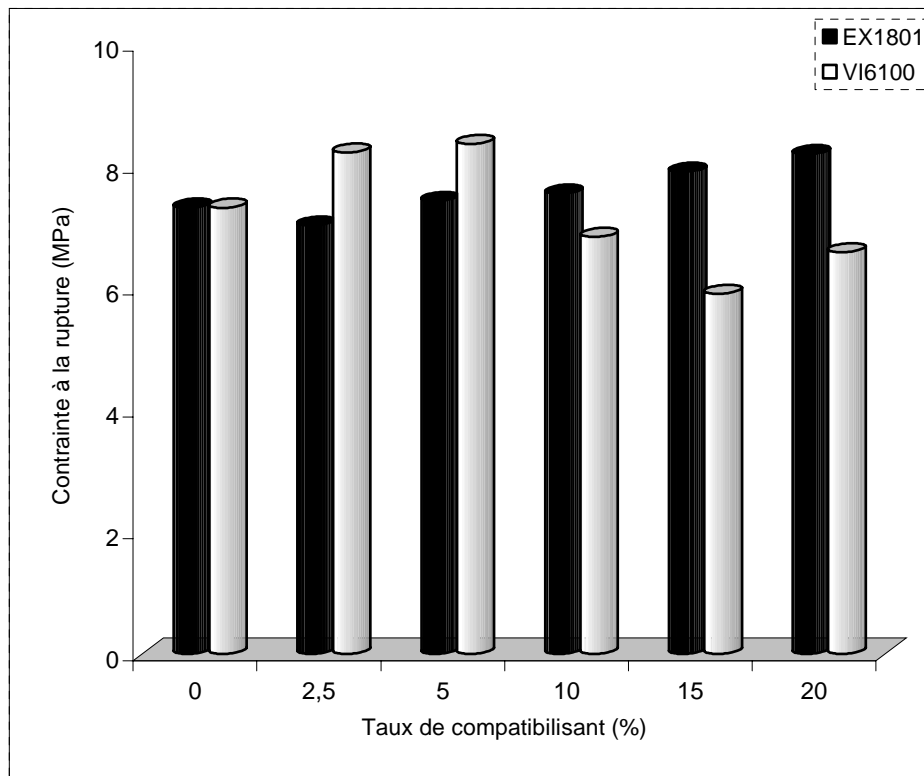


Figure VII-29: Comparaison de la contrainte à la rupture des mélanges R2/PS/Compatibilisant.

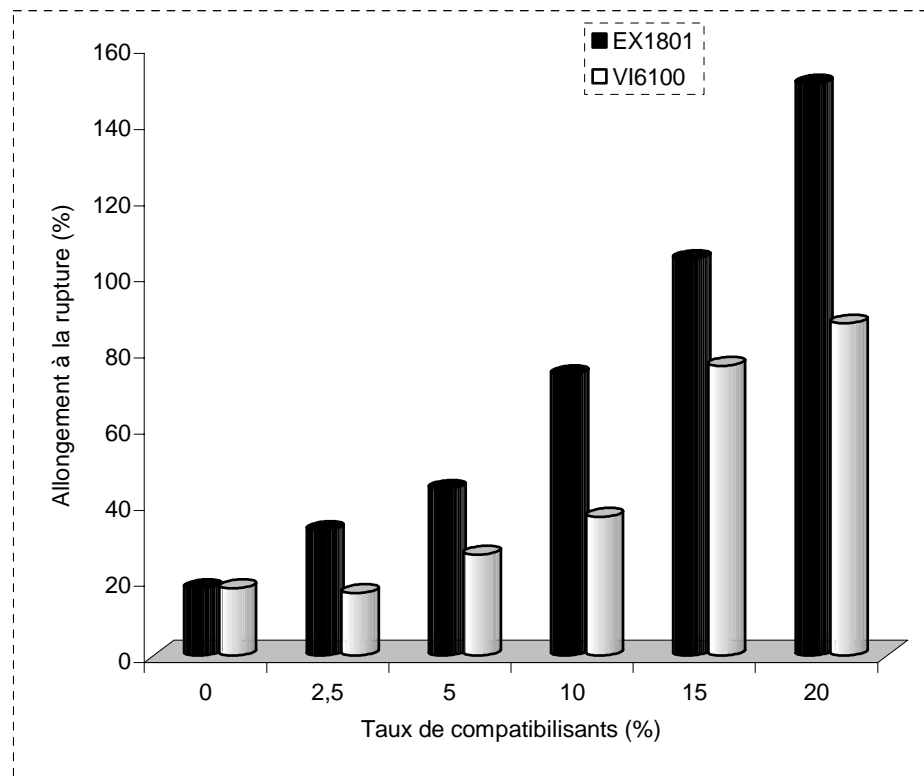


Figure VII-30: Comparaison de l'allongement à la rupture des mélanges R1/PS/Compatibilisant.

