

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



Département de Génie Chimique
Projet de Fin d'Etudes
En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique
Thème :

***Contribution à l'étude de matériaux
composites à base de polymère recyclé***

Etudié par :

TEMAM Abdelhalim

Encadré par :

Dr MEFTI Afia

Soutenu le 21 juin 2014 devant le jury suivant :

Présidente :	Dr F.KIES	Maitre de conférences B, ENP
Examinatrices :	Mme S.HADDOUM	Maitre assistante A, ENP
	Dr F.MOHELLEBI	Maitre de conférences A, ENP
Rapporteur :	Dr A.MEFTI	Maitre de conférences A, ENP

Promotion 2014

«Contribution à l'étude de matériaux composites à base de polymère recyclé»

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité de recycler des déchets de polyéthylène haute densité par la préparation de matériaux composites en mélange avec une argile.

Des paillettes de PEhd provenant de bouchons de bouteilles d'eau minérale ont été utilisées pour préparer des composites PEhd recyclé /bentonite naturelle et PEhd recyclé /bentonite modifiée en leurs incorporant 1, 5 et 10% en masse de bentonite naturelle et 1, 5 et 10% en masse de bentonite modifiée. Ces composites ont été préparés par voie fondue.

Plusieurs techniques sont utilisées pour caractériser les propriétés de ces composites.

Des observations au microscope optique permettent d'observer la dispersion de l'argile au sein du polymère recyclé et de constater l'amélioration apportée par le prétraitement de l'argile.

En outre, les propriétés thermiques (températures de fusion et de ramollissement) et mécanique (test de microdureté) de ces composites ont été mesurées afin de confirmer les observations faites quant aux améliorations apportées par l'ajout d'argile au PEhd et la modification de cette argile.

Mots clé : recyclage, déchets plastiques, polyéthylène haute densité, composites, bentonite.

«Contribution to the study of composite materials made from recycled polymer»

Abstract:

The objective of this work is to study the possibility of recycling waste HDPE by the preparation of composite materials mixed with clay.

HDPE flakes from bottle caps of mineral water were used to prepare composite recycled HDPE / natural bentonite and HDPE recycled / modified bentonite by incorporating 1, 5 and 10 wt % of natural bentonite and 1, 5 and 10% weight of modified bentonite. These composites were prepared by melting route.

Several techniques are used to characterize the properties of such composites.

Observations at the optical microscope can observe the dispersion of the clay within the polymer and recycled to note the improvement provided by the pretreatment of the clay.

In addition, the thermal properties (melting and softening) and mechanical (microhardness test) of these composites were measured to confirm the observations made as to the improvements made by the addition of the clay and the modified PEhd this clay.

Key words: recycling, waste plastics, high density polyethylene, composites, bentonite, clay

« مساهمة لدراسة المواد المركبة المصنوعة من البوليمر المعاد تدويره »

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة إمكانية إعادة تدوير النفايات بولي ايثيلان عالية الكثافة (PEhd) عن طريق تحضير مواد مركبة مختلطة مع الطين (البنتونيت). في دراستنا هذه قمنا بتحضير مركبات بولي ايثيلان عالية الكثافة المعاد تدويره / طين طبيعي بنسب 1، 5 و 10% من الطين الطبيعي ومركبات بولي ايثيلان عالية الكثافة المعاد تدويره / طين معدل، بنسب 1، 5 و 10% من الطين المعدل باستعمال خاصية التداخل عن طريق الانصهار. العديد من التقنيات إستخدمت لتوصيف خصائص هذه المواد المركبة. فبينت النتائج تحسن الخصائص الحرارية والميكانيكية للمنتجات النهائية، على خلاف بولي ايثيلان لمفرده، مع تحسن أكبر في حالة الطين المعدل.

الكلمات المفتاحية: الطين، إعادة التدوير، النفايات البلاستيكية، بولي ايثيلان عالية الكثافة، مركب، البنتونيت

Remerciements

Je remercie Dieu en premier lieu, qu'il soit loué pour m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

Je tiens à remercier infiniment ma directrice de mémoire A. MEFTI, pour son encadrement, sa disponibilité, sa patience, sa grande gentillesse, ses conseils précieux et pour sa confiance qu'elle a toujours manifesté envers moi. Sans son aide, ce travail n'aurait pas pu être réalisé. Je la remercie aussi pour son implication dans le suivi régulier de mes travaux effectués au niveau du laboratoire, tout en m'apportant ses appréciations et ses encouragements qui m'ont été d'un grand appui.

Je tiens également à remercier les différents membres du jury qui ont accepté de juger ce travail et en particulier, F.KIES pour avoir accepté de présider le jury puis, F.MOHELLEBI et S.HADDOUM pour être examinatrices de cette thèse.

Mes remerciements vont également au Professeur T.AHMED-ZAID pour son aide et pour ses conseils en méthodes et techniques d'analyse.

Mes sincères remerciements s'adressent également à la technicienne RADIA pour m'avoir donné le matériels nécessaire pour réaliser les différents essais de ce travail, ainsi qu'à la technicienne du département de génie métallurgique pour son aide précieuse pour la réalisation de l'analyse par microscopie optique et des tests de microdureté, qu'elles soient vivement remerciées.

Je voudrais ici aussi remercier l'ensemble du corps professoral de mon département, mes amis, ainsi que toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je vais enfin remercier mes très chers parents, mes frères, ma sœur pour leur soutien et les encouragements dont ils m'ont fait bénéficier pendant toute cette période.

Si par mégarde j'ai oublié quelqu'un qu'il me pardonne et qu'il soit remercié pour tout.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents, qui ont été pour moi le meilleur apport pendant toute ma formation.

A mes chers frères

A ma chère sœur

A toute la famille TEMAM

A tous mes amis

Abdelhalim

Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
INTRODUCTION GENERALE	1

Chapitre I : Les emballages et polymères utilisés dans l'emballage

I.1-Les emballages	4
I.1.1-Définitions	4
I.1.2-Catégories	4
I.1.3-Matériaux	5
I.1.4-Emballages plastiques	6
I.1.5-Polymères essentiels utilisés dans l'emballage	7
I.1.6-Principales caractéristiques des polymères utilisés dans l'emballage	9
I.2-Généralités sur le polyéthylène	10
I.2.1-Polyéthylène haute densité	11
I.2.2-Synthèse du polyéthylène haute densité	11
I.2.3-Propriétés du polyéthylène haute densité	12

Chapitre II : Recyclage des polymères

II.1-Introduction	15
II.2-Quelques données statistiques	15
II.3-Sources des déchets plastiques	16
II.4-Intérêt de la récupération des déchets plastiques	17
II.5-Définition du recyclage	17
II.6-Le recyclage des matières plastiques	18
II.7-Les différentes méthodes de recyclage	18
II.7.1-Le recyclage chimique	19
II.7.2-Le recyclage mécanique	20
II.8-Cas du recyclage du polyéthylène	22
II.8.1-Effet du recyclage mécanique sur les propriétés du PEhd	22
II.8.2-Utilisation du polyéthylène haute densité recyclé mécaniquement	24

Chapitre III : Les Argiles

III.1-Généralités	27
III.2-Définition	27
III.3-Les phyllosilicates	27
III.3.1- Structure cristalline des phyllosilicates	27
III.3.2-Classification des phyllosilicates	28
III.3.3-Caractéristiques physiques des phyllosilicates	29
III.3.3.1-Capacité d'échange cationique CEC	29
III.3.3.2-Surface spécifique	29
III.3.3.3-Propriétés de gonflement	30
III.4-Exemple de phyllosilicates : la Montmorillonite	30
III.4.1-La structure multi-échelle de la bentonite	31
III.5-Modification organophile de la Montmorillonite	31
III.5.1-Echange cationique	33
III.5.2- Greffage d'organosilanes	34
III.5.3-Autres méthodes	34

Chapitre IV : Matériaux composites à base de polymère recyclé

IV.1-Introduction	36
IV.2-Composites polymère recyclé / argile (bentonite)	36
IV.2.1-Différentes voies de synthèse	37
IV.2.1.1-Intercalation par voie solvant	37
IV.2.1.2- Intercalation par polymérisation « in – situ »	38
IV.2.1.3- Intercalation par voie fondue	38
IV.2.2-Les différentes morphologies des composites polymère /argile.....	39
IV.3- Propriétés et applications des composites polymère /argile	40
IV.3.1-Les propriétés mécaniques	40
IV.3.2-Stabilité thermique et effet retardateur de flamme	41
IV.3.3-Propriétés barrière	42

Chapitre V : Etude et méthodes expérimentales

V.1-Matériel et méthodes	45
V.1.1-Bentonite	45
V.1.2-Polyéthylène haute densité recyclé	45
V.1.3-Préparation de la bentonite organomodifiée	46
V.1.4-Préparation des paillettes de PEhd	47
V.2-Procédés de formulation des composites PEhd recyclé / bentonite	47
V.2.1-Conditions de séchage	47
V.2.2-Préparation des composites	49
V.3-Techniques de caractérisation	50
V.3.1-Caractérisation de la dispersion	50
V.3.1.1-La diffraction des rayons X (DRX)	50
V.3.1.2-Microscope optique	51
V.3.2-Caractérisations thermiques	53
V.3.2.1-Le point de ramollissement	53
V.3.2.2-La température de fusion	54
V.3.2.3-Analyse thermogravimétriques (ATG)	54
V.3.2.4-Analyse thermique différentielle (ATD)	54
V.3.3-Caractérisations mécaniques	54
V.3.3.1- La microdureté	54

Chapitre VI : Résultats et discussions

VI.1-Caractérisation morphologique	58
VI.1.1-Bentonite naturelle	58
VI.1.2-Bentonite organophile (modifiée par HDTA)	59
VI.1.3-Caractérisation des composites PEhdr /bentonite	60
VI.2-Caractérisations thermiques	62
VI.2.1-Températures de fusion et températures de ramollissement	62
VI.3- Caractéristique mécanique	65
VI.3.1-Microdureté Vickers	65
VI.4-Conclusion	67
CONCLUSION GENERALE	69
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	71

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux avantages et inconvénients des différents types d’emballage	6
Tableau I.2 : Champs d’applications des matières plastiques utilisées dans les emballages...	7
Tableau I.3 : Propriétés physiques et mécaniques de quelques polymères utilisés dans l’emballage.	9
Tableau I.4 : Propriétés chimiques de quelques polymères utilisés dans l’emballage	10
Tableau III.1 : Classification des phyllosilicates en fonction de la charge	29
Tableau III.2 : Surface spécifique des particules argileuses	30
Tableau III.3 : Exemples d’alkyl ammonium utilisés	33
Tableau III.4 : Exemples d’alkyl phosphonium utilisés	34
Tableau V.1 : Tableau des échantillons de composites préparés	49
Tableau VI.1 : Températures de fusion et de ramollissement du PEhd recyclé et de composites préparés	63
Tableau VI.2 : Valeurs de la microdureté du PEhd recyclé et des composites préparés.....	65

Liste des figures

Figure I.1 : Catégories d’emballages	4
Figure I.2 : Exemples d’emballages	5
Figure I.3 : Motif de répétition du Polyéthylène	10
Figure I.4 : Structure des différents polyéthylènes	11
Figure I.5 : Synthèse du polyéthylène haute densité	12
Figure II.1 : Production mondiale de matière plastique en millions de tonnes	16
Figure II.2 : Quantité totale de déchets recyclés et valorisés en 2006-2010	18
Figure II.3 : Réactions de dépolymérisation du PET par hydrolyse et aminolyse	19
Figure II.4 : Réactions de dépolymérisation du PET par alcoololyse et glycolyse	19
Figure II.5 : La résistance à la traction du PEbd et du PEhd en fonction du taux de matériau recyclé	23
Figure II.6 : L’allongement à la rupture du PEbd et PEhd en fonction du taux de matériau recyclé	23
Figure III.1 : Structure cristallographique des phyllosilicates	28
Figure III.2 : Structure de la Montmorillonite	31
Figure III.3 : Structure multi - échelle de la Montmorillonite	32
Figure III.4 : Image schématique d’une réaction d’échange cationique	32
Figure III.5 : Schéma représentatif du processus d’échange cationique entre les cations alcalins (Na ⁺) et les ions alkyl ammonium	33
Figure IV.1 : Schéma représentant la technique d’utilisation de solvant	37
Figure IV.2 : Schéma représentant la technique de polymérisation in situ	38
Figure IV.3 : Schéma représentant la technique du mélange à l’état fondu	39
Figure IV.4 : Les différentes morphologies des composites polymères/ argile	40
Figure IV.5 : La tortuosité dans les composites à charges d’argiles	43
Figure V.1 : Structure de l’ion modificateur bromure d’hexadécyltriméthylammonium.....	45
Figure V.2 : Protocole de préparation d’une argile organophile	46
Figure V.3 : Evolution du taux résiduel d’eau dans le PEhd _r en fonction du temps de séchage	48
Figure V.4 : Reprise d’eau du PEhd _r séché 24 heures sous vide	48
Figure V.5 : Diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de composites.....	51
Figure V.6 : Microscope optique	52
Figure V.7 : Méthode bille et anneau	53

Figure V.8 : Principe de dureté Vickers	55
Figure V.9 : Vue générale du microduromètre	56
Figure VI.1 : Morphologie de la bentonite naturelle.....	58
Figure VI.2 : Morphologie de la bentonite modifiée	59
Figure VI.3 : Morphologies du PEhd recyclé et des composites préparés	61
Figure VI.4 : Concept de distribution dans les composites	62
Figure VI.5 : Observation de mauvaise distribution d'argile	62
Figure VI.6 : Variation de la température de fusion de mélanges PEhdr/bentonite préparés en fonction du % de la bentonite	64
Figure VI.7 : Variation de la température de ramollissement de mélanges PEhdr/bentonite préparés en fonction du % de la bentonite	64
Figure VI.8 : Evaluation de la microdureté de mélanges PEhdr/bentonite préparés en fonction du % de la bentonite	66

Liste des abréviations

DP	Degré de polymérisation
PE	Polyéthylène
PEhd	Polyéthylène haute densité
PEbd	Polyéthylène basse densité
PEbdl	Polyéthylène basse densité linéaire
UV	Ultraviolet
PET	Polyéthylène téréphtalate
PU	Polyuréthane
PVCr	Polychlorure de vinyle rigide
PS	Polystyrène
PSc	Polystyrène choc
ABS	Acrylonitrile-butadiène-styrène
PVCs	Polychlorure de vinyle souple
PP	Polypropylène
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
IF	Indice de fluidité
Å	Angström
T	Tétraédrique
O	Octaédrique
d	Distance inter-feuillets
CEC	Capacité d'échange cationique
CMO	Composites à matrice organique
MPa	Méga pascal
HDTA	Bromure d'hexadécyltriméthylammonium
H₂O	Eau
PEhdr	Polyéthylène haute densité recyclé
DRX	Diffraction des rayons X
T_F	Température de fusion
T_R	Température de ramollissement
T_m	Température moyenne
ppm	Partie par million

Introduction générale

Introduction générale

La production mondiale de matières plastiques connaît depuis 1960 une croissance remarquable, pour atteindre en 2010, une production de 265 millions de tonnes [1]. Cette croissance s'explique par leurs diverses caractéristiques : légers, malléables, imperméables, faciles à entretenir et d'adaptent à toute sorte de situation. Mais cette forte production, donc, forte consommation, génère aussi un gros volume de déchets qui s'accumulent dans la nature, notamment les polymères de commodité, tels que le PE (PEhd et PEbd), le PP, le PET...etc utilisés surtout dans l'emballage. Malheureusement ces polymères, en général, possèdent un inconvénient majeur qui est leur résistance à la biodégradation, provoquant ainsi des problèmes écologiques et environnementaux.

Une des solutions possibles pour diminuer ou éliminer les déchets de matières plastiques est le recyclage. Celui-ci peut être chimique ou mécanique. Le recyclage mécanique consiste à réutiliser les déchets pour la fabrication d'un matériau fini ou semi- fini.

Une autre solution est le traitement, ou le recyclage chimique qui consiste à décomposer les chaînes macromoléculaires de façon à pouvoir récupérer des monomères, utilisables dans la synthèse de nouveaux polymères. [2]

Dans le présent travail, nous avons opté pour le recyclage mécanique afin d'obtenir et d'étudier, des matériaux composites à base de déchets en polyéthylène haute densité qui proviennent de bouchons blancs de bouteilles d'eau minérale.

Cependant, les propriétés des produits recyclés sont généralement différentes de celles des polymères de départ, dans le sens où ils peuvent contenir des additifs et subir des dégradation, lors de leur transformation ,qui donnent lieu à des changements structurels et morphologiques, pendant le processus de recyclage, ce qui a, en conséquence, une incidence sur les propriétés des matériaux.[2]

Pour pallier aux problèmes de dégradation, nous avons choisi faire incorporer au polymère recyclé une charge minérale qui est l'argile pour obtenir un composite, afin d'améliorer les propriétés thermique et mécanique du polymère recyclé, ce qui sera vérifié par la suite.

La difficulté principale pour réaliser ces composites vient du fait qu'à l'état naturel les feuillets d'argile sont groupés, formant des particules très fines, dont la taille peut varier de plusieurs centaines de nanomètres à quelques microns. Il faut alors parvenir à les séparer et les distribuer au sein du polymère recyclé. Pour cela, on doit passer, tout d'abord, par la modification des feuillets d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères. En effet, les argiles sont généralement des matériaux hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères. Cette étape préalable a pour but de remplacer les cations compensateurs situés entre les feuillets par des cations organiques. [3]

Notre travail, consiste donc à étudier des composites à base de polyéthylène haute densité recyclé et d'une argile (bentonite) naturelle et modifiée.