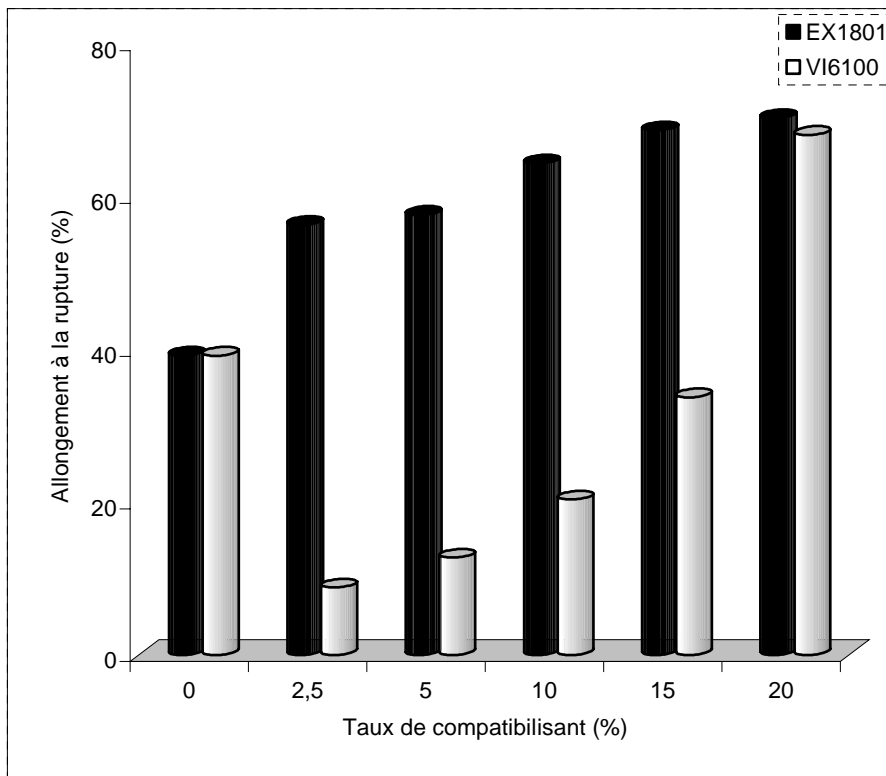


Figure VII-31: Comparaison de l'allongement à la rupture des mélanges R2/PS/Compatibilisant.

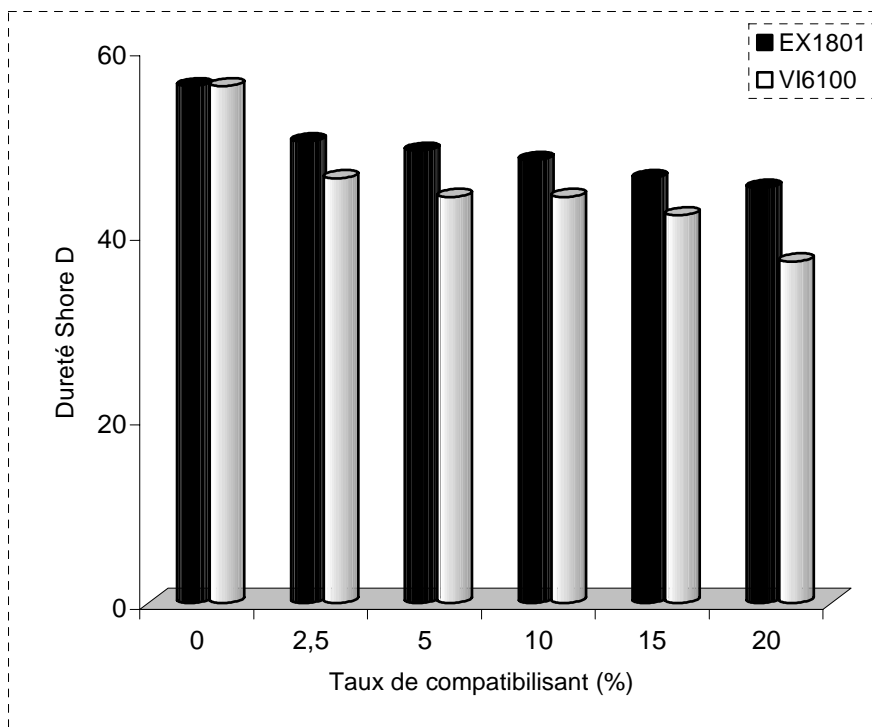


Figure VII-32: Comparaison de la dureté Shore D des mélanges R1/PS/Compatibilisant.