Dans la première partie du travail, nous collectons des bouchons usagés et les transformons par découpage en des paillettes de PEhd recyclé.

La deuxième partie consiste à modifier l'argile avec un agent modifiant : le bromure d'hexadécyltriméthylammonium. Après traitement, les deux argiles naturelle et modifiée sont analysées par microscopie optique.

Enfin, des composites à base de polyéthylène haute densité recyclé et de l'argile modifiée avec des proportions de 1, 5 et 10% en masse d'argile, ainsi que des composites polyéthylène haute densité recyclé / argile naturelle dans les mêmes proportions sont préparés.

La morphologie, les propriétés mécaniques (microdureté) et les propriétés thermiques (températures de fusion et de ramollissement) des échantillons des différents composites PEhd recyclé/bentonite naturelle et modifiée sont étudiées.

Nous présentons ce travail en six chapitres. Le premier chapitre consiste à faire un rappel de quelques généralités sur les emballages, sur les polymères utilisés dans l'industrie des emballages, et sur le polymère étudié dans notre travail : le PEhd. Le deuxième chapitre résume une recherche bibliographique sur le recyclage des polymères en général et du PE en particulier, sur les différentes méthodes de recyclage et sur les applications de PEhd recyclé mécaniquement.

Le troisième chapitre est consacré à présenter les argiles et plus particulièrement les montmorillonites en montrant leurs propriétés, leurs structures et leurs différentes méthodes de modification organophile. Quant au quatrième, il s'intéresse aux méthodes de synthèse des composites polymère / argile et leurs morphologies, ainsi qu'à leurs propriétés.

Le cinquième chapitre décrit les différents matériaux et méthodes utilisés dans le but de préparer la bentonite modifiée et les composites formulés.

Il présente également les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser ces matériaux.

Dans le dernier chapitre, nous exposons les principaux résultats expérimentaux obtenus et en tirons les principales observations et conclusions quant aux améliorations apportées aux propriétés du PEhd recyclé par ajout d'argile, à l'opportunité d'une modification préalable et aux réutilisations possibles des composites préparés.

Chapitre I :
Les emballages et polymères utilisés
dans l'emballage

I.1-Les emballages :

I.1.1-Définitions :

L'emballage est défini comme tout objet constitué de matériaux de toute nature, destiné à contenir et à protéger des marchandises données allant des matières premières aux produits finis, à permettre leur manutention et leur acheminement du producteur au consommateur ou à l'utilisateur, et à assurer leur présentation.

D'une façon plus globale, l'emballage d'un produit peut se définir comme : « dans le produit, tout ce qui n'est pas le produit lui-même ». [4]

I.1.2-Catégories : [4]

Selon les principaux rôles qu'il devra jouer, un emballage peut être qualifié des termes suivants (figure I.1) :

- emballage de vente ou emballage primaire
- emballage de groupage ou emballage secondaire
- emballage de transport ou emballage tertiaire

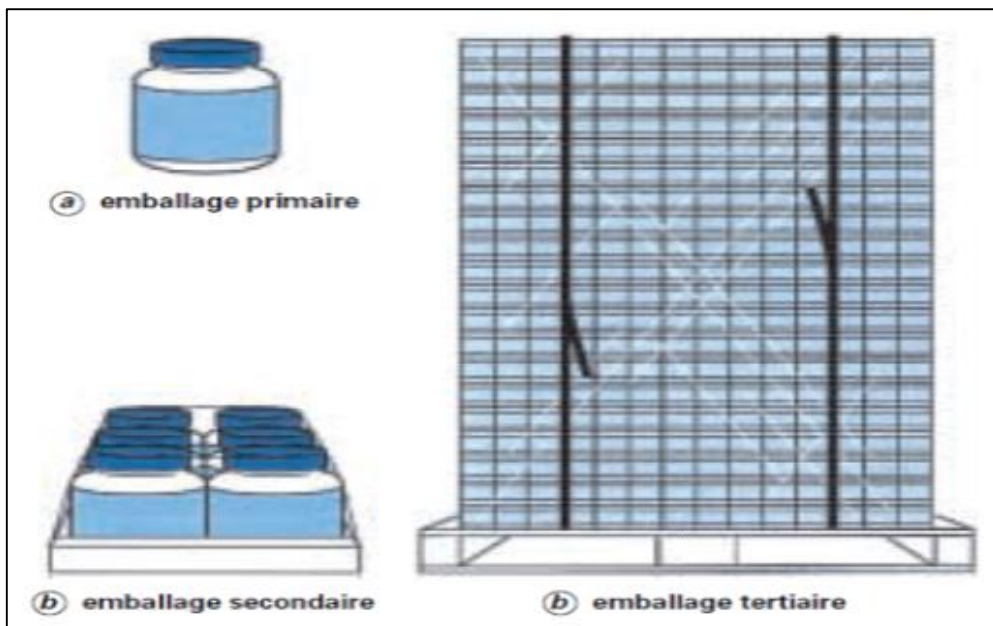


Figure I.1 : Catégories d'emballages. [4]

- L'emballage de vente ou emballage primaire : (figure I.1 a) est l'emballage conçu de manière à constituer au point de vente une unité de vente pour l'utilisateur final ou le consommateur.

- **L'emballage de groupage ou emballage secondaire** : (figure I.1 b) est l'emballage conçu de manière à constituer au point de vente un groupe d'un certain nombre d'unités de vente, qu'il soit vendu tel quel à l'utilisateur final ou au consommateur, ou qu'il serve seulement à garnir les présentoirs au point de vente. Il peut être enlevé du produit sans en modifier les caractéristiques.
- **L'emballage de transport ou emballage tertiaire** : (figure I.1 c) est l'emballage conçu de manière à faciliter la manutention et le transport d'un certain nombre d'unités de vente ou d'emballages de groupage en vue d'éviter leur manipulation physique et les dommages liés au transport. L'emballage de transport constitue une unité de distribution.

I.1.3-Matériaux :

Les principaux matériaux utilisés pour la fabrication d'emballages sont, par ordre décroissant selon l'utilisation (figure.I.2) : [5,6]

- Le papier, et le carton (boîtes de céréales, fromage, levure).
- Le plastique (jus, eau minérale, beurre).
- Le verre (boissons gazeuses, huile d'olive)
- Le métal (boîtes de conserves, canettes métalliques).



Figure I.2 : Exemples d'emballages. [4]

Chaque type de ces matériaux présente des caractéristiques qui lui sont propres et qui justifient son utilisation pour une ou plusieurs catégories d'aliments. [7] Ainsi, le tableau ci-dessous donne une idée sur les avantages et inconvénients de chaque emballage.

Matériau d'emballage	Avantages	Inconvénients
Papier – carton	<ul style="list-style-type: none"> -Légers, souples et biodégradables -A caractère recyclable - Faible coût 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensibilité à l'humidité (donc utilisables pour produits peu humides ou à durée de vie courte) - Résistance mécanique limitée - Opacité
Tous plastiques	<ul style="list-style-type: none"> -Large gamme de formes et de propriétés possibles -Soudure facile -Légers et imprimables -Faible coût -Stockables dans un volume réduit -A caractère recyclable 	<ul style="list-style-type: none"> - Inertie limitée : migration possible d'éléments nocifs - Résistance à la chaleur limitée - Non biodégradables et perméables à l'eau et aux gaz parfois
Verre	<ul style="list-style-type: none"> - Inertie élevée : sécurité du consommateur -Très bonnes propriétés barrières -Bonne résistance thermique -Impression possible -Réutilisation et recyclage possible 	<ul style="list-style-type: none"> - Poids très supérieur aux autres matériaux - Fragile, cassable - Encombrant au stockage et au transport - Coût parfois élevé
Métal	<ul style="list-style-type: none"> - Bonnes propriétés barrières - Très bonne résistance mécanique et à la chaleur - Recyclable 	<ul style="list-style-type: none"> - Corrosion possible - Sensible aux chocs au niveau des fermetures - Réutilisation limitée - Opacité

Tableau I.1 : Principaux avantages et inconvénients des différents types d'emballage [8]

I.1.4-Emballages plastiques :

Le plastique est devenu un élément incontournable des emballages, ces derniers sont les premiers débouchés de la matière plastique. Il est très répandu et s'impose sur le marché et dans tous les domaines grâce à ses propriétés avantageuses telles que sa légèreté, solidité et peut parfois passer au four à micro-ondes. [9]

I.1.5-Polymères essentiels utilisés dans l'emballage :

Actuellement, tous les plastiques inventés au XXème siècle ont remplacé petit à petit les matériaux traditionnels comme le bois ou le métal. Les matières thermoplastiques sont devenues irremplaçables et omniprésentes dans les objets de notre vie quotidienne elles représentent plus de 95 % de l'utilisation des plastiques dans l'emballage [10] et ce, grâce à toutes leurs qualités. [5,11]

Le tableau I.3 résume les principales matières plastiques utilisées et leurs champs d'applications


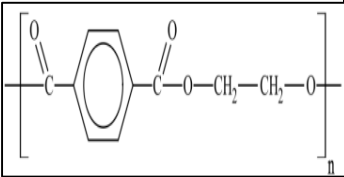

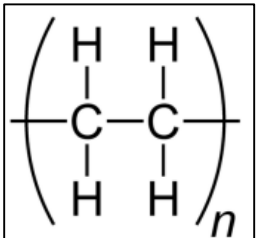

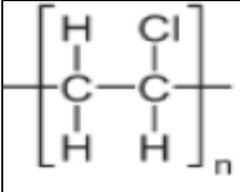
Nomenclature	Formule	Champs d'applications
 <p>PETE</p> <p>Polyéthylène téréphtalate</p>	 <p>$(C_{10}H_8O_4)_n$</p>	<p>Plastique très employé notamment dans les bouteilles d'eau, boissons gazeuses, l'huile de cuisine, etc. On le retrouve également dans certaines barquettes alimentaires voire dans certains sacs en plastique de cuisson car il résiste à des températures plus élevées.</p> <p>En film, il est surtout utilisé pour ses propriétés de scellage à n'importe quel autre matériau d'emballage, et comme film moulant. C'est actuellement le plastique le plus recyclé.</p>
 <p>HDPE</p> <p>Polyéthylène haute densité</p>	 <p>$(C_2H_4)_n$</p>	<p>Souvent utilisé pour les bouteilles de lait, détergents, jus de fruits, contenants pour congélation, chaudières, barils et bouchons.</p> <p>Il représente 50 % du marché des bouteilles en plastique.</p> <p>En film, il est souvent utilisé pour des doublures pour baril et boîtes en industrie alimentaire. Coût bas et bonne barrière à l'oxygène.</p>
 <p>V</p> <p>Polychlorure de vinyle</p>	 <p>$(C_2H_3Cl)_n$</p>	<p>C'est le 2ème plastique le plus utilisé dans le monde (20 % de l'ensemble des plastiques) après les polyéthylènes (32 %), mais il est très peu utilisé comme emballage alimentaire. Cependant, il est utilisé pour des bouteilles et pots de miel, de confiture et de mayonnaise avec une excellente transparence.</p>

Tableau I.2 : Champs d'applications des matières plastiques utilisées dans les emballages. [5,11]


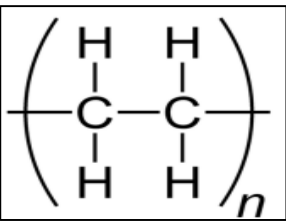

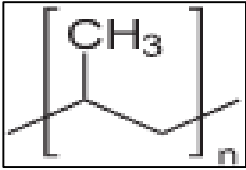

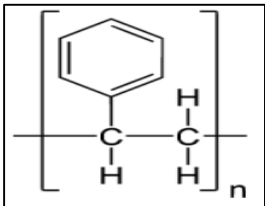

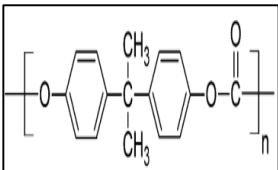
 <p>LDPE</p> <p>Polyéthylène basse densité</p>	 <p>$(C_2H_4)_n$</p>	<p>Généralement utilisé pour certains sacs ou emballages plastiques (bouteilles comprimables, bouchons ou capsules, les aliments congelés mais également dans les tasses qui sont destinées à accueillir des aliments chauds.</p> <p>En film, il est utilisé pour stabiliser les caisses ou palettes (étirables, ou thermorétractables). Coût bas et barrière moyenne à l'oxygène.</p> <p>(étirables, ou thermorétractables). Coût bas et barrière moyenne à l'oxygène.</p>
 <p>PP</p> <p>Polypropylène</p>	 <p>$(C_3H_6)_n$</p>	<p>Utilisé pour certaines tasses pour enfants, gourdes souples réutilisables pour sportifs, récipients alimentaires réutilisables, pots de yaourt, de lait et de margarine.</p> <p>Il est surtout le plus utilisé pour le remplissage à chaud et les couvercles. Coût bas et barrière à l'humidité.</p>
 <p>PS</p> <p>Polystyrène</p>	 <p>$(C_8H_8)_n$</p>	<p>Utilisé principalement pour les gobelets et contenants thermoformés ou par injection. En alimentaire, surtout présent dans les barquettes et contenants en styromousse pour les produits frais et emballage de protection.</p> <p>Le PS expansé est surtout utilisé comme support pour rouleau d'étiquettes. Ne jamais chauffer les aliments dans des récipients en polystyrène (peut représenter des risques pour la santé).</p>
 <p>OTHER</p> <p>Polycarbonate (par exemple)</p>	 <p>$(C_{16}H_{18}O_3)_n$</p>	<p>Le symbole 7 regroupe l'ensemble des plastiques qui n'entrent pas dans les catégories précédentes et notamment le polycarbonate.</p> <p>Il est utilisé pour les biberons et certaines tasses pour bébé en polycarbonate translucide et rigide, tout comme les bonbonnes d'eau de 20 litres et certaines de 3,5 litres.</p>

Tableau I.2 : Champs d'applications des matières plastiques utilisées dans les emballages (suite).

I.1.6-Principales caractéristiques des polymères utilisés :

La plupart des polymères utilisés sont sensibles aux rayons ultraviolets (phénomène de vieillissement), ce qui constitue un défaut pour la conservation de l'emballage à l'extérieur, mais aussi un avantage puisque les UV de la lumière solaire favorisent la dégradation des rejets. Les principales propriétés des polymères sont résumées par les tableaux I.3 et I.4. [10]

polymère	-Rigide(R) -Souple(S) -Semi-rigide (SR)	Masse volumique (kg /dm ³)	Résistance à la traction (daN/mm ²)	Module d'élasticité (daN/mm ²)	Tenue aux chocs	Allongement (%)	Absorption d'eau (%)
PEbd	S	0,92	0,5 à 1,6	6 à 40	excellente	90 à 800	0,01
PEhd	SR-R	0,95	2 à 4	40 à 180	excellente	20 à 130	0,01
PP	SR-R	0,90	3 à 5,5	200 à 600	moyenne	100 à 600	0,01
PVCr	R	1.40	4 à 6	200 à 350	faible ou nulle	2 à 80	0.1 à 0.4
PS	R	1.05	3.5 à6	270 à 320	faible ou nulle	1 à 2	0.04
PSc	R	1.05 à1.10	2.5 à 4	210 à 315	faible ou nulle	2 à 50	0.1 à 0.3
PET	R	1.35	6 à 8	240 à 340	moyenne	50 à 300	0.1
ABS	R	1.10	2 à 6	160 à 280	moyenne	5 à 100	0.1 à 0.8

.Tableau I.3 : Propriétés physiques et mécaniques de quelques polymères utilisés dans l'emballage. [10]

Polymères	Tenue aux acides	Tenue aux bases	Tenue aux solvants	Utilisation en alimentaire
PEbd	Excellente	Excellente	moyenne	excellente
PEbd	Moyenne	Excellente	excellente	excellente
PP	Excellente	Excellente	excellente	excellente
PVCr	Excellente	Excellente	excellente	excellente
PVCs	Moyenne	Excellente	moyenne	faible ou nulle
PS	Moyenne	Excellente	faible ou nulle	excellente
PSc	Excellente	Excellente	faible ou nulle	excellente
ABS	Moyenne	Excellente	faible ou nulle	excellente
PET	Moyenne	faible ou nulle	excellente	excellente

Tableau I.4 : Propriétés chimiques de quelques polymères utilisés dans l'emballage. [10]

1.2-Généralités sur le polyéthylène : [12]

Le polyéthylène ou polyéthène (PE) est l'un des polymères les plus simples et les moins chers de par sa structure et son mode d'obtention. C'est un plastique inerte. Il appartient à la famille des polyoléfines. Son nom vient du fait qu'il est obtenu par polymérisation des monomères d'éthylène ($CH_2=CH_2$).

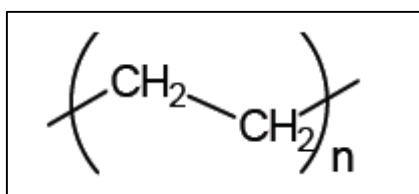
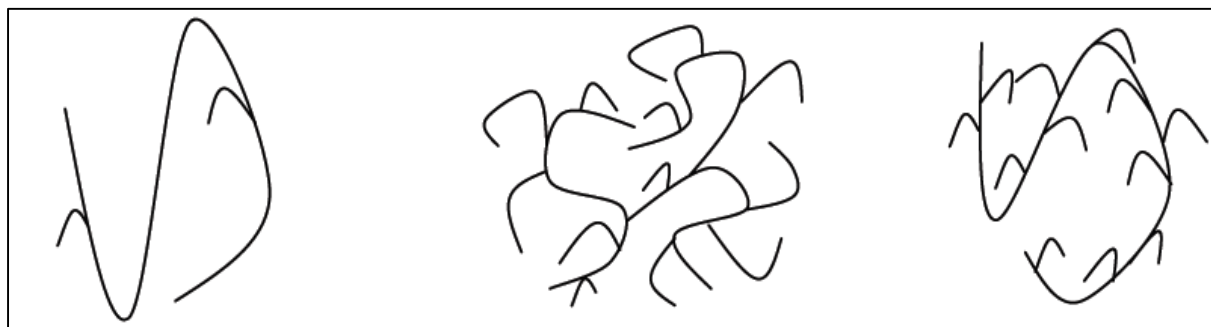


Figure I.3 : Motif de répétition du Polyéthylène. [12]

Le polyéthylène existe sous trois formes possibles, suivant les voies de synthèse utilisées :

- ✓ Le PEhd, polyéthylène haute densité (Figure I.3.a).
- ✓ Le PEbd, polyéthylène basse densité (Figure I.3.b).
- ✓ Le PEbdl, polyéthylène basse densité linéaire (Figure I.3.c)



PEhd (a)

PEbd (b)

PEbdl (c)

Figure I.4 : Structure des différents polyéthylènes. [12]

I.2.1-polyéthylène haute densité : [13]

Polyéthylène haute densité est un polymère thermoplastique semi-cristallin, incolore et inodore faisant partie de la famille des polyoléfinés de grande consommation, le polyéthylène haute densité est souvent utilisé pour les bouteilles de lait, détergents, jus de fruits, contenants pour congélation, chaudières, barils et bouchons. Il représente 50 % du marché des bouteilles en plastique.

En film, il est souvent utilisé pour des doublures pour baril et boîtes en industrie alimentaire.

Il est caractérisé par un bas coût et constitue une bonne barrière à l'oxygène.

Cependant, une mauvaise utilisation du PEhd peut laisser migrer des contaminants dans une proportion non négligeable. Ces contaminants entre autres, sont souvent des molécules de dégradation du PEhd. En effet, le vieillissement naturel de ce dernier fait qu'il se dégrade au fil des ans.

I.2.2-Synthèse du polyéthylène haute densité :

Le polyéthylène haute densité est obtenu par des procédés de polymérisation en chaîne de l'éthylène à basse pression, seul ou avec des comonomères en présence de catalyseurs, le plus souvent de type Ziegler-Natta. [13]

-Catalyseurs Ziegler-Natta :

Les catalyseurs de Ziegler-Natta sont des complexes métalliques, obtenus par réduction de liaisons incluant des métaux de transition (Ti, Zr, et Ni) par des liaisons organométalliques, dans des systèmes dits cocatalyseurs.

Par ailleurs, les catalyseurs Ziegler-Natta permettent des polymérisations stéréospécifiques des oléfines. [13]

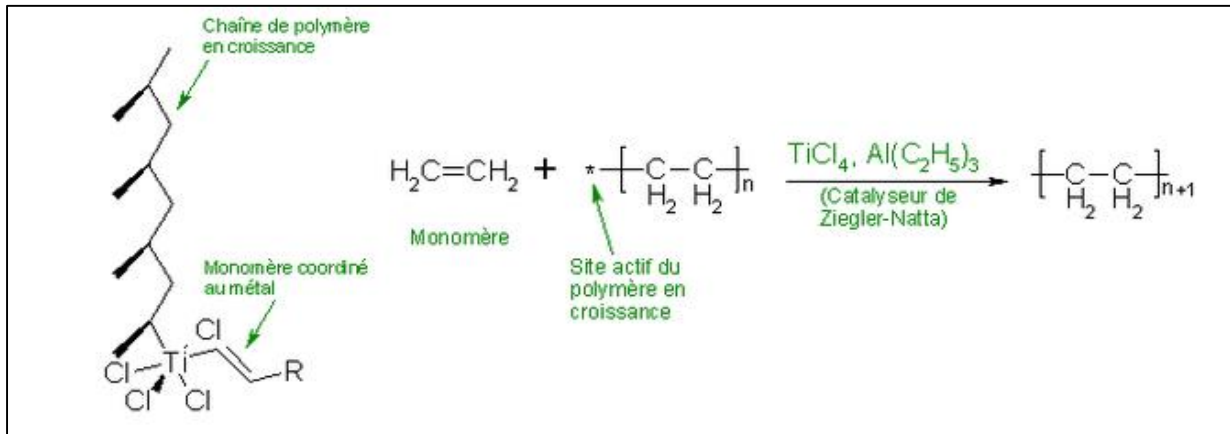
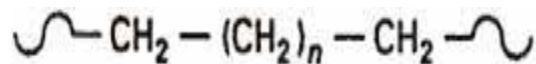


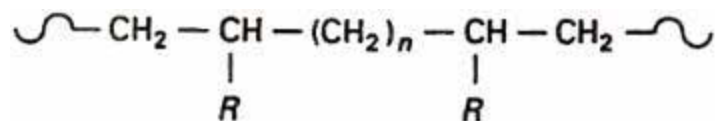
Figure I.5 : Synthèse du polyéthylène haute densité. [14]

-Structure chimique : [13]

- La polymérisation de l'éthylène seul, selon un procédé à basse pression, conduit au polyéthylène homopolymère :



- La polymérisation de l'éthylène en présence d'une oléfine comonomère (propylène, butène-1, hexène-1, octène-1) produit un copolymère :



Les branchements- *R* étant - (CH₂)_{*n*}- CH₃ avec *n* = 0, 1, 3, 5 selon que le comonomère utilisé est du propylène, du butène, de l'hexène ou de l'octène.

I.2.3-Propriétés du polyéthylène haute densité : [13]

-Propriétés physiques :

- ❖ La masse volumique du PEhd est de 962 kg.m⁻³. Elle peut varier légèrement avec le taux de cristallinité.
- ❖ Matière semi-opaque et brillante à l'aspect lisse et glissant, au toucher tiède et à la sonorité mat.

- ❖ Le polyéthylène haute densité a une perméabilité relativement importante aux gaz tels que le dioxyde de carbone et l'oxygène, aux arômes et à certains liquides ; par contre, par son caractère hydrophobe, il a peu tendance à fixer l'eau et sa perméabilité à la vapeur d'eau est faible
- ❖ Le polyéthylène haute densité a une température de fusion comprise entre 125 et 135°C, ce qui permet le remplissage à chaud des corps creux.

-Propriétés mécaniques :

- ❖ Le polyéthylène haute densité est dur et rigide.
- ❖ Le polyéthylène haute densité possède une excellente résistance aux chocs même à basse température.

Ces propriétés sont directement liées à la structure des chaînes, à savoir, à leurs longueurs, à la répartition moléculaire, au nombre de ramifications, à leur nature, leurs longueurs et leurs répartitions.

-Propriétés chimiques :

- ❖ Le polyéthylène haute densité est un matériau hydrophobe.
- ❖ Le polyéthylène haute densité, par sa nature paraffinique non polaire, résiste bien aux acides forts non oxydants et aux bases fortes.
- ❖ Le polyéthylène haute densité est sensible au rayonnement solaire, plus particulièrement dans le domaine ultraviolet (UV), ce qui peut accélérer sa dégradation. Celle-ci se manifeste par une altération de ses propriétés mécaniques.
- ❖ Le polyéthylène haute densité non traité est très sensible à l'oxydation. D'où la nécessité, de lui adjoindre des antioxydants et d'éviter d'utiliser tout catalyseur d'oxydation.
- ❖ Les halogènes et les acides minéraux oxydants concentrés (acides nitrique et perchlorique, oléums...) peuvent attaquer le polyéthylène haute densité et modifier de ce fait sa morphologie.

A toutes ces propriétés, s'ajoute le caractère isolant électrique du polyéthylène haute densité dû au non polarité de ce dernier, ce qui élargit un peu plus son domaine d'applications.

Chapitre II :

Recyclage des polymères

II.1-Introduction :

Les matières plastiques ont un effet sur l'environnement durant toutes les étapes de leur vie, comme matière première de mise en œuvre, comme produit manufacturé, comme produit recyclé ou remanufacturé et majoritairement comme déchets [15]. Certaines mesures réglementaires sont actuellement prises pour encourager et d'autres pour imposer 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 non polluantes de recyclage de ces matériaux polymères. Dans ce chapitre, un résumé des enjeux concernant le recyclage et la valorisation des déchets est proposé, ainsi que les solutions préconisées pour leur réalisation pratique. [16]

II.2-Quelques données statistiques :

De l'équipement sportif aux pare-chocs automobiles en passant par l'emballage, l'agriculture, l'électroménager, la construction, les objets de loisirs, le plastique est partout. Le plastique a pratiquement gagné toutes les batailles et s'apprête à en gagner de nouvelles [15]. A la fin du XXème siècle il a connu un développement foudroyant, sans comparaison avec celui des autres matériaux.

La production mondiale des matières plastiques n'a cessé de croître (Figure II. 1). De 2009 à 2010, cette production s'est accrue de 15 millions de tonnes (6 %) pour atteindre 265 millions de tonnes, confirmant ainsi la tendance à long terme de la croissance de la production de matières plastiques de presque 5 % par an, observée au cours de ces 20 dernières années.

En 2010, l'Europe représentait 57 millions de tonnes (21,5 %) de la production mondiale et la Chine a dépassé l'Europe pour devenir la plus grosse région de production avec 23,5 %. [17]

Mais leur seul problème, c'est leur image qui est liée à leur élimination. Car, léger, le plastique s'envole au premier coup de vent, jonche les fonds marins tuant la faune et la flore marine et les bords des routes. A titre d'illustration, 100 millions de tonnes de plastique permettraient d'emballer la terre dans un film de 1 μm d'épaisseur ; un sac plastique, un gobelet ou une assiette a une durée de vie de plusieurs centaines d'années. [16]

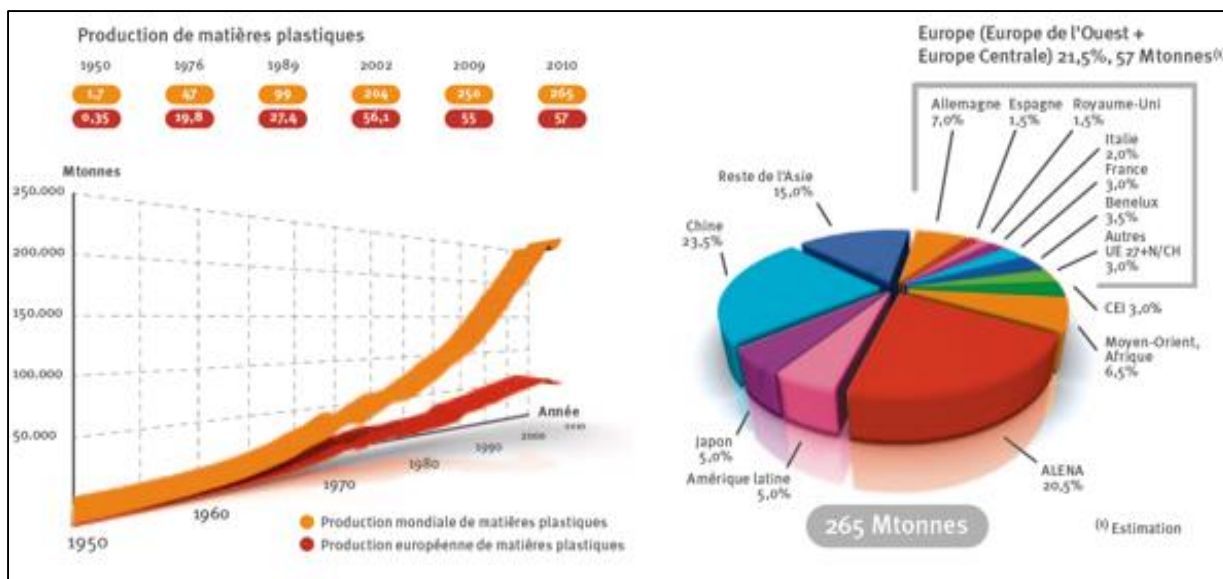


Figure II.1 : Production mondiale de matières plastique en millions de tonnes. [17]

Quand il n'est pas récupéré, le plastique est un désastre. Quand il l'est, le plastique est, dans la très grande majorité des cas, mis en décharge ou brûlé. La mise en décharge engendrant l'accumulation et la saturation rapide des sites dédiés à ce mode de gestion, et l'incinération rendue plus difficile car très toxique. [16]

II.3-Sources des déchets plastiques : [18]

Il existe deux principales sources de déchets plastiques :

- Les déchets issus de sous-produits industriels qui sont souvent des résidus de leur mise en œuvre. Leur composition est connue du fabricant donc facile à collecter car les stocks sont homogènes, non pollués et facilement identifiables. Ces déchets peuvent être directement recyclés par le producteur.
- Les déchets de post consommation. Ils sont principalement collectés dans les ordures ménagères et industrielles non plasturgistes. 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. Ce problème trouvera certainement sa solution dans les nouvelles techniques d'identification des déchets par soit les symboles frappés sur produits ou par code barre collés ou imprimés sur produits rendant leur tri plus facile.

II.4-Intérêt de la récupération des déchets plastiques :

L'intérêt croissant porté à la récupération et à la valorisation des déchets plastiques est lié à leurs grandes quantités, à l'augmentation des coûts d'énergie et des matières premières, et à la législation de plus en plus sévère régissant la protection de la nature et de l'environnement, en un mot à la notion de développement durable. [19]

Les plastiques jetés dans la nature ne sont pas biodégradables et peuvent présenter divers dangers pour l'environnement. Donc il est nécessaire de récupérer les déchets plastiques pour les recycler afin de protéger l'environnement.

❖ Intérêt économique :

La récupération et le traitement des déchets plastiques peuvent porter beaucoup d'intérêt sur le plan économiques, car cela permet : [19]

- ✓ De préserver les ressources des matières premières (pétrole).
- ✓ De créer des entreprises de traitement et de recyclage.
- ✓ De générer de l'emploi, si les usines de recyclage viennent à se multiplier en créant un nouveau secteur économique : transports, tris optique magnétique, manuel, stockages, conditionnements. Aussi, la matière obtenue a un coût moins élevé que la matière première
- ✓ La récupération d'énergie par l'incinération des déchets.

❖ Intérêt écologique :

Le besoin de protéger l'environnement a connu un grand intérêt ces dernières années, la limitation de la dissémination des plastiques dans la nature fait partie des problèmes à résoudre. En effet les polymères tels que les polyoléfines résistent bien à la biodégradation du fait de leur structure. Ils s'accumulent en tant que déchets lorsqu'ils sont abandonnés dans la nature et causent beaucoup de problèmes sur l'environnement et sur les organismes vivants (humains et animaux). [19]

II.5-Définition du recyclage :

Le recyclage est un procédé de traitement des déchets et de réintroduction des matériaux qui en sont issus dans le cycle de production d'autres produits équivalents ou différents. Le recyclage permet de réduire les volumes de déchets, et donc leur pollution, et de préserver les ressources naturelles en réutilisant des matières premières déjà extraites. [20]

II.6-Le recyclage des matières plastiques :

Bien que certains matériaux que nous utilisons depuis des centaines d'années soient recyclés, les plastiques n'ont été commercialisés en grandes quantités que depuis la deuxième guerre mondiale, c'est la principale raison pour laquelle la technologie du recyclage des plastiques n'en est qu'aux premiers stades de son développement. Bien entendu, l'intérêt porté au recyclage des matériaux plastiques peut être lié à la diminution des ressources mondiales en matières premières et l'augmentation de leur prix liés à la flambée des prix du pétrole d'une part et d'autre part et à la législation concernant la protection de l'environnement. [18]

Grâce aux progrès continus des options de gestion de la fin de vie des plastiques et à une sensibilisation des consommateurs de plus en plus grande, la quantité de plastiques qui finit en décharge est en baisse constante et ce en dépit d'une augmentation de 2,5 % des déchets plastiques de post-consommation en 2010. D'après la Figure II.2 La quantité recyclée a augmenté grâce à une plus grande implication des citoyens, aux initiatives de collecte des emballages et aux entreprises de recyclage.[17]