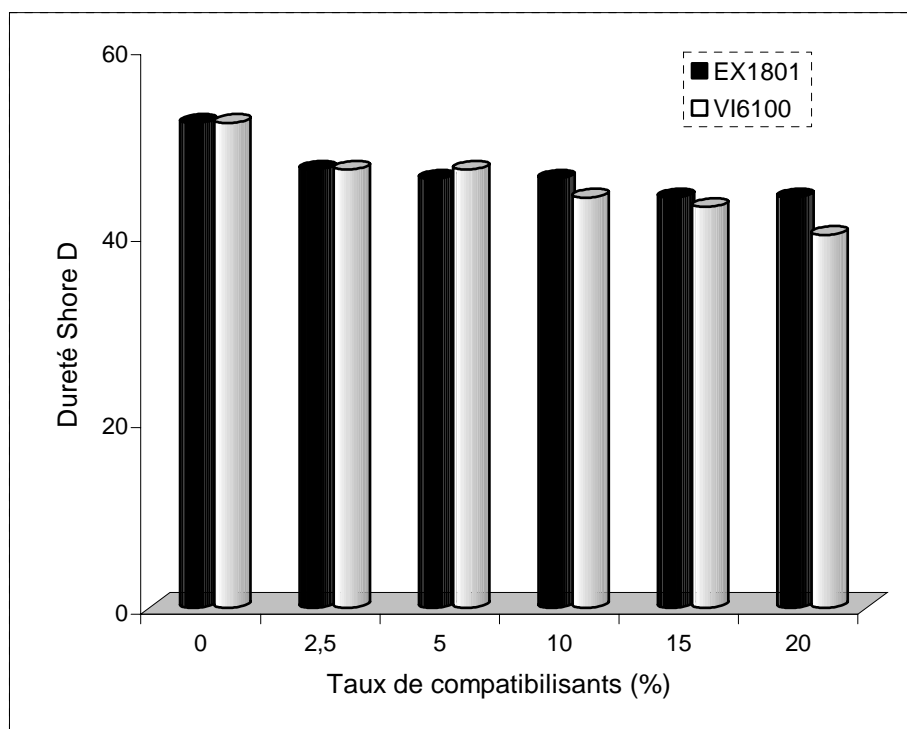


Figure VII-33: Comparaison de la dureté Shore D des mélanges R2/PS/Compatibilisant.

Tableau VII-9 : Taux d'amélioration de l'allongement à la rupture en fonction du taux de compatibilisant.

Taux de compatibilisant	Taux d'amélioration (%)				
	2,5%	5%	10%	15%	20%
R1/PS/EX 1801	86,80	148,27	318,53	490,37	751,50
R1/PS/VI 6100	-7,08	50,42	106,63	331,61	394,56
R2/PS/EX 1801	43,64	46,98	64,22	75,29	79,37
R2/PS/VI 6100	-77,51	-67,43	-48,02	-13,90	73,71

VII-4- Essai de résistance à l'eau :

Afin d'évaluer la résistance aux contraintes extérieures conjuguées « humidité et chaleur », un essai de résistance à l'eau à 70°C a été effectué sur des éprouvettes des mélanges ternaires contenant 20% de compatibilisant qui ont ensuite été caractérisées par des essais de traction.

Les taux de variations de la contrainte et de l'allongement à la rupture de ces mélanges ternaires ont été calculés et donnés dans les tableaux VII-10 et VII-11 respectivement.

Tableau VII-10 : Taux de variation de la contrainte à la rupture des mélanges ternaires contenant 20% de compatibilisant.

Mélange ternaire	Contrainte à la rupture (MPa)		
	0 jour	7 jours	% de variation
R1/PS	8,82	7,44	-15,65
R1/PS/EX 1801	7,54	5,94	-21,22
R1/PS/VI 6100	5,7	4,79	-15,96
R2/PS	7,32	7,25	-0,96
R2/PS/EX 1801	8,2	5,23	-36,22
R2/PS/VI 6100	6,59	5,16	-21,70

Tableau VII-11 : Taux de variation de l'allongement à la rupture des mélanges ternaires contenant 20% de compatibilisant.

Mélange ternaire	Allongement à la rupture (%)		
	0 jour	7 jours	% de variation
R1/PS	17,65	19,96	13,09
R1/PS/EX 1801	150,29	77,02	-0,49
R1/PS/VI 6100	87,29	24,84	-71,54
R2/PS	39,21	95,16	142,69
R2/PS/EX 1801	70,33	50,36	-28,39
R2/PS/VI 6100	68,11	15,65	-77,02

Le tableau VII-10 permet de noter que toutes les contraintes à la rupture ont diminué au bout de 7 jours de vieillissement thermique dans l'eau, ce qui est le signe de ruptures de chaînes liées à la dégradation thermique du matériau. Toutefois, il peut être noté que, et dans le cas des mélanges **R1/PS** et **R1/PS/compatibilisants**, les taux de variations sont relativement proches contrairement aux mélanges **R2/PS** et **R2/PS/compatibilisants**.

En ce qui concerne le tableau VII-11, il peut être noté que l'allongement à la rupture a augmenté dans le cas des mélanges binaires **R1/PS** et **R2/PS** et diminué dans le cas de tous les mélanges ternaires.

Ces variations signifient, qu'en plus des ruptures de chaînes, des réactions de réticulations ont eu lieu dans le cas des mélanges binaires **R1/PS** et **R2/PS**. En

revanche, dans le cas des mélanges ternaires, les ruptures de chaînes sont prépondérantes. Il peut être noté en plus que, d'une façon globale, les taux de variations observés dans le cas des mélanges à base du régénéré **R1** sont plus petits que ceux correspondant aux mélanges à base du régénéré **R2**.