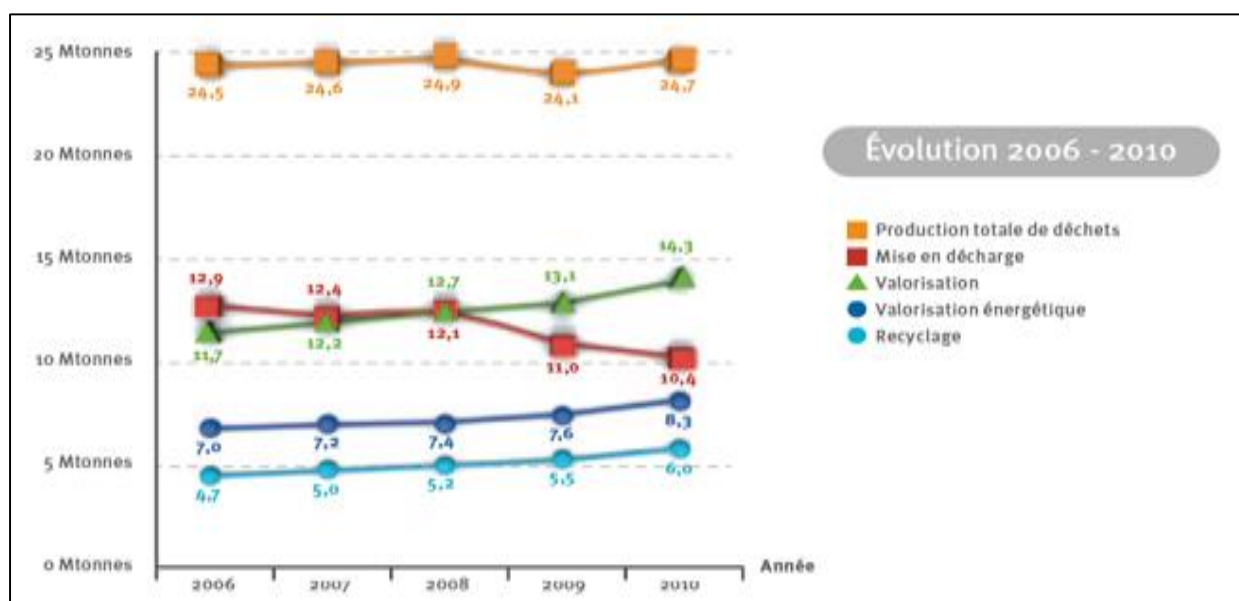


Figure II.2 : Quantité totale de déchets recyclés et valorisés en 2006-2010. [17]

II.7-Les différentes méthodes de recyclage :

Les méthodes de recyclage ou valorisation des déchets plastique peuvent être divisées en deux catégories :

II.7.1- Le recyclage chimique :

Le recyclage chimique se réfère à la décomposition de la structure macromoléculaire en monomères d'origines, oligomères ou combustible, réutilisables dans les raffineries, la pétrochimie et la chimie. [21]

➤ **La dépolymérisation :**

Les polymères sont divisés en deux groupes ; les polymères de polycondensation et les polymères de polyaddition. Les premiers incluent les polyesters tels que le PET, les polyamides, qui peuvent se dépolymériser en diamines, diacides et des diols initiaux, généralement par des réactions d'alcoolyse, de glycolyse et d'hydrolyse. Par contre, les polymères de polyaddition tel que les polyoléfines, qui généralement forment de 60 à 70% des déchets plastiques municipaux ne peuvent pas être facilement dépolymérisables en leurs monomères originaux. [22]

L'exemple de polymères dépolymérisables par hydrolyse est le PET et les polyuréthanes (PU). Les polyols produits par cette hydrolyse peuvent être utilisés comme des hydrocarbures effectifs et les produits intermédiaires peuvent être utilisés pour produire de nouveaux polymères. [23]

Les schémas II.3 et II.4 décrivent les différentes réactions de dépolymérisation du PET par hydrolyse, aminolyse, alcoolyse et glycolyse.

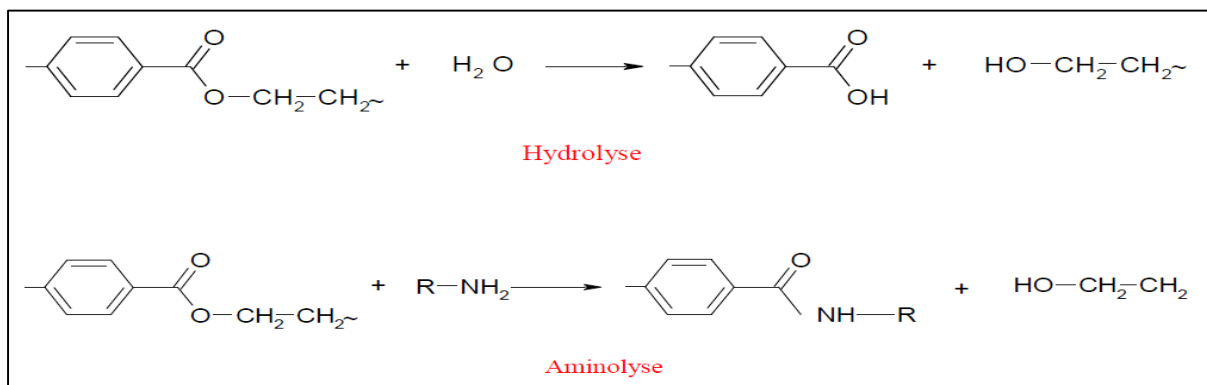


Figure II.3 : Réactions de dépolymérisation du PET par hydrolyse et aminolyse. [23]

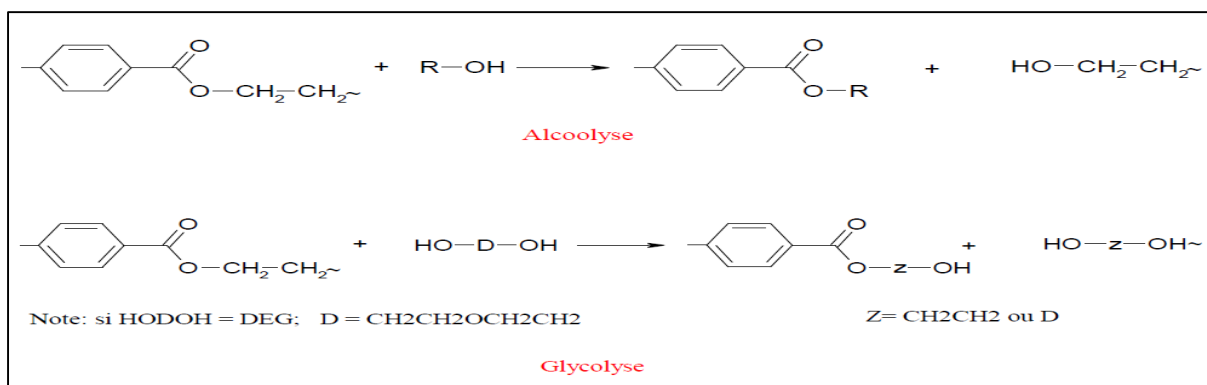


Figure II.4 : Réactions de dépolymérisation du PET par alcoolyse et glycolyse. [23]

➤ **La pyrolyse :**

C'est une décomposition des macromolécules en atmosphère inerte par chauffage. [22]

Les déchets plastiques sont convertis en un gaz, qui convient à une utilisation soit pour les moteurs à gaz, avec une génération d'électricité, soit dans les chaudières sans avoir besoin de traiter le flux gazeux. Les gaz obtenus ont un pouvoir calorifique de 22-30 MJ/m³ [24]. Dans le cas des polyoléfines, la dégradation thermique se déroule par un mécanisme de scission de chaînes qui génère un mélange hétérogène de n-paraffines, α -oléfines et α , ω -diènes, sur une large gamme de poids moléculaire. [25] Les produits obtenus dépendent du type de plastique, du temps de séjour, de la température et du type de réacteur utilisé. [26]

II.7.2-Le recyclage mécanique :

Le recyclage mécanique est un processus de récupération des déchets plastiques pour une réutilisation dans la fabrication de nouveaux produits plastiques.

Le recyclage mécanique des déchets plastiques implique un certain nombre de traitements et des étapes de préparation. Généralement la première étape consiste à réduire la taille de ces plastiques (pastilles, poudre ou flocons), ceci est généralement accompli par un broyage et un déchiquetage. [22]

Tout d'abord, deux étapes principales sont à considérer : la collecte et le tri. [27]

➤ **La collecte :** [27]

La collecte des déchets est une étape obligatoire quel que soit le type de traitement envisagé derrière. Celle-ci peut être sélective ou globale mais présente dans toutes les filières.

-La collecte globale : C'est une opération effectuée par le service public consistant à enlever les déchets présentés dans des récipients prévus à cet effet pour les acheminer vers un lieu d'élimination. C'est une collecte multi-matériaux où la phase organique des ordures ménagères est mélangée avec les autres déchets des ménages (emballages, etc.).

-La collecte sélective : la collecte sélective consiste à séparer et à trier les déchets et à les répartir sur divers récipients pouvant être des conteneurs, des poubelles ou des sacs.

➤ **Le tri :** [27]

Cette opération vise à séparer la fraction plastique des autres fractions à savoir : le papier, les textiles, les métaux et les verres et de séparer ensuite les différents types de matières plastiques. Le tri s'effectue par plusieurs méthodes :

-Le tri manuel : En centre de tri, la séparation des différentes matières plastiques se fait manuellement par des opérateurs selon des catégories.

-Séparation par flottation : La technique de séparation par voie humide est basée sur le principe de flottation ou sédimentation.

-Séparation par fluide supercritique : C'est une technique mettant en œuvre des fluides dans des conditions de température et de pression supercritiques tels que le CO₂ supercritique ou l'éthylène glycol à 194C°.

-Tri magnétique : Fait intervenir les capacités d'aimantation des particules, elle concerne la séparation plastiques /métaux.

-Tri électrostatique : C'est une technique basée sur le phénomène répulsion/attraction des particules entre elles.

-Tri par détection infra rouge : La technique d'infrarouge est appliquée pour le tri des bouteilles plastiques, elle permet l'identification rapide du PE, PP, PVC, PS et PET.

-Tri par détection à rayon X : Technique bien établie pour la séparation du PVC, elle est appliquée uniquement pour la séparation du PVC du PET.

➤ **Broyage** :

Il consiste à couper ou déchiqueter les déchets plastiques en paillettes, on pourra ensuite séparer les différentes matières plastiques. [27]

➤ **Lavage** : [27]

Le lavage s'effectue en plusieurs étapes, son but étant d'éliminer un maximum d'impuretés comme les adhésifs, le papier...etc. afin d'obtenir un produit exempt de toute contamination. Le lavage peut se faire par l'eau, par la soude, par détergent ou encore par solvant.

-Lavage par l'eau et détergent : Se fait pour tous les plastiques, films, bouteilles...etc. Il permet d'éliminer certaines impuretés comme la poussière.

-Lavage avec une eau basique : il s'effectue pour les bouteilles en PET, l'eau est légèrement basique (80C°, 2% de NaOH). Il est suivi d'un lavage à froid permettant d'éliminer les traces de NaOH présentes dans le polymère et susceptibles de catalyser le processus de dégradation hydrolytique du PET.

-Lavage par solvant : il permet d'éliminer toute trace d'adhésif ou d'impuretés organiques.

➤ **Séchage et conditionnement :**

Le séchage se fait sur une sole perforée (tamis à barreaux, surfaces spéciale) ou ils sont traversés par l'air chaud, les paillettes ainsi réchauffées sont fluidisées et avancent par l'effet des vibrations. Elles sont ensuite conditionnées dans des conteneurs pour être acheminées vers les usines de recyclage. [27]

➤ **Extrusion – granulation :**

Pour certains plastiques, et en fonction des applications de recyclage, les paillettes de plastiques sont fondues et passent à travers une filière donnant des joncs de plastiques qui sont ensuite coupés et refroidis dans l'eau pour former des granulés, semblables à des résines de plastique vierge. [28]

II.8-Cas du recyclage du polyéthylène :

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour étudier les possibilités de recyclage des déchets du polyéthylène. Que ce soit par une valorisation matière (recyclage mécanique) ou bien par un recyclage chimique pour récupérer la matière première, par plusieurs procédés tels que le craquage thermique [29], le craquage thermo-catalytique [30,31], la pyrolyse à lit fluidisé [32]...etc.

II.8.1.-Effet du recyclage mécanique sur les propriétés du PE :

Parmi les méthodes d'étude de l'effet de recyclage mécanique du PE, on peut citer l'ajout du matériau vierge au PE recyclé [33], ou bien provoquer un vieillissement accéléré du PE vierge soit par photo ou thermo-oxydation, puis le réintroduire dans une extrudeuse [34,35],

Effet sur les propriétés mécaniques :

Deux paramètres essentiels sont étudiés pour identifier les propriétés mécaniques des polymères qui sont :

-La résistance à la traction :

C. Meran et al. [33], ont étudié le recyclage du PEhd et du PEbd. Chaque polymère a été mélangé avec des proportions croissantes du PE équivalent recyclé. Les résultats des essais de traction des différents échantillons sont représentés dans la figure. II.5. Les résultats montrent que pour les deux types de matériaux (PEhd et le PEbd), la résistance à la traction décroît linéairement avec l'augmentation de la proportion du matériau recyclé dans la matière vierge. Dans le cas du déchet de PEbd, la résistance à la traction a diminué de 36%, et dans le cas du déchet de PEhd, la résistance à la traction a diminué de 40%, comparativement aux matériaux vierges.

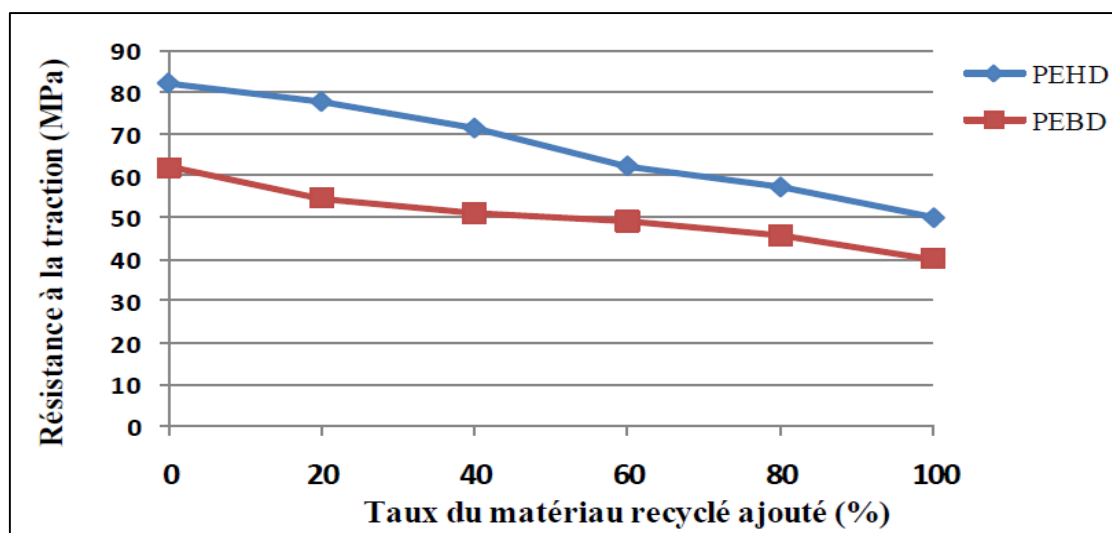


Figure II.5 : La résistance à la traction du PEbd et du PEbd en fonction du taux de matériau recyclé. [33]

-Allongement à la rupture :

C. Meran et al. [33], ont trouvé dans leur étude que l'allongement à la rupture des échantillons traités décroît linéairement avec l'augmentation de la proportion du matériau recyclé dans la matière vierge (figure. II.6). Dans le cas du PEBd totalement recyclé, l'allongement à la rupture a diminué de 28%, et dans le cas du PEbd totalement recyclé il a diminué de 23%, comparativement aux matériaux vierges.

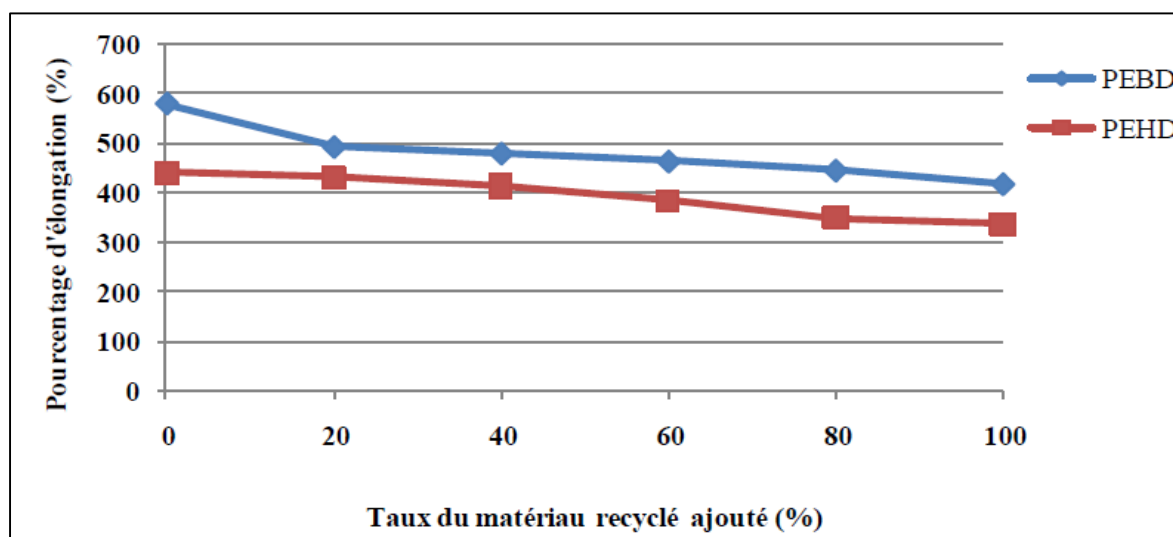


Figure II.6 : L'allongement à la rupture du PEBd et PEbd en fonction du taux de matériau recyclé [33].