Il en ressort qu'indépendamment de la nature du compatibilisant c'est la qualité du régénéré lui-même qui détermine le comportement des mélanges compatibilisés ou non vis-à-vis des contraintes combinées humidité et température.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Au cours de cette étude, trois parties ont été réalisées dans le but d'étudier la possibilité de la valorisation du polyéthylène basse densité régénéré (PEBD) par couplage matière avec le polystyrène en utilisant un agent compatibilisant pour améliorer l'adhésion à l'interface. La première partie a consisté à caractériser les deux PEBD régénérés provenant de lots de déchets sales physico chimiquement et mécaniquement. Elle nous a permis de déduire que les phénomènes de dégradation - qui se traduisent par des réactions de coupures de chaînes et de réticulation- au cours de la mise en œuvre ou bien de l'utilisation initiale sont responsables de la détérioration des propriétés. Le PS a aussi subi la même caractérisation. Cette première partie nous a permis de porter les conclusions suivantes:

- ✓ Les analyses spectroscopiques par UV-visible et IRTF des PEBD régénérés ont montré la présence des groupements carbonyles résultant des coupures de chaînes macromoléculaires qui ont lieu lors des phénomènes de photo-oxydation;
- ✓ Le test de vieillissement thermique effectué à 100°C pendant 14 jours nous a permis de mettre en évidence deux modes de dégradation : par coupures de chaînes pour le **R1** et par réticulations pour le **R2**;
- ✓ Le PS possède une masse volumique supérieure, et une absorption d'eau inférieure à celles des PEBD régénérés;
- ✓ Les Ri sont ductiles par rapport au PS (grande différence de l'allongement à la rupture), mais ont des contraintes à la rupture et des duretés inférieures à celles du PS.

La deuxième partie qui a porté sur les caractérisations physico-chimiques et mécaniques des mélanges PEBD régénérés/PS a permis de constater essentiellement que les deux polymères sont incompatibles suite à la diminution de l'allongement à la rupture à cause de la différence de comportement qui existe entre le PEBD et le PS au niveau des propriétés mécaniques qui semble être à l'origine des résultats obtenus (allongement à la rupture et dureté). Le PS étant un matériau fragile et le PEBD un matériau ductile, le comportement de leur mélange va être gouverné par celui du comportement le plus ductile.

CONCLUSION GENERALE

Pour améliorer les propriétés des mélanges binaires, nous avons procédé à l'ajout d'un compatibilisant (EX 1801 ou VI 6100). C'est la troisième partie de ce travail qui a consisté à ajouter différents taux de compatibilisant dans les mélanges Ri/PS de proportion 80/20. Une caractérisation physico-chimique et aussi mécanique a été faite sur les mélanges ternaires Ri/PS/compatibilisant. Les résultats obtenus ont montré:

- ✓ Une diminution de la masse volumique et l'absorption d'eau pour les mélanges ternaires par rapport aux mélanges binaires ;
- ✓ Une amélioration de la contrainte à la rupture avec le régénéré **R2** ;
- ✓ Une amélioration constatée aussi sur l'allongement à la rupture quelle que soit l'origine des déchets utilisés ;
- ✓ Une diminution de la dureté Shore D des mélanges ternaires par rapport à leurs homologues binaires.

L'essai de vieillissement (ou résistance) dans l'eau à 70°C pendant 7 jours a permis de mettre en évidence le fait que le comportement des mélanges compatibilisés ou non sous l'action combinée de l'humidité et de la chaleur est essentiellement lié à la qualité du régénéré lui même.

L'interface PEBD/PS est donc le siège d'interactions assez denses entre les deux phases dues à la présence du compatibilisant qui se concentre préférentiellement à ce niveau. Pour connaître quel compatibilisant a le plus d'effet, une comparaison des performances des mélanges ternaires a été faite. Elle a permis de montrer que les caractéristiques mécaniques sont beaucoup plus améliorées avec le compatibilisant EX 1801 qu'avec le compatibilisant VI 6100 et cela dans le cas des deux régénérés utilisés.

Ainsi, le présent travail a permis d'élaborer un nouveau matériau avec des propriétés mécaniques appréciables à partir de déchets de PEBD sales et dégradés.

Dans le but d'approfondir la présente étude, il serait utile :

- D'effectuer une analyse approfondie de la morphologie des mélanges binaires et ternaires par microscopie électronique à balayage afin de mieux cerner le rôle des compatibilisants utilisés.
- De faire la même étude à partir de lots de déchets propres à titre de comparaison.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: **P.GAUTRON**, « Valorisation et recyclage des déchets », Techniques de l'ingénieur, traité matériaux non métalliques, A 3830, pp 1-18 ,(1995).
- [2]: **T. KOSENTINI KALLEL**, «Etude de mélange PE/PS Contribution au recyclage», thèse de doctorat, INSA, Lyon (2003).
- [3]: **A. M. CHABOU**, « Etude de la valorisation du polyéthylène basse densité régénéré par recyclage mécanique », Thèse de magister, ENP, Alger, (2000).
- [4]: **R.IRINISLIMANE**, «Valorisation du polyéthylène basse densité par couplage avec l'élastomère éthylène- propylène- diène- méthylène», mémoire de magister, ENP, Alger, (2004).
- [5]: **S. A. KABDI**, « Etude du recyclage matière du polyéthylène basse densité régénéré en présence de polychlorure de vinyle et d'agent compatibilisant », mémoire de magister, ENP, Alger, (2005).
- [6]: **C-A NAUDIN**, « Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères », Techniques de l'ingénieur, A 3035, pp 1-16, (1995).
- [7]: **C. DUVAL**; « Matières plastiques et environnement », Dunod, Paris, (2004).
- [8]: **L.CARETTE**, « Généralités sur les adjuvants », Techniques de l'ingénieur, A3230, pp1-3, (1993).
- [9]: **C-N. NAUDIN, C. CLOZZA**, « Charges », Techniques de l'ingénieur, A 3220, pp1-11, (1987).
- [10]: **L.CARETTE**, « Antistatiques, Lubrifiants, Antichocs », Techniques de l'ingénieur, A3236, pp1-7, (1993).
- [11]: **L.CARETTE**, « Stabilisants », Techniques de l'ingénieur, AM 3232, pp1-22, (2004).
- [12]: **A. BONDOUX**, « Pigments et colorants », Techniques de l'ingénieur, AM 3234, pp1-8, (2003).
- [13]: **M. REYENE**, « Les plastiques, polymères, transformations et applications », HERMES, Paris, (1991).
- [14]: **A.COLBEAUX**, « Compatibilisation de mélange Polyéthylène/polypropylène par extrusion réactive », thèse de doctorat, INSA, Lyon, (2001).
- [15]: [http://www.sfc.fr/Donnees/mater/Plast/matplast\[3\].htm#Productions](http://www.sfc.fr/Donnees/mater/Plast/matplast[3].htm#Productions)
- [16]: **R. GILLET**, « traité de gestion des déchets solides, les traitements industriels des ordures ménagères et des déchets assimilés, Organisation et gestion d'un service », Document Ministère de l'intérieur de la RADP, (1986).
- [17]: [http://www.sfc.fr/Donnees/mater/Plast/matplast\[3\].htm#Recyclage](http://www.sfc.fr/Donnees/mater/Plast/matplast[3].htm#Recyclage)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [18]: *T. AKEHATA*, «Energy recovery», *Macromol. Symp*; vol.135, pp 359-373, (1998).
- [19]: *H. BOCKHORN, A. HORNUNG, U. HORNUNG*, «Stepwise pyrolysis for recycling of plastic mixtures», *Macromol. Symp*; vol.135, pp35-41, (1998).
- [20]: *C.-S. HA, H.-D. PARK, Y. KI, S.-K. KWON, W. CHO*, «Compatibilizer in polymer blends for the recycling of plastix waste I: Preliminary studies on 50/50 wt% virging polyblends», *J. Polym. for Adv. Technol.*, vol 7, pp 483-492, (1996).
- [21]: *C. M. C. BONELLI, A.F. MARTINS, E.B. MANO, C.L. BEATTY*, «Effect of recycled polypropylene/high-density polyethylene blends», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol 80, pp 1305-1311, (2001).
- [22]: *F. P. LA MANTIA*, «Recycling of PVC and mixed plastic waste», *Chem Tec Publishing, Toronto*, (1996).
- [23]: *M. CARREGA*, «Matériaux polymères», *Dunod; Paris*, (2000).
- [24]: *S. MILNER, et H. XI*, "How copolymers promote mixing in immiscible homopolymers", *J. of Rheology*, vol 40, N° 4, pp 663-687, (1996).
- [25]: *A. CHESTERS*, "The modeling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions", *A review of current understanding transactions of the institution of chemical engineers*, vol 69, pp 259-270, (1991).
- [26]: *C.ROLAND, G. BOHM*, "Shear-induced coalescence in two-phase polymeric systems, determination from small-angle neutron scattering measurements", *J. Polym. Sci., Polym. Phys. ED.*, vol 22, pp 79-93, (1984).
- [27]: *S. FÜZESSERY*, "Polyéthylène basse densité", *Techniques de l'ingénieur, A 3310*, pp1-14, (1996).
- [28]: *P. HEIN, O. de LINARES, L. MYM*, "Polystyrène et copolymères de styrène", *Techniques de l'ingénieur, A 3340*, pp1-8, (2002).
- [29]: *N. MISKOLCZI, L. BARTHA, Gy. DEÁK*; "Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel- like feed stocks", *Polym. Degrad. & stab.*, vol 91, pp 517-526, (2006).
- [30]: *V. FREREJEAN*, "Mélanges de polymères thermoplastiques PE-PS-PVC, Application au recyclage", *thèse de doctorat, INSA, Lyon*, (1994).
- [31]: *C. HARRATS, R. FAYT, R. JERÔME*, "Effect of block copolymers of various molecular architecture on the phase morphology and tensile properties of LDPE rich (LDPE/PS) blends", *Polymer*, vol 43, pp 863-873, (2002).
- [32]: *H. F. GUO, S. PACKIRISAMY, R. S. MANI, C. L. ARONSON, N. V. GVOZDIC and D. J. MEIER*, " Compatibilizing effects of block copolymers in low-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

density polyethylene/polystyrene blends", *Polymer*, vol 39, N° 12, pp 2495-2505, (1998).

[33]: *K. WILCZYŃSKI, A. TYSZKIEWICZ, Z. SZYMANIAK*, "Modeling for morphology development during single-screw extrusion of LDPE/PS blend", *J. Mat. Process. Technol.*, vol 109, pp 320-323, (2001).

[34]: *D. BOURRY, B. FVIS*, "Morphology development in a polyethylene/polystyrene binary blend during twin-crew Extrusion", *Polymer*, vol 39, n°10, pp 1851-1856, (1998).

[35]: *C.N. KARTALIS, C.D. PAPASPYRIDES, R. PFENDNER, K. HOFFMANN, H. HERBST*, "Recycling and restabilized HDPE bottle crates: Retention of critical properties after heat aging", *Polym. Eng. and Sci.*, Vol 41, pp 771-781, (2001).