❖ Effet sur l'indice des carbonyles :

La mesure de l'indice des carbonyles s'effectue généralement à partir des spectres IRTF, en calculant le rapport entre les aires d'absorbances des groupements C=O à 1700 cm⁻¹ et le groupement CH₂ à 1368 cm⁻¹, étant donné que ce dernier groupement est invariant.

Dans le cas du PE, S.A Cruz et M. Zanin [36] ont évalué et identifié les processus de dégradation résultant du retraitement des déchets du PEhd dans un rhéomètre afin de vérifier leur réutilisation. L'indice des carbonyles du PEhd retraité a augmenté par rapport à celui des échantillons récupérés (avant retraitement), indiquant ainsi la formation des groupements carbonyles (aldéhydes, acides, γ -lactones).

❖ Effet sur l'indice de fluidité (IF)

Les mesures de l'indice de fluidité du PEhd récupéré, retraité et stabilisé étudiés par S. A. Cruz et M. Zanin [36] indiquent qu'il y a eu une diminution de l'indice de fluidité du matériau retraité par rapport au matériau récupéré, indiquant ainsi une augmentation de la viscosité et de la masse molaire du polymère, ceci montre aussi la dégradation qui peut avoir lieu dans le matériau après retraitement.

II.8.2-Utilisation du polyéthylène haute densité recyclé mécaniquement :

L'utilisation des polymères recyclés est en croissance continue ; le recyclage des matériaux post-consommés est devenu une issue très importante pour des raisons économiques et environnementales. Cependant, contrairement, aux métaux et au verre, qui peuvent être recyclés en produits ayant des propriétés essentiellement proches à celles des matériaux primaires, les polymères une fois retraités perdent certaines de leurs propriétés physiques et mécaniques comme démontré au paragraphe précédent. [37]

Le PEhd représente un pourcentage massique très important des polyoléfines dans les déchets. Mais ce polymère seul n'est pas vraiment intéressant pour des applications particulières du fait qu'il exhibe des propriétés mécaniques moyennes, qui sont de plus influencées par le vieillissement du produit.

Le recyclage mécanique des déchets en PEhd conduit à une régénération de celui-ci sous forme de paillettes ou de granulés. Ces paillettes peuvent être alors réutilisées pour fabriquer de nouveaux emballages ou produits tels que :

- Des nouveaux flacons pour lessives et bidons pour huiles de moteur
- Des bacs de collecte des déchets ménagers pour les municipalités
- Mandrins pour entourer des feuilles de film

- Des bacs empilables et des bacs à fleurs
- Tubes pour le passage des câbles électriques
- Des arrosoirs
- Des sièges auto
- Des chaises d'enfants et des cuves à mortier
- Revêtements de sols et mobilier urbain (ex : bancs de parc, tables de pique-nique)

De nouvelles solutions pour ce type de déchets en PEhd peuvent être développées si leurs propriétés mécaniques peuvent être améliorées en les additionnant à d'autres matériaux. Ainsi, plusieurs travaux ont été effectués afin d'étudier l'applicabilité de ce matériau (PEhd recyclé) dans de nouveaux produits, soit comme additif aux bitumes et aux lubrifiants [38,39], Soit en l'incorporant à du PEhd vierge afin de minimiser les couts. Soit encore dans des composites, en le renforçant avec des fibres ou encore avec de l'argile pour améliorer ses propriétés. Ce dernier cas est l'objet de notre travail

Chapitre III :

Les argiles

III.1-Généralités :

Le terme Argile trouve son origine dans le mot grec ARGILOS dont la racine ARGOS signifie blanc, puis dans le mot latin ARGILLA. C'est donc la couleur blanche des matériaux utilisés en céramique qui en est l'origine. L'argile est un matériau de la couche superficielle de l'écorce terrestre.

La découverte des rayons X par Laue en 1912 a rendu possible le développement d'une technique particulièrement bien adaptée à ces matériaux qui sont constitués par un empilement de feuillets dont l'épaisseur conduit à définir trois groupes de phyllies à 14, 10 et 7 Å.

Ce qui caractérise l'argile c'est donc une série de structures et de dimensions qui fait apparaître au niveau des interfaces les conséquences de la constitution cristalochimique. La connaissance de la structure a permis simultanément d'expliquer les propriétés essentielles telles que la capacité d'échange et la plasticité. [40]

La bentonite fut découverte en 1888 à fort Benton ; région de Rock –Creek dans le Wyoming (Etats-Unis d'Amérique).Le nom de bentonite lui fut donné par KNIGHI qui en publiait déjà une étude très complète. Son principal constituant est la montmorillonite, minéral dont le nom fut proposé à en 1847 par DAMOUR et SALVETAT pour désigner une argile plastique découverte à Montmorillon en France dans la Vienne. [41]

En Algérie, les réserves de bentonite (argiles) comptent parmi les plus importantes dans le monde. Les gisements d'argiles bentoniques en Algérie sont exploités depuis plus de 50 ans dans les régions de Maghnia et Mostaganem. [42]

III.2-Définition :

L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire. Le terme « argile » recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée. La définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates. Ceci signifie que leurs cristaux sont constitués par des empilements de feuillets, composés majoritairement de silice, d'aluminium et d'oxygène. [43]

III.3-Les phyllosilicates :

III.3.1- Structure cristalline des phyllosilicates :

Les phyllosilicates sont des minéraux aluminosilicatés formés de particules dont les unités de base sont des feuillets infinis bidimensionnels d'où l'appellation de silicates lamellaires.[44] Ces feuillets (ou lamelles) sont constitués par l'association de couches tétraédriques(T) d'oxygène

comportant un atome de silice (Si) ou de magnésium (Mg) au centre et de couches octaédriques (O) composées d'oxygènes et d'hydroxydes comportant le plus souvent des atomes d'aluminium (Al) ou de Mg au centre [45].

La structure cristalline des phyllosilicates est schématisée en figure III.1.

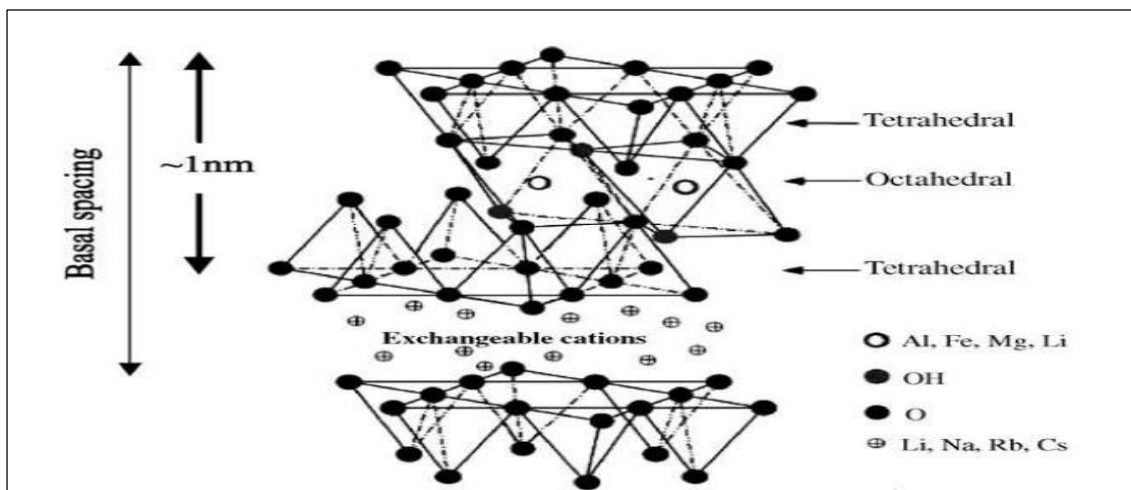


Figure III.1 : Structure cristallographique des phyllosilicates. [55]

III.3.2-Classification des phyllosilicates :

Les grandes familles des phyllosilicates sont caractérisées par le type d'empilement successif de couches Tétraédriques (T) et Octaédriques (O) [44] :

- La famille 1 :1 où (T : O) : formée de l'empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Kaolinite) ;
- La famille 1 :2 :1 où (T : O : T) : la structure est composée de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique, avec la seconde couche T renversée par rapport à la première (illites, smectites) ;
- La famille 2 :1 :1 ou (T-O-T-O) : formée par une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques et une interfoliaire constituée par une couche octaédrique (chlorites).

Ainsi, les argiles se caractérisent par une structure particulière en couches, avec parfois divers ions remplissant l'espace entre les feuillets. Par conséquent, la distance qui sépare ces derniers, appelée "distance interlamellaire (d_{001})", varie selon la nature du cation compensateur qui est présent sur la surface et de l'état d'hydratation du silicate [46].

Parmi l'ensemble d'argiles citées dans le tableau III.1, le plus important pour notre étude est la famille des smectites, ce sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des structure isomorphiques, cette charge est donc permanente, négative et indépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge, ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. [42]

Charge par maille	Diocétaédriques	Triocétaédriques
0	Pyrophyllite $(Si_8)^{IV} (Al_4)^{VI} O_{20} (OH)_4$	Talc $(Si_8)^{IV} (Mg_6)^{VI} O_{20} (OH)_4$
0,4 à 0,2	SMECTITES	
	Montmorillonite $(Si_8)^{IV} (Al_{4-y} Mg_y)^{VI} O_{20} (OH)_4, M_x^+$	Hectorite $(Si_8)^{IV} (Mg_{6-y} Li_y)^{VI} O_{20} (OH)_4, M_x^+$
	Beidellite $(Si_{8-x} Al_x)^{IV} (Al_4)^{VI} O_{20} (OH)_4, M_x^+$	Saponite $(Si_{8-x} Al_x)^{IV} (Mg_6)^{VI} O_{20} (OH)_4, M_x^+$
1,2 à 1,8	VERMICULITES	
	$(Si_{8-x} Al_x)^{IV} (Al_{4-y} M_y^{2+})^{VI} O_{20} (OH)_4, K_{x+y}^+$	$(Si_{8-x} Al_x)^{IV} (Mg_{6-y} N_y^{3+})^{VI} O_{20} (OH)_4, M_{x-y}^+$
2	MICAS	
	Muscovite $(Si_6 Al_2)^{IV} (Al_4)^{VI} O_{20} (OH)_4, K_2$	Phlogopite $(Si_6 Al_2)^{IV} (Mg_6)^{VI} O_{20} (OH)_4, K_2$
4	Margarite $(Si_4 Al_4)^{IV} (Al_4)^{VI} O_{20} (OH)_4, Ca_2$	Clintonite $(Si_4 Al_4)^{IV} (Mg_6)^{VI} O_{20} (OH)_4, Ca_2$

Tableau III.1 : Classification des phyllosilicates en fonction de la charge. [42]

III.3.3- Caractéristiques physiques des phyllosilicates :

III.3.3.1- Capacité d'échange cationique CEC :

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 g d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalent/100 g. [47]

La CEC de la montmorillonite est comprise généralement entre 70 et 150 meq/100g. [42]

III.3.3.2- Surface spécifique :

Elle est définie comme étant la surface totale par unité de masse du produit, accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte

comprise. Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à la saturation. [47]. Le tableau suivant donne la surface spécifique de quelques particules argileuses.

Argiles	Surface spécifique totale (m ² /g)
Montmorillonite	300-800
Illite	80
Kaolinite	15
Elément non argileux	1-3

Tableau III.2 : Surface spécifique des particules argileuses. [42]

III.3.3.3-Propriétés de gonflement : [47]

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfolaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par la nature et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries d'une part, et d'autre part, par la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets.

La propriété de gonflement a un lien direct avec la capacité d'échange cationique. Le gonflement passe tout d'abord par la présence de cations compensateurs, donc une valeur de CEC non nulle. Une valeur de CEC trop importante se traduit par une force d'attraction électrostatique forte qui limite le gonflement. C'est pour cette raison que les smectites, ayant une CEC modérée, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement.

III.4-Exemple de phyllosilicates : la Montmorillonite :

Les montmorillonites appartiennent à la famille des smectiques dioctaédriques qui se présentent sous forme de particules souples anisotropes (figure III.2). Elles possèdent en plus de leur facteur de forme exceptionnel (L/e compris entre 100 et 1000), les propriétés de gonflement les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates [44.47].

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. [47]

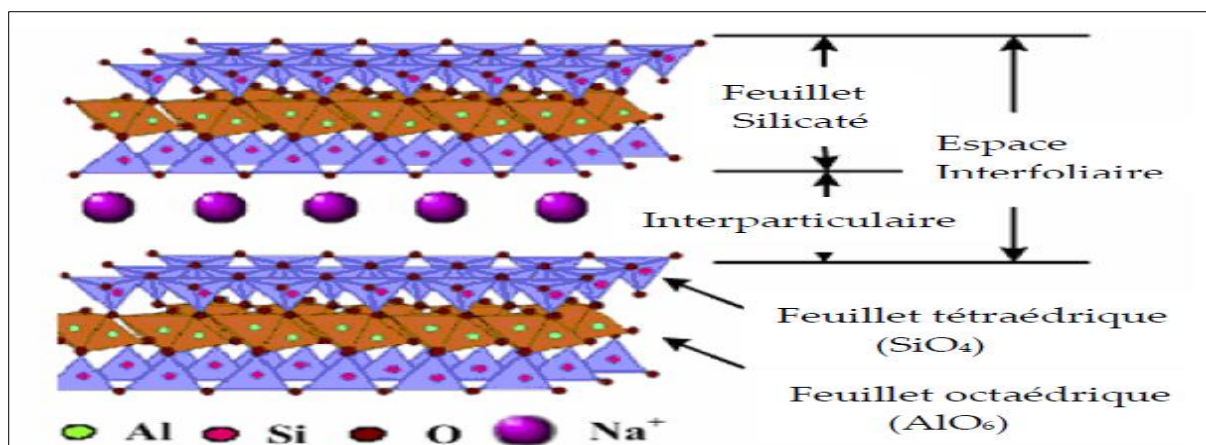


Figure III.2 : Structure de la Montmorillonite. [47]

III.4.1-La structure multi-échelle de la bentonite :

Le terme BENTONITE désigne les matériaux argileux à usage industriel, essentiellement composés de smectites et plus particulièrement de montmorillonite (plus de 80 %), associé à d'autres minéraux argileux comme la Kaolinite, l'illite, le chlorite ..., en présence d'impuretés sous forme de quartz et de carbonates. Les propriétés de gonflement et de perméabilité des bentonites dépendent étroitement de la nature du cation compensateur. [42]

Les différents objets caractéristiques de cette structure multi-échelle sont présentés en figure III.3 [47]

❖ Le feuillet :

C'est la répartition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Le feuillet est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre de μm et faisant environ 1 nm d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables.

❖ La particule primaire :

Elle est constituée de 5 à 10 feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. La taille de cette particule primaire se situe généralement entre 8 à 10 nm.

❖ L'agrégat :

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 μm . Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement.