[36]: *A. PAWLAK, J. MORAWIEC, F. PAZZAGLI, M. PRACELLA, A. GALESKI*, "Recycling of postconsumer poly(ethylene terephthalate) and high-density polyethylene by compatibilized blending", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol 86, pp 1473-1485, (2002).

[37]: *Z. DOLENŽAL, V. PACÁKOVA, J. KOVAROVA*, "The effects of controlled aging and blending of low-and high-density polyéthylènes, polypropylene and polystyrene on their thermal degradation studied by pyrolysis gas chromatography", *J. Anal. and Appl. Pyr.*, vol 57, pp 177-185, (2001).

[38]: *J. VERDU*, « Echanges physiques. Industrie. Vieillessement de la matière organique, des polymères à la biologie », EDP. Sciences, (2000).

[39]: *J. P. MERCIER, E. MARECHAL*; "Traité des matériaux chimie des polymères, Synthèses, Réactions, Dégradations", Dunod, Paris, (1996).

[40]: *D. W. VAN KREVELEN*; "Properties of polymers", Elsevier Science Publishers B, V, (1976).

[41]: *F. KHABBAZ, A. C. ALBERTSOON, S. KARLSSON*, "Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxydation", *Polym. Degrad. & Stab.*, vol 63, pp 127-138, (1999).

[42]: *J. VERDU*; " Différents types de vieillissement chimique des plastiques", *Techniques de l'ingénieur*, AM 3152, pp 1-14, (2002).

[43]: *M. FONTAILLE, I. GNANOU*, "Chimie et physico-chimie des polymères", Dunod, Paris, (2002).

[44]: *B. LAIRIBI*, « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés électriques et mécaniques du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension », Thèse de magister, ENP, Alger, (2000).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [45]: **J. VERDU**, « Analyse structurale des polymères par couplage CG/SM », Techniques de l'ingénieur, AM 3273, pp1-12, (1997).
- [46]: **M. LABROSSE**, "Plastiques. Essais normalisés Essais d'environnement ", AM 3521, pp, 1-25, (1996).
- [47]: **J.R. WHITE**, « Degradation (wetherability) », Encyclopedia of Polymeric Materials, CRC Press, (1996).
- [48]: **M. LABROSSE**, "Plastiques. Essais normalisés Essais physico-chimiques généraux ", Techniques de l'ingénieur, A 3520, pp 1-35, (1995).
- [49]: **Norme ISO/R 1183 (F)**, " La masse volumique et la densité relative des matières plastiques a l'exclusion des plastiques alvéolaires", (1970).
- [50]: **Norme ISO 1133 (F)**, "Détermination de l'indice de fluidité à chaud des thermoplastiques", (1981).
- [51]: **J-L. GARDETTE**, "Caractérisation des polymères par spectrométrie optique", AM 3271, pp 1-19, (1998).
- [52]: **M. DALIBART, L. SERVANT**, « Spectroscopie infrarouge », Techniques de l'ingénieur, P2846, pp 1-26, (1995).
- [53]: **R.M. SILVERSTEIN, G.C.BASLER, MORILL**, « Identification spectrométrique de composes organiques », De Boeck et Larcier, Paris et Bruxelles, (1998).
- [54]: **F. ROUESSAC, A. ROUESSAC**, « Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes » 5^e Edition, Dunod, Paris (2000).
- [55]: **Norme internationale ISO 527**, « Manuel d'utilisation de la machine d'essai des matériaux », (1993).
- [56]: **P. KRAWCZAK**, "Essais mécaniques des plastiques", Techniques de l'ingénieur, traité plastiques et composites, AM 3510, pp 1-20, (1999).
- [57]: **Norme internationale CEI, CEI 811-1-1**, " Méthodes d'essais communes pour les matériaux d'isolation et de gainage des câbles électriques, Mesure des épaisseurs et des dimensions extérieures- Détermination des propriétés mécaniques", (1993).
- [58]: **Norme ISO 868 (F)**, " Détermination de la dureté par pénétration au moyen d'un duromètre (dureté Shore)", (1991).
- [59]: **G. TEYSSÈDRE, C. LACABANNE**, "Caractérisation des polymères par analyse thermique ", Techniques de l'ingénieur, AM 3274, pp 1-10, (1997).
- [60]: **Norme T51-029**, "Matières plastiques, Détermination de la résistance aux agents chimiques", (1974).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [61]: *Norme ISO 62*, "Plastiques: Détermination de l'absorption d'eau", (1980).
- [62]: *Norme internationale CEI, CEI 811-1-2*, "Méthodes d'essais communes pour les matériaux d'isolation et de gainage des câbles électriques, Méthodes de vieillissement thermique", (1985).
- [63]: *Norme ISO 1817 F*, "Résistance aux liquides", (1975).
- [64]: *D. BRAUDUN*, « Simple methods for identification of plastics », Carl Hanser Verlag, Munich, (1999).
- [65]: *B. LEVRESSE*, « Polyéthylène basse densité », Techniques de l'ingénieur, J 6539, pp 1-6, (1995).
- [66]: *G. W. EHRENSTEIN, F. MONTAGNE*, « Matériaux polymères, structure, propriétés et applications », Hermes Science, Paris, (2001).
- [67]: *H. KACZMAREK, D. OLDAK, A. PODGORSKI*, "Photochemical properties of polyethylene modified by low molecular organic compounds", Polym. J., Vol 35, N°8, pp 634-639, (2003).
- [68]: *A. L. ANDRAY, M. B. AMIN, S. H. HAMID, X. HU, A. TORIKAI*, "Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials", Environmental Effects of Zone Depletion, capture par memo <http://sedac.ciesin.org/ozone/UNEP/chap7.html#conc>, (1994).
- [69]: *E. FANTON, B. ATHENOR, H. SEINERA, R. ARNAUD, J. LEMAIRE*, « Vieillissement naturel et photo vieillissement accéléré », Caoutchoucs et plastiques N° 659, pp 135-140, (1986).
- [70]: *R. D. DEANIN, S. A. ORROTH, R. W. ELLIASEN, T. N. GREER*, "Mechanism of ultraviolet under natural weathering conditions", Eur. Polym. J., vol 16, pp 601-605, (1980).
- [71]: *B. TERSELIUS, U. W. GEDDE, J-F. JANSSON*, "Structure and morphology of thermally oxidized high density polyethylene pipes", Polym. Eng. Sci., vol 22, N°7, pp 422-431, (1982).
- [72]: *D. BERTRAND, E. DUFOUR*, « La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques », édition TEC & DOC Lavoisier, Paris, (2006).
- [73]: *R.M. SILVERSTEIN, X. FRANCIS, P. WEBSTER*, « Spectrometric identification of organic compounds », Sixth edition, John. Willey & Sons, New York, (1998).
- [74]: *G. AKAY, T. TINCER, H. ERGOZ*, « A study of degradation of low density polyéthylène under natural weathering », Eur. Polym. J., vol 16, pp 610-605, (1980).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[75] : *N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, M. A. CHABOU*, « Etude des propriétés des mélanges PEBD régénéré/PEBD vierge », *Ann. Chim. Sci. Mat* ; vol 27, N°4, pp 93-105, (2002).

[76] :*B. FAYOLLE, J. VERDU*, « Effet de vieillissement chimique sur les propriétés mécaniques des polymères », *Matériaux & Techniques*, N° 11-12, pp 3-10, (2000).

[77]:*S. A. B. KUMERAKULASINGLE*, « Modeling the thermal oxidative degradation kinetics of polyethylene film containing metal pro-oxidants », *Polymer*, vol 35, N°5, pp 995-1003, (1994).

[78]: *M. F. DIAZ, S. E. BARBOSA, N. J. CAPIATI*, “Reactive compatibilization of PE/PS blends. Effect of copolymer chain length on interfacial adhesion and mechanical behavior”, *Polymer*, vol 48, pp 1058-1065, (2007).

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXE A :

Résultats des essais de caractérisation mécanique des régénérés en vieillissement thermooxydant.

YEr : représente l'écart type

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

Temps (jour)	Contrainte à la rupture (MPa)	YEr	Allongement à la rupture (%)	YEr	Dureté	YEr
0	8,000	1,000	380,00	0,89	50	0
1	10,430	1,020	125,00	0,97	55	0,96
2	12,250	1,120	109,00	0,15	55	0,81
3	14,560	0,530	87,00	0,89	55	1,03
4	17,110	1,200	51,84	0,87	55	0,79
5	10,770	0,360	29,00	0,98	55	1,34
7	9,650	0,540	23,00	0,42	55	0,54
9	9,930	0,890	23,00	0,99	55	0,89
11	9,220	0,360	20,39	0,87	55	0,37
14	8,310	0,450	18,02	0,58	55	1,07

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

Temps (jour)	Contrainte à la rupture (MPa)	YEr	Allongement à la rupture (%)	YEr	Dureté	YEr
0	8,930	0,460	823,40	1,02	52	0
1	11,630	0,450	575,00	0,79	54	0,98
2	13,750	1,380	463,00	0,96	54	0
3	15,610	0,880	76,00	0,36	54	0,3
4	20,160	0,790	65,00	0,53	54	1,45
5	14,870	0,470	65,00	0,77	54	1,45
7	8,640	1,030	69,00	0,43	54	1,04
9	8,210	0,710	64,33	0,76	54	1,04
11	7,500	0,890	64,29	0,45	54	1,1
14	8,630	0,760	119,75	0,55	54	0,87

ANNEXE B :

Résultats des essais de caractérisation des mélanges binaires.

Tableau B-1 : Résultats de la caractérisation des mélanges R1/PS.

Taux d'incorporation de PS (%)	Masse volumique (g/cm ³)	YEr	Contrainte à la rupture (MPa)	YEr	Allongement à la rupture (%)	YEr	Dureté Shore D	YEr	Taux d'absorption d'eau (%)	YEr
0	0,907	0,67	8,000	1,000	380,00	0,89	50	0	0,05	0,10
5	0,942	0,23	12,830	0,890	354,91	0,21	55	0,40	0,06	0,78
10	0,944	0,87	11,060	0,790	308,45	0,62	55	0,66	0,07	0,00
15	0,945	1,03	9,860	0,450	105,90	0,49	55	0,44	0,08	0,53
20	0,949	0,78	8,820	0,640	17,65	0,14	56	0,13	0,14	0,63
25	0,954	0,77	8,100	0,060	8,60	0,11	57	0,88	0,23	0,69
30	0,956	0,92	8,250	0,750	15,34	0,12	58	0,10	0,36	0,02
100	0,978	0,67	16,070	1,764	30,80	0,17	72	0,22	0,03	0,37

ANNEXES

Tableau B-2 : Résultats de la caractérisation des mélanges R2/PS.