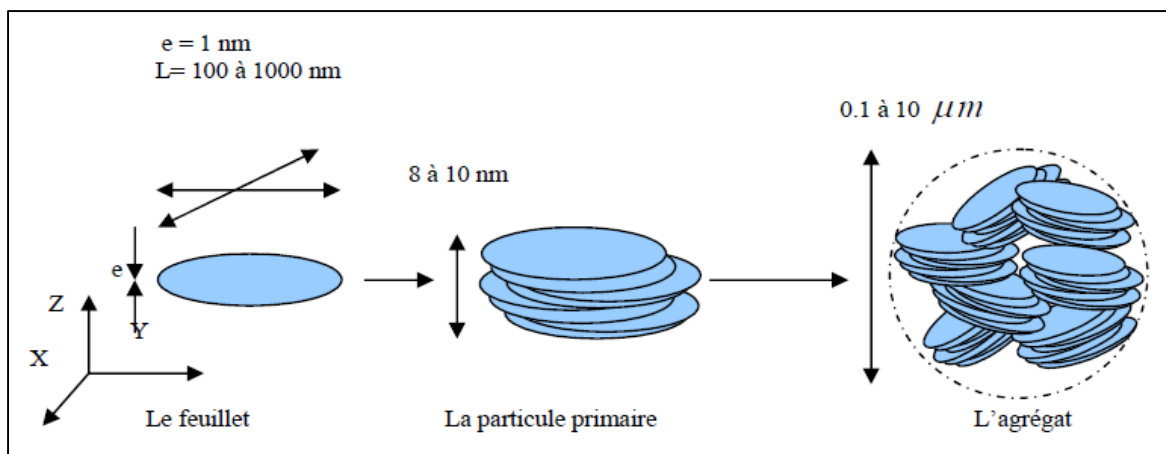


Figure III.3 : Structure multi - échelle de la Montmorillonite. [47]

III.5-Modification organophile des phyllosilicates :

Puisque, dans leur état naturel, les phyllosilicates sont seulement miscibles avec les polymères hydrophiles, tels que le poly (oxyde d'éthylène) et le poly (alcool vinylique), afin de les rendre miscibles avec d'autres polymères (les rendre organophile) tels que les polyoléfines, il est nécessaire de les modifier. [48]

Ainsi la modification des propriétés surfaciques des argiles est une première étape indispensable pour la fabrication des composites polymère/argile. Elle nécessite de remplacer les cations compensateurs par des molécules organiques qui vont compenser la charge perçue à la surface (figure III.4). [37]

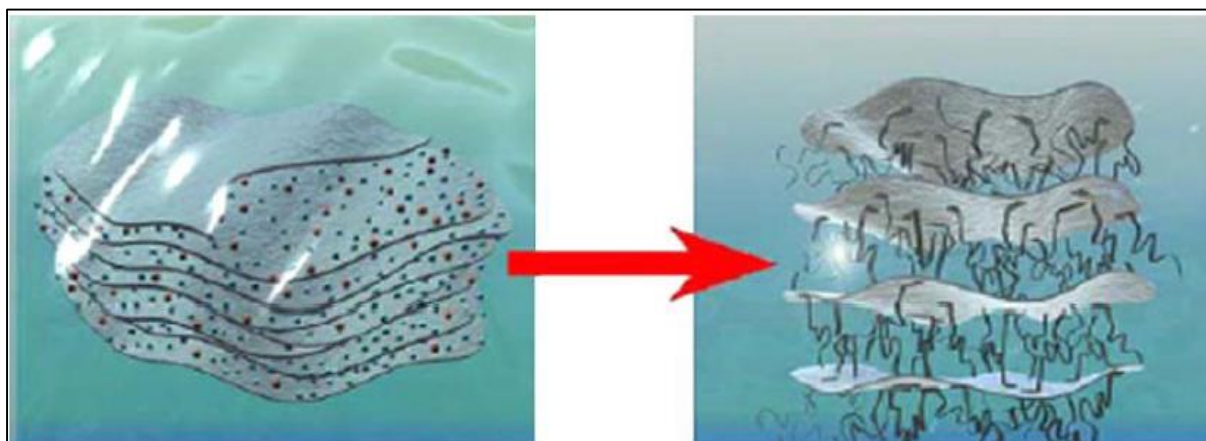


Figure III.4 : Image schématique d'une réaction d'échange cationique. [37]

Cette modification peut être réalisée par plusieurs méthodes, comme par exemple l'échange cationique, le greffage d'organosilanes, ou l'utilisation de polymères polaires ou copolymères à blocs. [37] Toutefois, la méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange cationique

III.5.1-Echange cationique :

L'échange cationique est la méthode de modification des phyllosilicates la plus répandue. Elle consiste à échanger les cations de compensation interfoliaires (Ca^{2+} , Na^+) par des cations porteurs de chaînes alkyle, comme les ions alkyles ammoniums ou alkyles phosphoniums (Figure III.5.1). [37]

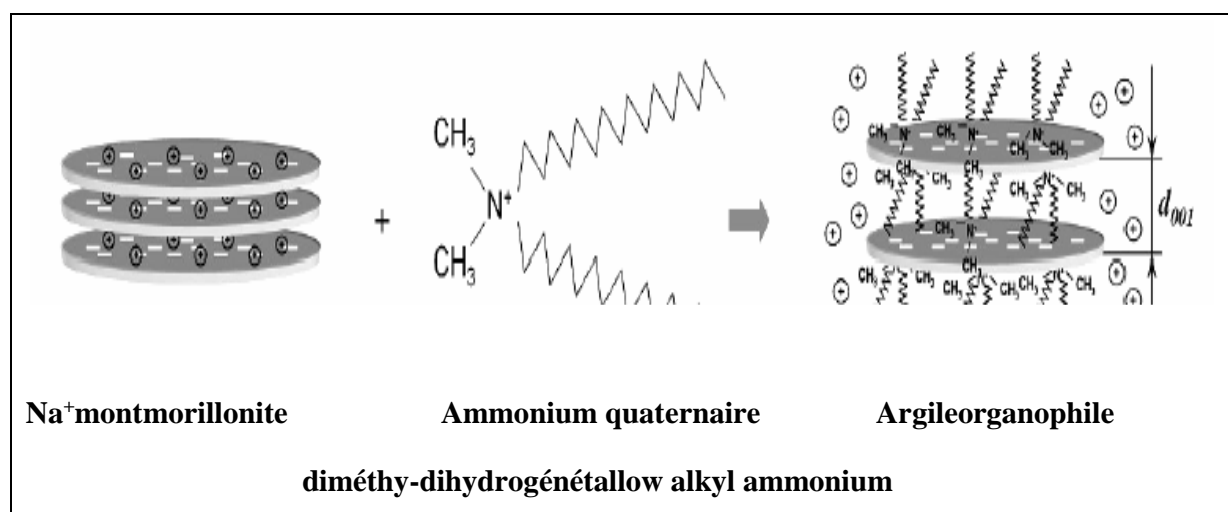


Figure III.5 : Schéma représentatif du processus d'échange cationique entre les cations alcalins (Na^+) et les ions alkyl ammonium. [37]

Des exemples d'alkyl ammonium et d'alkyl phosphonium sont donnés dans les tableaux III.3 et III.4

L'argile	Agent modifiant (alkylammonium)	d (nm)	Référence
Montmorillonite	- Bromure de benzyl triméthylammonium	1,45	Kwlek et al [50]
	- Bromure de benzyl butyl diméthylammonium	1,46	
	- Bromure de benzyl diméthyl dodécylammonium	1,79	
Bentonite	-1-hexadécylamine	1,53	Lee [49]
	-1-octadécylamine Cétyl	1,57	
	-Bromure de triméthylammonium	20,4	
	-Bromure d'octadécyl triéthylammonium	20,7	

Tableau III.3 : Exemples d'alkyl ammonium utilisés.

Sel phosphonium quaternaire	d (nm)
-Bromure de tétrabutyl phosphonium	1,4
-Bromure de tributyl hexadécyl phosphonium	2,32
-Chlorure de tétradécyl phosphonium	2,19
-Bromure de tétraphenyl phosphonium	1,76 (± 0.065 nm)
-Bromure de méthyl triphenyl phosphonium	1,76 (± 0.065 nm)
-Bromure d'éthyl triphenyl phosphonium	1,76 (± 0.065 nm)

Tableau III.4 : Exemples d'alkyl phosphonium utilisés. [50]

Cet échange se fait en milieu aqueux, car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkyles ammoniums au sein des galeries interfoliaires. Les cations organiques, s'échangent avec les cations minéraux et tendent à occuper chaque site échangeable de la surface [51].

La présence des ions alkyl ammonium à la surface des feuillets confère à l'argile un caractère organophile. De plus, leur intercalation entre les plaquettes entraîne une augmentation de la distance interfoliaire (figure III.5.). Le taux d'ions échangés va dépendre à la fois des paramètres intrinsèques de l'argile, du type d'ions compensateurs situés dans l'espace interfoliaire et de la concentration en ions présents dans la solution par rapport à la capacité d'échange cationique [44].

III.5.2- Greffage d'organosilanes :

Le greffage d'organosilanes sur les feuillets d'argile est une autre voie pour modifier les propriétés de surface de l'argile. Plus spécifiquement, la nature et la structure chimique des organosilanes utilisés pour le greffage modulent le couplage entre les plaquettes et la matrice et améliorent l'état de dispersion. L'intérêt de ce type de modification est d'utiliser des organosilanes fonctionnalisés avec des groupements réactifs, qui vont créer des liaisons covalentes avec la matrice. L'emploi d'organosilanes est mentionné par plusieurs auteurs, mais encore peu utilisé pour le cas spécifique des montmorillonites. [37]

III.5.3-Autres méthodes :

Le principe d'utilisation des polymères polaires, pour la modification des silicates conduit au même résultat que l'échange cationique ou le greffage d'organosilanes. Il consiste en utilisation des interactions attractives des phyllosilicates et de polymère sans utiliser d'ions modifiants. Ces méthodes ont été essentiellement développées dans la littérature avec des polymères porteurs de groupements polaires (anhydride maléique par exemple). L'introduction d'un polymère polaire au sein des galeries de l'argile peut ainsi faciliter par la suite l'introduction d'un autre polymère avec lequel il est miscible. [37]

Chapitre IV :
Matériaux composites à base de
polymère recyclé

IV.7.1-Introduction

Le développement et les changements rapides des produits, des pratiques technologiques et industrielles sont accompagnés par de nouvelles générations de matériaux. Parmi ces matériaux, les composites ne cessent d'évoluer vers des produits qui sont, soit le moins coûteux possible, soit le plus performant, ou bien les deux à la fois. De plus, dans un souci de protection de l'environnement et de santé publique, les composites tendent à intégrer un caractère écologique (ex : matières recyclées ou biodégradables).

Certains composites peuvent être assujettis à des hautes tensions et des températures élevées sans trop changer leurs propriétés, ce qui les rend idéales pour certaines applications dans plusieurs domaines. Les matériaux composites à matrice thermoplastique sont de plus en plus choisis pour remplacer les composites à thermodurcissable car contrairement aux thermodurcissables, les thermoplastiques sont faciles à mettre en forme et peuvent être retransformés après la mise en forme initiale.

De nos jours, l'utilisation des matériaux composites à base de matériaux recyclés est devenue une préoccupation majeure afin de fabriquer de nouveaux produits en minimisant les effets nuisibles sur l'environnement autant que le coût.

Plusieurs travaux ont été effectués afin d'étudier l'applicabilité des polymères recyclés dans de nouveaux produits, en les incorporant dans des composites. Parmi ces composites on peut citer composites polymère recyclé-mortier, polymère recyclé -bois, polymère recyclé-fibre et polymère recyclé-argile.

IV.7.2-Composites polymères recyclés / argiles (bentonite) :

L'incorporation de charges dans les polymères recyclés est connue comme l'une des techniques permettant d'améliorer les propriétés des produits finis et d'élargir le domaine d'application des matières plastiques recyclées. De plus, elle est un moyen économique de développer un nouveau matériau pour répondre à des applications parfois bien spécifiques. Les charges minérales permettent souvent d'améliorer les propriétés électriques, la résistance à la chaleur et les propriétés mécaniques.

La difficulté principale pour réaliser ces composites vient du fait qu'à l'état naturel les feuillets d'argile sont groupés, formant des particules très fines, dont la taille peut varier de plusieurs centaines de nanomètres à quelques microns. Il faut alors parvenir à les séparer et les distribuer au sein du polymère. Pour cela, on passe tout d'abord par la modification des feuillets d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères. En effet, les argiles sont généralement des matériaux

hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères. Cette étape préalable consiste à remplacer les cations compensateurs situés entre les feuillets par des cations organiques. [52]

IV.7.2.1-Différentes voies de synthèse :

Les stratégies d'élaboration nécessitent, dans la plupart des cas, de rendre organophiles les charges et, même dans ces conditions, la mise en œuvre reste délicate pour espérer obtenir une dispersion satisfaisante, condition déterminante pour une maîtrise des propriétés d'usage du matériau final.[54] Trois voies principales d'élaboration peuvent être mises en avant : le mélange en solution, la polymérisation « in situ » et l'incorporation à l'état fondu. [53]

IV.7.2.1.1-Intercalation par voie solvant : [53]

Cette technique est également appelée exfoliation/adsorption. Elle se divise en trois grandes étapes de synthèse (figure IV.1). L'argile est tout d'abord gonflée dans un solvant, les forces liant les feuillets les uns aux autres étant faibles, il est alors facile de les disperser, ensuite on introduit le polymère, et enfin le solvant est éliminé par évaporation ce qui provoque un rassemblement des feuillets qui piègent les macromolécules. Cette technique est utilisée pour les polymères sans ou avec une faible polarité. Le point le plus important est le choix du solvant, qui à la fois capable d'exfolier les feuillets d'argile et de solubiliser le polymère.

L'avantage de cette technique est la possibilité d'obtenir des structures intercalées avec des polymères ayant une très faible polarité. La nécessité de l'utilisation de solvant est le principal inconvénient de cette technique. Cependant elle est adaptée aux polymères hydrosolubles, qui permettent d'employer l'eau comme solvant.

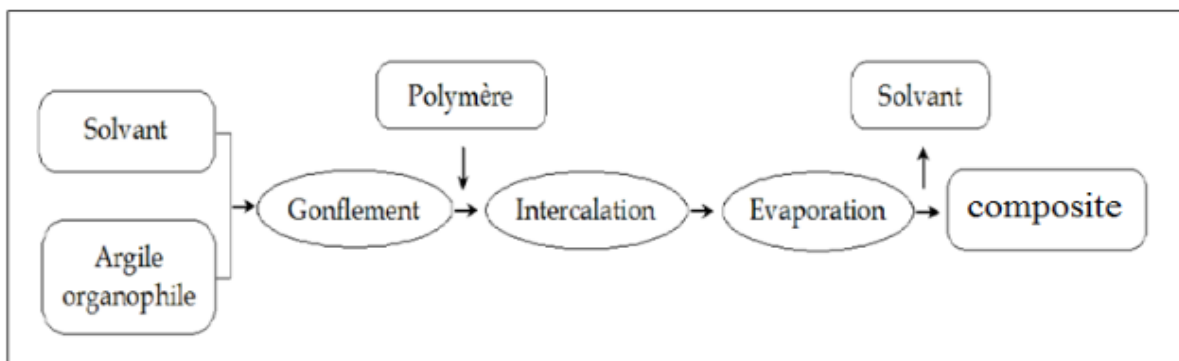


Figure IV.1 : Schéma représentant la technique d'utilisation de solvant. [53]

IV.7.2.1.2- Intercalation par polymérisation « in – situ » :

Cette voie de synthèse ne nécessite pas d'employer un solvant. L'argile est ajoutée au monomère. Par diffusion, le monomère pénètre entre les feuillets. Lors de la polymérisation, les chaînes de polymère se forment alors entre les feuillets (figure IV.2). L'initiateur peut être ajouté au mélange ou avoir été préalablement introduit dans l'argile par échange cationique. [55]

Dans cette stratégie, pour améliorer l'affinité entre monomère et argile, cette dernière est souvent modifiée par échange cationique pour la rendre organophile, mais aussi pour faciliter la diffusion du monomère et des chaînes en croissance en augmentant la distance interfoliaire avec des molécules de taille importante. La réaction de polymérisation peut être accélérée en ajoutant au mélange des catalyseurs. Parfois, l'argile joue elle-même le rôle de catalyseur. [52]

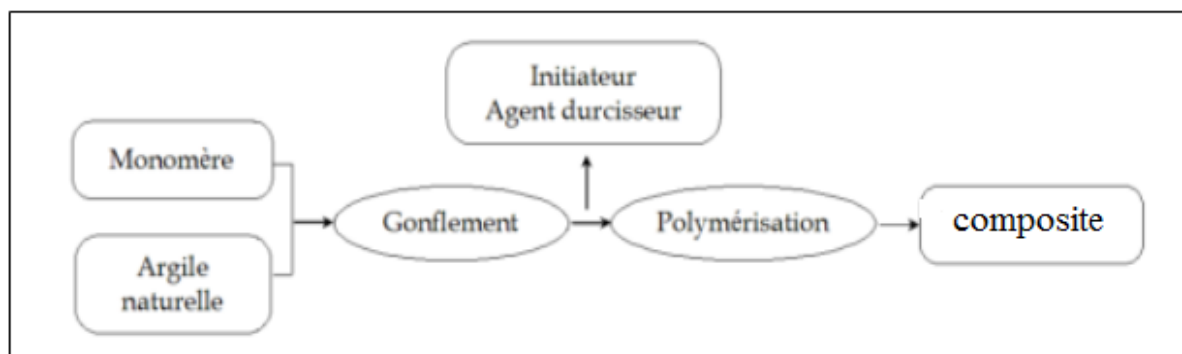
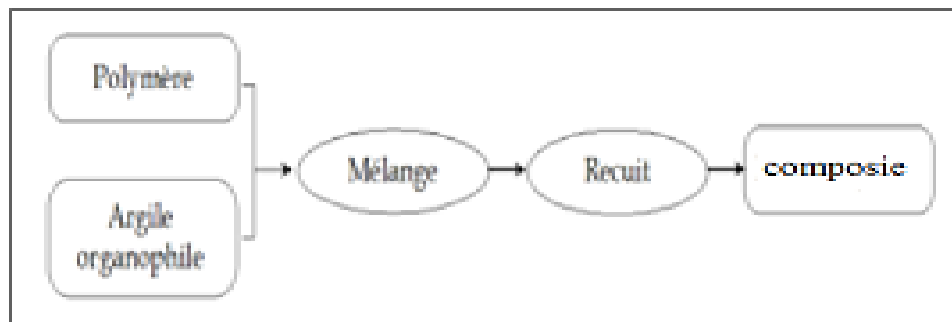


Figure IV.2 : Schéma représentant la technique de polymérisation in situ. [53]

IV.7.2.1.3-Intercalation par voie fondue : [53]

Cette technique consiste à mélanger directement les argiles organomodifiées dans un polymère à l'état fondu (figure IV.3). Elle représente un grand intérêt, puisqu'elle permet de travailler en absence de solvant et de ne pas modifier le procédé de mise en œuvre habituel des polymères thermoplastiques. La séparation se fait grâce à la diffusion des chaînes macromoléculaires dans l'espace entre les feuillets et par un procédé de mélange classique, comme l'extrusion bi-vis.

Cependant cette méthode requiert des conditions particulières, notamment la compatibilité entre le polymère et l'argile.



FigureIV.3. : Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu. [53]

IV.7.2.2-Les différentes morphologies des composites polymère/ argile : [53]

Malgré le traitement et la modification organophile de la surface d'argile, la dispersion des feuillets phyllosilicates dans un polymère n'est pas facile à réaliser. La nature du cation organique intercalé, la nature de la matrice polymère ainsi que la méthode et les conditions de préparation sont des paramètres cruciaux dans l'état de dispersion de la montmorillonite au sein de la matrice polymère. De ce fait, lors de l'élaboration des systèmes polymère/argile, il est possible d'obtenir trois morphologies distinctes du nanocomposite final : Soit un composite conventionnel (Fig. IV .4.a), soit une structure intercalée (Figure IV.4 .b) ou encore une structure exfoliée (Figure IV.4 .c).

- Composite conventionnel, (figure IV.4.a) dans lequel le polymère ne s'insère pas entre les feuillets, et les feuillets demeurent sous forme d'agrégats dispersés dans le polymère (appelé aussi tactoïdes). Dans un tel cas, l'ajout de l'argile joue un rôle quasiinexistant, surtout à faible taux de charge.
- Nanocomposite intercalé, (figure IV.4.b) dans lequel une partie du polymère est intercalée entre les feuillets avec une légère augmentation de la distance interfoliaire tout en gardant une régularité dans l'empilement des feuillets.
- Nanocomposite exfolié, (figure IV.4 c) dans lequel les feuillets sont complètement dispersés à l'échelle nanométrique au sein de la matrice polymère.

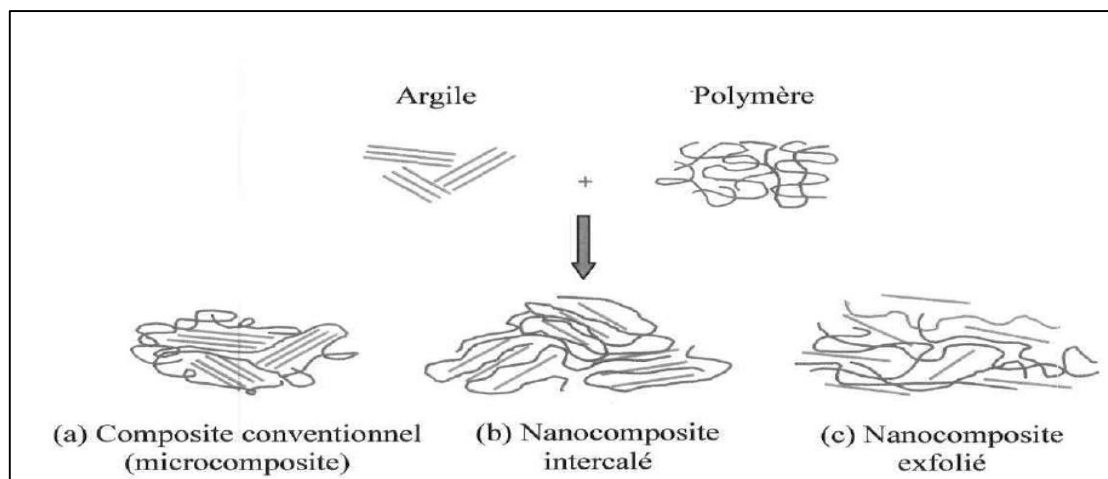


Figure IV.4 : Les différentes morphologies des composites polymères /montmorillonite. [53]

La dispersion individuelle des feuillets (cas de l'exfoliation) est la morphologie la plus recherchée. Cet état de dispersion conduit à l'amélioration des propriétés, thermiques et surtout barrières et dans certains cas il améliore également les propriétés mécaniques des polymères sans grandement affecter leur densité, ni leur éventuelle transparence.

IV.7.3-Propriétés et applications des composites polymère /argile :

Depuis qu'une équipe de recherche du laboratoire Toyota, Okada et al. [56], a montré l'intérêt d'incorporer la montmorillonite aux polymères de type polyamide afin d'améliorer leur propriétés il y a plus d'une vingtaine d'années, les composites polymère/argile connaissent un essor particulier. De nombreuses matrices, thermoplastiques et thermodurcissables ont été étudiées, à la fois par des laboratoires publics ou privés. [57]

Dans la littérature, plusieurs propriétés de ces composites sont analysées : propriétés mécaniques (module élastique, déformation à rupture, résistance à l'impact, résistance au déchirement), propriétés barrières (perméation aux gaz et aux liquides), tenue en température (analyse mécanique dynamique, résistance au feu, dégradation, stabilité thermique), conductivité ionique,... [58]

IV.7.3.1-Les propriétés mécaniques :

De nombreuses études sur le comportement mécanique des composites ont montré l'intérêt de l'incorporation des argiles dans une matrice polymère. Deux paramètres classiquement contradictoires dans le domaine de renforcement des polymères, à savoir la rigidité d'une part et la tenue à la rupture d'autre part. [59]

-Le module de Young :

En général, l'addition d'argile organophile à des matrices polymères conduit à des améliorations significatives de module de Young [59]. Par exemple, Gorrasi et al. [60] ont rapporté une augmentation de 216 à 390 MPa pour un composite à matrice poly-caprolactame (PCL) contenant 10% en masse d'une montmorillonite traitée.

-Résistance à la traction :

L'ajout d'argiles organophiles à des matrices polymères, augmente également la résistance à la traction par rapport à celle du matériau polymère pur. Par exemple, Shelley et al. [61] ont rapporté une amélioration de 175% dans la limite d'élasticité accompagnée d'une augmentation de 200% de module de traction du composite nylon-6 contenant 5% d'argile.

-L'allongement à la rupture et la dureté :

Pour ce qui est de l'allongement à la rupture et la résistance à la pénétration, l'incorporation d'argile à des taux supérieurs à 1% réduit le pourcentage d'allongement et augmente la dureté à cause de l'augmentation de la rigidité du polymère.[58]

Les travaux montrent qu'il est préférable d'avoir un système exfolié [62], ce qui permet d'avoir une plus grande interface et d'optimiser l'effet du facteur de forme. L'adhésion interfaciale entre le polymère et l'argile semble être aussi un élément essentiel à prendre en compte.

General Motors Corporation a utilisé ces résultats pour fabriquer des marche pieds en 2002 et des baguettes de protections sur la Chevrolet Impala (modèle 2004), ces baguettes sont plus légères de 7%, présentent un meilleur état de surface et sont facilement recyclables grâce au faible taux de particules.

IV.7.3.2-Stabilité thermique et effet retardateur de flamme :

Les composites polymère/montmorillonite présentent en général des propriétés améliorées tant au niveau de la stabilité thermique que de l'inflammabilité. Blumstein [63] fut le premier à montrer qu'un PMMA contenant 10% d'argile se dégradait à une température de 40 à 50°C plus élevée. Ces phénomènes apparaissent dès les faibles concentrations en charges.

Selon Blumstein, A. l'introduction de particules d'argile retarde la dégradation grâce à des effets barrière aux gaz soit issus de la décomposition soit à l'oxygène. Durant la dégradation il peut y avoir apparition d'une couche superficielle carbonisée qui permet de diminuer la libération des produits volatiles issus de la dégradation du polymère. [63]

L'autre intérêt des charges d'argiles est l'augmentation de la tenue au feu. Gilman J.W. [64] montre une diminution de la quantité d'énergie dégagée par unité de temps (HRR : Heat Release Rate) après introduction de charges par rapport à la matrice vierge, et cela a été montré sur le polyamide 6, le polypropylène, le polystyrène et le polyéthylène.

La présence de charge permet aussi d'augmenter la température de ramollissement. [65]

Ces phénomènes restent néanmoins de faible amplitude, mais encouragent de nombreuses recherches dans l'industrie du câblage et autres qui assurent une continuité de fonctionnement durant un incendie, ce qui permet l'évacuation des bâtiments.

IV.7.3.3-Propriétés barrière :

Dès 1993, Yano et al. [66] ont montré que la présence de 2% en poids de montmorillonite dans un polyamide permettait d'observer une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau, au dioxygène et à l'hélium. Rapidement Messersmith et al. [67] ont observé un phénomène comparable avec un poly (ϵ -caprolactone) et aussi Strawhecker et al. [68] avec un polyalcool vinylique. Dès le début, la diminution de perméabilité a été associée à une augmentation de la tortuosité amenée par les charges (figure IV.5).

Les simulations de Bharadwaj [69] indiquent que le phénomène de tortuosité qui retarderait la diffusion de molécules à travers le polymère est favorisé par une orientation des particules, une bonne individualisation et un facteur de forme élevé. Une orientation préférentielle des feuillets perpendiculairement à la diffusion des molécules permettra une plus grande tortuosité, et donc un meilleur effet barrière.

Certains travaux prennent aussi en compte l'interface polymère/particule pour rendre compte du phénomène, mais aussi les phénomènes de sorption des charges. [70]

Une application remarquable de la diminution de perméabilité est l'utilisation des composites dans des éléments de canalisations. En effet, la présence de particules d'argiles ralentit la libération des herbicides contenus.[71] On peut aussi relever l'utilisation de ces composites pour leurs effets barrières dans l'industrie alimentaire (bouteilles pour boissons carbonatées) et automobile (réservoir pour carburants) et dans la fabrication des balles de sport dont la pression interne reste constante plus longtemps, mais aussi des gants protecteurs.

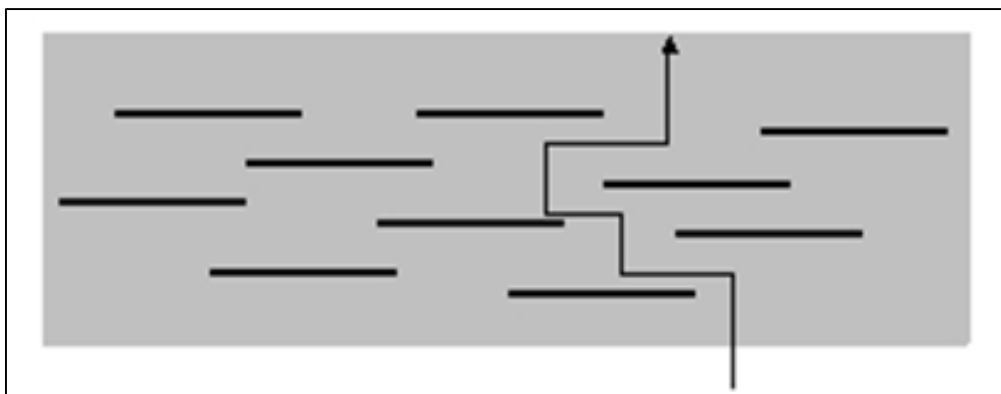


Figure IV.5 : La tortuosité dans les composites à charges d'argiles. [66].

L'incorporation de quelques pourcents en masse d'argile organiquement modifiée aux polymères vierges, améliore nettement leurs propriétés mécaniques, thermiques et leurs confère des propriétés barrière.

C'est pourquoi nous avons choisi dans notre étude de composites polymère recyclé/argile de caractériser l'effet d'ajout d'argile aux déchets de polymères. Nous avons préparé des composites à base de déchets de PEhd, tout d'abord, afin de recycler ce matériau dans les composites ; par la suite nous avons étudié leurs propriétés morphologique, thermique et mécanique. C'est donc, l'objet des deux chapitres qui suivent.

Chapitre V :

Etude et méthodes expérimentales :

Le but du travail mené dans ce chapitre est d'étudier la possibilité de préparer des composites à base du polyéthylène haute densité recyclé et d'une argile naturelle et modifiée. Comme première étape, nous allons modifier l'argile par un alkyl ammonium, afin de conférer à cette argile un caractère organophile [45] compatible avec la nature organique du PEhd, et d'autre part, augmenter la distance interlamellaire entre les feuillets d'argile pour que les chaînes du polymère puissent glisser entre ces feuillets. Dans un deuxième temps, nous allons procéder à la préparation des composites par voie fondue. Avant cela, nous présentons les méthodes d'analyses et les appareils utilisés.

V.1-Matériel et méthodes :

Il s'agit de décrire les différents matériaux et méthodes utilisés dans le but de préparer la bentonite modifiée et les composites formulés et de présenter les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser ces matériaux.

V.1-1-La bentonite

Au cours de cette étude deux types de bentonite ont été utilisés, la bentonite naturelle commercialisée par BENTAL (Société des Bentonites d'Algérie) et la bentonite organiquement modifiée avec un agent modifiant : le bromure d'hexadécyltriméthylammonium dont la formule est décrite ci-dessous (Fig.V.1).

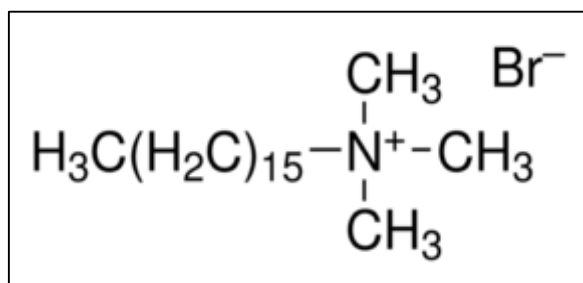


Figure V.1 : Structure de l'ion modificateur bromure d'hexadécyltriméthylammonium

- Formule chimique : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$
- Masse molaire : 364.45 g/mol
- Apparence : poudre blanche
- Densité : $d = 0.968$ à 25°C

V.1.2-Polyéthylène haute densité recyclé :

Les déchets Polyéthylène haute densité utilisés dans cette étude proviennent de bouchons blancs de bouteilles d'eau minérale de marque IFRI (Algérie).

V.1.3-Préparation de la bentonite organomodifiée :

Nous avons synthétisé la bentonite organophile par échange cationique : cette voie de compatibilisation de la bentonite avec la matrice polymérique consiste à substituer aux cations compensateurs des cations porteurs de chaînes alkyles. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la bentonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires [45].

Nous introduisons alors 10 g de bentonite sodique séchée à 105°C pendant 2h.

Cette quantité a été dispersée dans 500 ml d'eau distillée pendant 24 heures à température ambiante sous une forte agitation, pour lui permettre de gonfler et donc faciliter l'échange.

Dans une fiole, on introduit une solution aqueuse de 6 mmoles de bromure d'hexadécyltriméthylammonium, noté HDTA et 100ml d'eau distillée, le tout est agité pendant 2 heures à température ambiante sous une faible agitation.

Lorsque la température est stable (80°C) on ajoute la solution aqueuse préparée d'HDTA et H₂O goutte à goutte à 5g de la bentonite sodique gonflée. Tout le mélange est agité pendant 24 heures pour réaliser l'échange entre l'ion sodium et l'ion alkylammonium. Après 24 heures la suspension est filtrée. Lorsque les phases de lavage et de rinçage sont terminées, la suspension est centrifugée, la bentonite récupérée puis séchée à l'étuve à 105°C pendant 24h, elle est ensuite broyée finement puis conservée. [79]

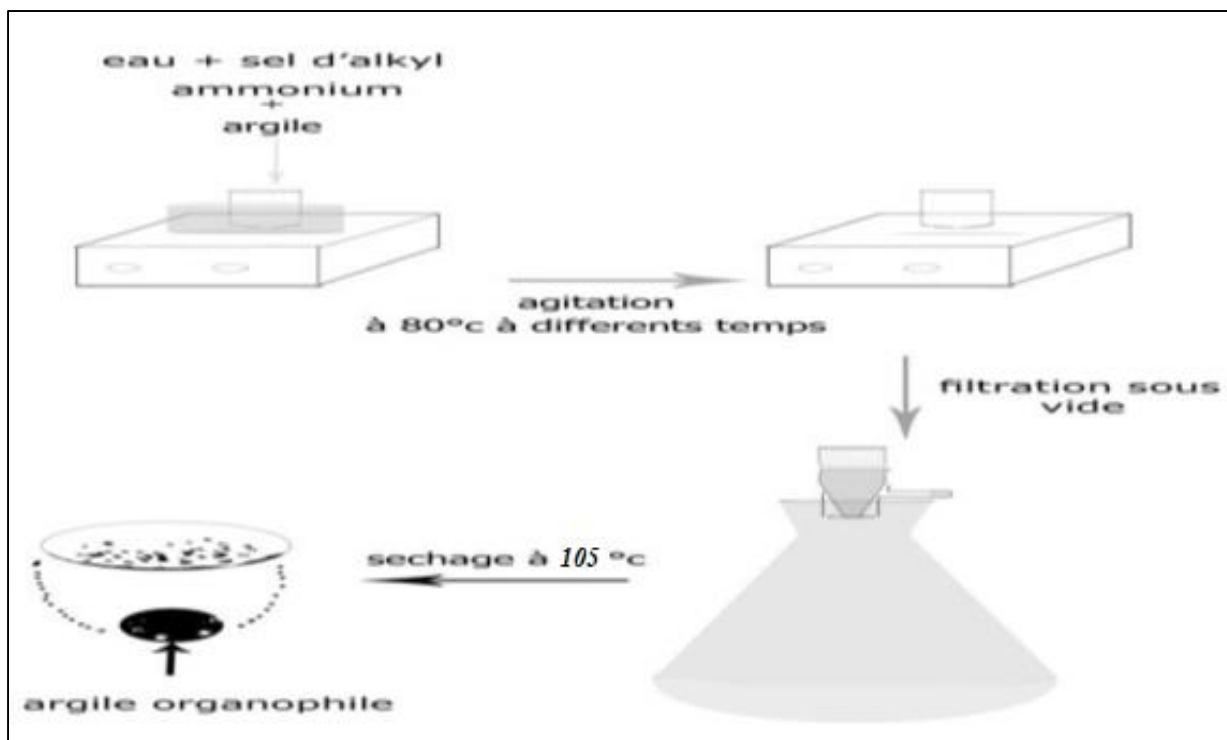


Figure V.2 : protocole de préparation d'une argile organophile

V.1.4-Préparation des paillettes de PEhd :

La préparation des déchets PEhd s'est effectuée selon les étapes suivantes :

- *La collecte* : les bouchons utilisés sont collectés de différents endroits (cafés, bureaux et restaurants...etc.).
- *Lavage et séchage* : les bouchons sont lavés à l'eau puis séchés à l'air libre pendant 3jours.
- *Découpage* : à l'aide des ciseaux, les bouchons ont été découpés en petits flocons (entre 1 et 2 cm²).