Taux d'incorporation de PS (%)	Masse volumique (g/cm ³)	YEr	Contrainte à la rupture (MPa)	YEr	Allongement à la rupture (%)	YEr	Dureté Shore D	YEr	Taux d'absorption d'eau (%)	YEr
0	0,934	0,000	8,930	0,340	823,40	0,40	52	0,56	0,16	0,51
5	0,938	0,550	16,720	1,490	561,75	0,34	52	0,35	0,14	0,00
10	0,940	0,610	17,940	0,670	457,00	0,22	52	0,68	0,08	0,53
15	0,942	0,830	9,290	1,400	291,23	0,97	52	0,28	0,06	0,51
20	0,943	0,430	7,320	0,520	39,21	0,49	52	0,45	0,05	0,43
25	0,945	0,882	7,180	0,140	23,91	0,22	52	0,22	0,05	0,21
30	0,948	0,930	7,840	0,920	11,58	0,22	53	0,38	0,05	0,41
100	0,978	0,670	16,070	1,764	30,80	0,17	72	0,22	0,03	0,37

ANNEXES

ANNEXE C :

Résultats des essais de caractérisation des mélanges ternaires.

Tableau C-1 : Résultats de la caractérisation des mélanges R1/PS/EX 1801.

Taux d'incorporation de compatibilisant (%)	Masse volumique (g/cm ³)	YEr	Contrainte à la rupture (MPa)	YEr	Allongement à la rupture (%)	YEr	Dureté Shore D	YEr	Taux d'absorption d'eau (%)	YEr
0	0,935	0,630	8,820	0,640	17,65	0,14	56	0,13	0,145	0,740
2,5	0,937	0,770	6,440	0,840	32,97	0,84	50	0,37	0,040	0,890
5	0,065	0,200	6,748	1,420	43,82	0,35	49	0,35	0,065	0,230
10	0,938	1,030	7,070	1,960	73,87	0,22	48	0,22	0,094	0,000
15	0,934	0,830	7,040	1,040	104,20	0,18	46	0,38	0,101	1,000
20	0,925	0,880	7,540	1,720	150,29	0,62	45	0,62	0,147	0,550

Tableau C-2 : Résultats de la caractérisation des mélanges RI/PS/VI 6100.

Taux d'incorporation de compatibilisant (%)	Masse volumique (g/cm ³)	YEr	Contrainte à la rupture (MPa)	YEr	Allongement à la rupture (%)	YEr	Dureté Shore D	YEr	Taux d'absorption d'eau (%)	YEr
0	0,940	0,512	8,820	0,640	17,65	0,14	56	0,13	0,14	0,65
2,5	0,940	0,034	7,920	0,230	16,4	0,24	46	1,26	0,04	0,31
5	0,940	0,098	6,190	0,400	26,54	0,70	44	0,29	0,04	1,11
10	0,939	0,000	5,110	0,530	36,47	0,11	44	0,86	0,05	0,78
15	0,927	0,640	4,750	1,400	76,18	0,65	42	0,40	0,07	0,00
20	0,908	0,780	5,700	0,630	87,29	0,43	37	0,25	0,39	0,34

Tableau C-3 : Résultats de la caractérisation des mélanges R2/PS/EX 1801.

Taux d'incorporation de compatible-bilissant (%)	Masse volumique (g/cm ³)	YEr	Contrainte à la rupture (MPa)	YEr	Allongement à la rupture (%)	YEr	Dureté Shore D	YEr	Taux d'absorption d'eau (%)	YEr
0	0,943	0,00	7,320	0,490	39,21	0,49	52	0,45	0,05	0,67
2,5	0,945	0,560	7,030	0,950	56,32	0,60	47	0,89	0,03	0,64
5	0,945	0,510	7,430	0,870	57,63	0,21	46	0,84	0,04	0,73
10	0,938	1,000	7,550	0,430	64,39	0,80	46	0,37	0,03	0,76
15	0,936	0,430	7,910	0,590	68,73	0,36	44	0,38	0,03	0,54
20	0,934	0,570	8,200	0,340	70,33	0,37	44	0,37	0,03	0,32

ANNEXES

Tableau C-4 : Résultats de la caractérisation des mélanges R2/PS/VI 6100.

Taux d'incorporation de compatible-bilisant (%)	Masse volumique (g/cm ³)	YEr	Contrainte à la rupture (MPa)	YEr	Allongement à la rupture (%)	YEr	Dureté Shore D	YEr	Taux d'absorption d'eau (%)	YEr
0	0,945	0,870	7,320	0,520	39,21	0,49	52	0,45	0,05	0,00
2,5	0,946	0,720	8,230	0,770	8,82	0,11	47	0,82	0,02	1,05
5	0,946	1,010	8,37	0,550	12,77	0,33	47	0,94	0,03	0,10
10	0,941	0,990	6,840	0,820	20,38	0,33	44	0,64	0,02	0,84
15	0,937	0,370	5,910	0,520	33,76	0,84	43	0,29	0,01	0,32
20	0,925	0,590	6,590	1,000	68,11	0,75	40	0,46	0,13	0,55