V.2-Procédés de formulation des composites PEhd recyclé / bentonite :

V.2.1-Conditions de séchage : [53]

Le séchage des paillettes de PEhdr, et des autres composés mis en œuvre avec le PEhdr, est indispensable afin d'éviter les dégradations hydrolytiques. Les conditions de séchage sont des paramètres primordiaux qui doivent faire l'objet d'une pré-étude avant toute mise en œuvre des paillettes de PEhdr. N. Kerboua [53] a donc mené une étude sur l'efficacité du séchage du PEhd qui a été réalisée à l'aide du Karl Fischer.

Karl Fischer :

Cette méthode est une analyse de base la plus simple à mettre en œuvre, la plus rapide et celle qui donne les résultats les plus fiables par dosage volumétrique. Le dosage de l'eau est basé sur une réaction d'oxydo-réduction entre l'iode en solution sous forme complexe et l'eau :



La réaction se fait mole à mole en milieu pyridine.

Le dosage de l'eau dans les polymères est réalisé avec un appareil de titrage volumétrique METROHM TITRINO, équipé d'un four adapté à la titration de l'eau dans les échantillons solides. L'échantillon est introduit sous forme de granulés dans un four. L'eau désorbée est entraînée par un courant d'azote préalablement séché, sur un tamis moléculaire, dans la cellule de titrage contenant du méthanol. L'eau peut alors être dosée.

Optimisation des conditions de séchage :

Les tests au Karl Fischer sont réalisés sur des paillettes de PEhd recyclé après un séchage sous vide d'une durée variable à 90°C. Les taux d'humidité résiduelle dans les résines en fonction du

temps de séchage des polymères sont tracés, grâce à des courbes de tendance, et présentés sur les figures V.3 et V.4.

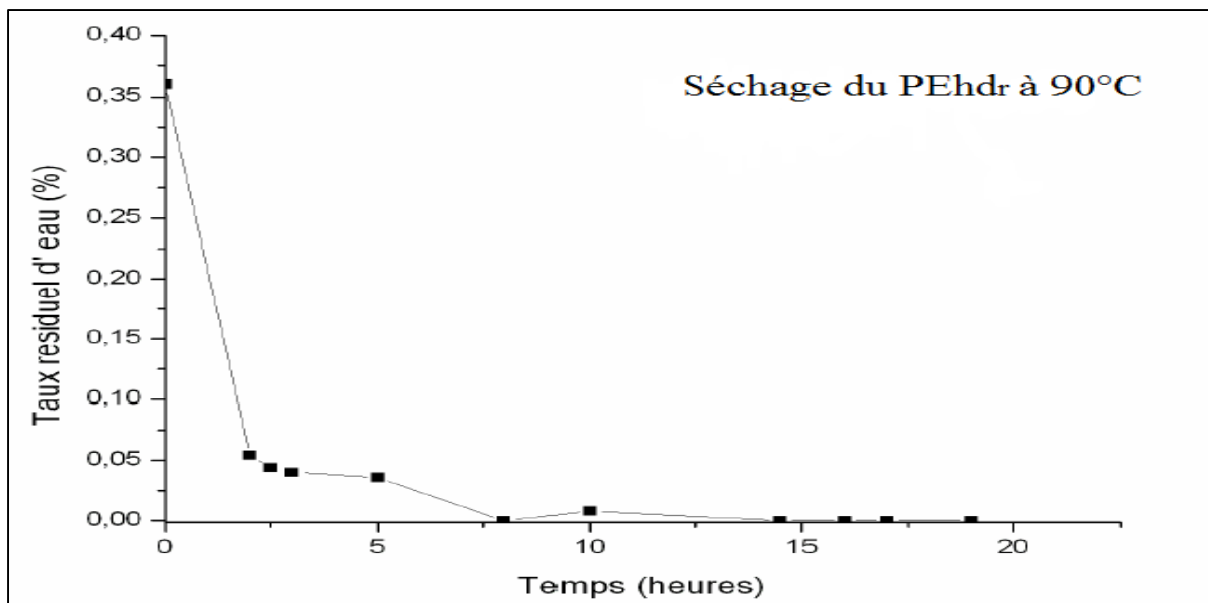
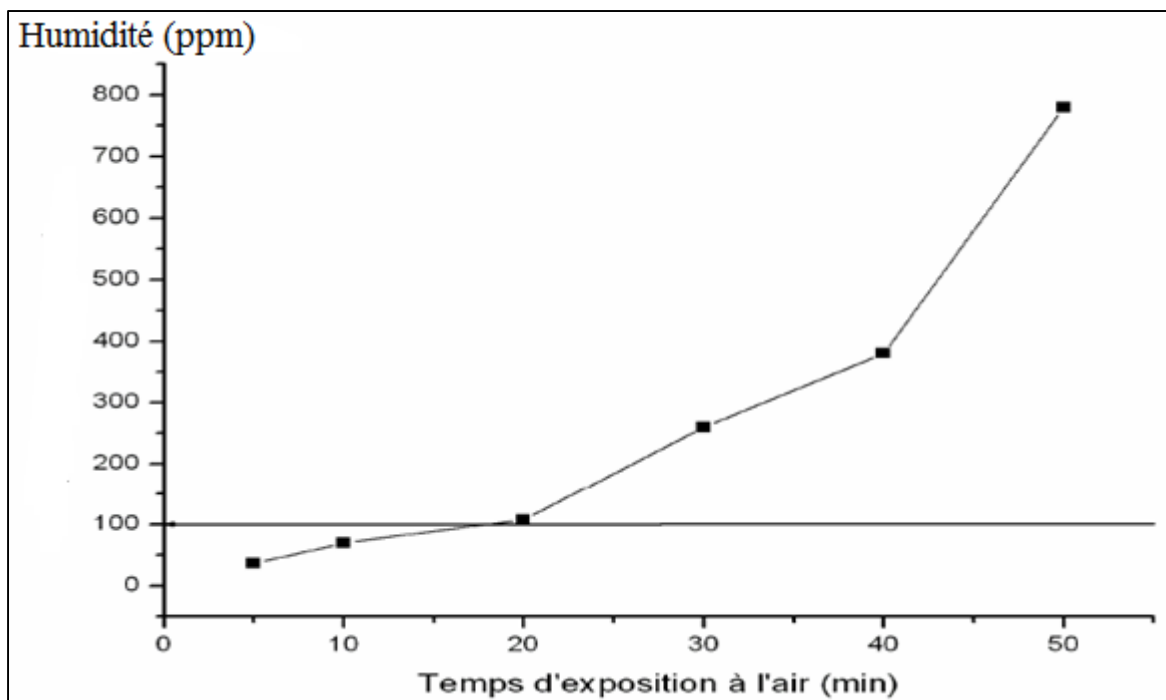


Figure V.3 : Evolution du taux résiduel d'eau dans le PEhd_r en fonction du temps de séchage. [53]

Le PEhd a une réabsorption d'eau très rapide. Afin d'éviter la dégradation hydrolytique du PEhd pendant sa mise en œuvre, il est donc non seulement primordial de le sécher dans des conditions adéquates mais aussi de l'utiliser dans des délais convenables après sa sortie du four. Une étude sur la reprise d'eau du PEhd a été réalisée grâce au Karl Fischer.



FigureIV.4 : Reprise d'eau du PEhd_r séché 24 heures sous vide. [53]

On constate qu'une exposition à l'air ambiant des paillettes de PEhd pendant plus de 20 minutes suffit à faire passer le taux d'humidité au-dessus du taux autorisé pour les étapes de transformation (100 ppm). Les conditions issues de cette étude seront respectées à chaque étape de transformation ayant un temps de séjour de la matière dans la trémie inférieure à 20 minutes. De plus, tous les composés entrant dans la composition des mélanges seront aussi séchés.

V.2.2-Préparation des composites :

Les mélanges PEhdr/bentonite ont été préparés par voie fondue dans un bécher par mélange manuel à l'aide d'un agitateur en utilisant une plaque chauffante. Les paillettes de PEhd recyclé sont mélangées à des proportions de 1, 5 et 10% en masse de bentonite naturelle et organophile.

Les échantillons obtenus selon la composition des mélanges PEhdr avec différents taux des deux bentonites sont données dans le tableau suivant :

Nomenclature	Composition	PEhdr (% en masse)	Bentonite (% en masse)
E1	PEhdr	100	0
E2	PEhdr / Bentonite naturelle	99	1
E3	PEhdr / Bentonite naturelle	95	5
E4	PEhdr / Bentonite naturelle	90	10
E5	PEhdr/ Bentonite modifiée	99	1
E6	PEhdr / Bentonite modifiée	95	5
E7	PEhdr / Bentonite modifiée	90	10

Tableau V.1 : Tableau des échantillons de composites préparés

Pour chaque mélange, nous avons pris des échantillons, et qui serviront aux différents tests. Les caractéristiques de ces mélanges sont étudiées : la morphologie du composite obtenu, le comportement thermique et mécanique.

V.3-Techniques de caractérisation :**V.3.1-Caractérisation de la dispersion :**

La structure des composites réalisés à partir des deux bentonites est multiéchelle.

La connaissance complète de cette structure passe donc par une combinaison de techniques d'analyses, allant de l'échelle du nanomètre pour déterminer les distances interfoliaires à celle du micromètre pour caractériser la dispersion. [45]

V.3.1.1-La diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une méthode qui permet de vérifier que les macromolécules d'un polymère se sont bien intercalées entre les feuillets et de calculer la distance inter-feuillets de l'argile pure, puis cette même distance quand l'argile est incorporée au polymère. [53]

Cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayon X, de longueur d'onde λ , dirigé sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé. Pour chaque angle d'incidence (diffraction) du faisceau correspond une intensité du signal diffracté qui se manifeste par un pic de diffraction de rayon X. Lorsqu'un rayon X de longueur d'onde λ frappe sous un angle θ l'ensemble des plans réticulaires du corps cristallin de l'argile, séparés par une distance d , un phénomène de diffraction surgit donné par la relation dite loi de Bragg [1] :

$$2 \times d \times \sin \theta = \lambda \dots\dots\dots (V.1)$$

Avec :

λ : Longueur d'onde du faisceau utilisé (Å)

d : Distance entre les plans de diffraction (Å)

θ : Angle du rayon incident (°)

La Figure V.5 présente un exemple de diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de composites. Pour la morphologie intercalée, la distance interlamellaire augmente, entraînant un déplacement du pic de diffraction vers les angles plus petits. Dans le cas d'une morphologie intercalée désordonnée, les spectres de diffraction ne montrent pas un pic très net mais plutôt une bosse, car les plans de diffraction des feuillets proches ne sont plus parallèles. La morphologie exfoliée se caractérise en général par la disparition du pic de diffraction. [1]

Cette technique permet de distinguer rapidement la morphologie intercalée et exfoliée des composites [27]. Toutefois, en DRX, la disparition du pic n'est pas un argument suffisant pour affirmer l'obtention de morphologie exfoliée [2]. Cette disparition du pic peut être causée par une

forte désorganisation de la charge au sein du polymère rendant impossible la détection d'un signal en diffraction des rayons X. [3]

Par conséquent, la diffraction des rayons X employée seule peut donc conduire à une mauvaise interprétation de l'état d'exfoliation. Pour cette raison, de nombreux auteurs préconisent de croiser les résultats obtenus par diffraction des rayons X avec des observations en microscopie électronique à transmission. [27]

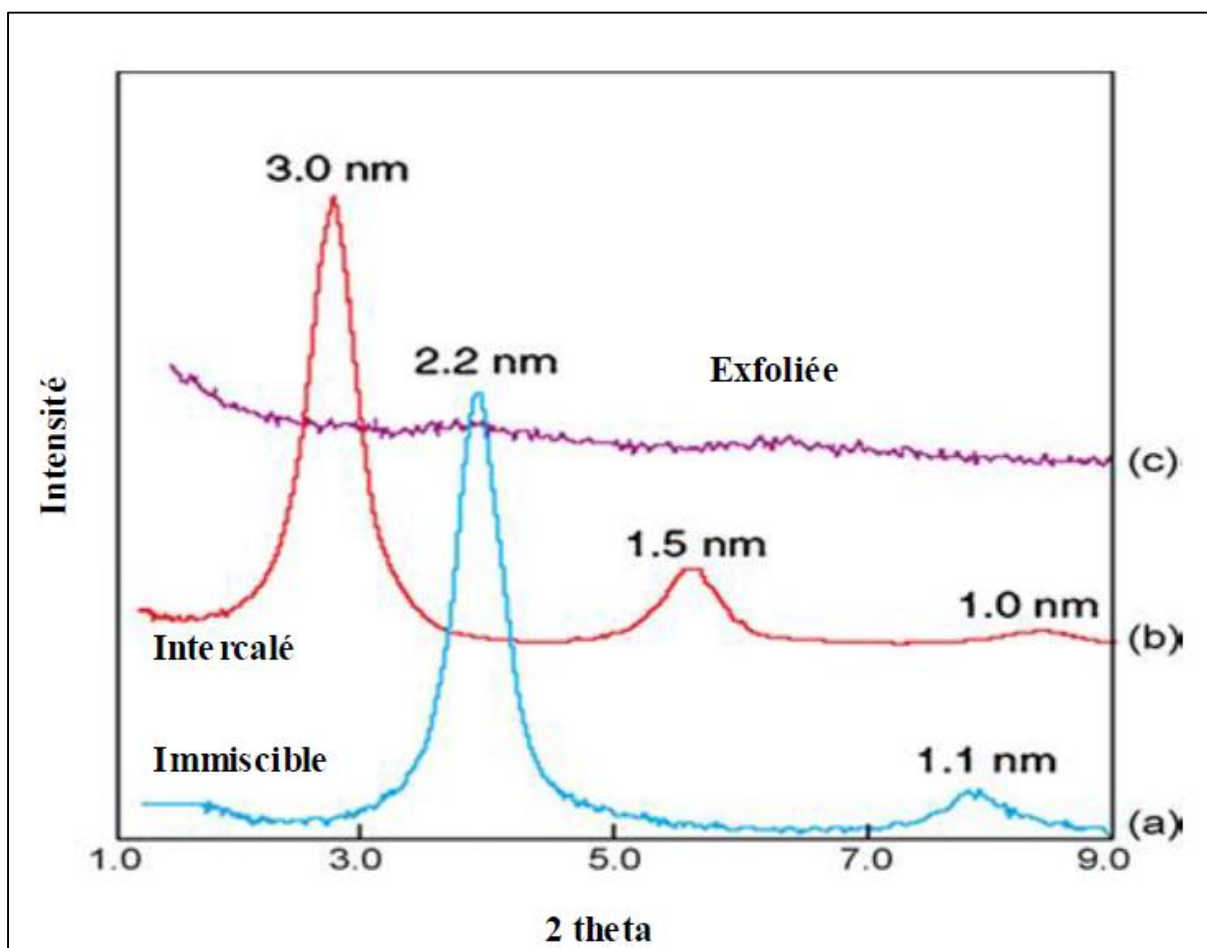


Figure V.5 : Diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de composites. [1]

V.3.1.2-Microscope optique : [72]

La microscopie optique permet de visualiser des objets ou des détails invisibles pour nos yeux, dont la résolution est trop faible. Cependant, dans le cas de ce travail, l'analyse par microscopie optique a été utilisée uniquement pour observer la morphologie et l'état de dispersion de l'argile dans la matrice employée (PEhd recyclé).

Le microscope optique utilise la lumière. Il est doté de deux lentilles :

- L'objectif, pour agrandir l'objet que l'on souhaite observer (il existe plusieurs grossissements).
- L'oculaire pour que les rayons arrivent à l'œil de manière parallèle, ce qui permet à l'œil de se reposer.

Des instruments supplémentaires permettent de régler la quantité de lumière (le diaphragme) ou la mise au point (molettes liées à un système de crémaillère) pour affiner l'observation de l'échantillon placé sur la platine porte-échantillon.

Préparation des échantillons :

- Collage à froid de l'échantillon sur un support en résine époxy
- polissage mécanique au papier émeri de grade 1200, suivi d'un polissage de finition à la suspension diamantée 3 μm
- lavage à l'eau
- séchage

Observation :

L'observation des échantillons a été faite sur le microscope optique Optika M-789 au niveau du département de génie métallurgique au grossissement 500.



Figure V.6 : Microscope optique

V.3.2-caractérisations thermiques :

V.3.2.1-Le point de ramollissement par la méthode bille et anneau : [73]

Le point de ramollissement par la méthode bille et anneau concerne typiquement les résines sous forme solide et les matériaux thermoplastiques, plus précisément ceux à base de polymère monodimensionnel. Dans notre étude cette méthode a été utilisée pour évaluer la température de transition vitreuse du PEhd recyclé et des différents mélanges préparés : cette caractéristique est de toute première importance lors de l'utilisation du produit.

Le point de ramollissement est la température à laquelle un produit atteint un certain degré de ramollissement dans des conditions normalisées.

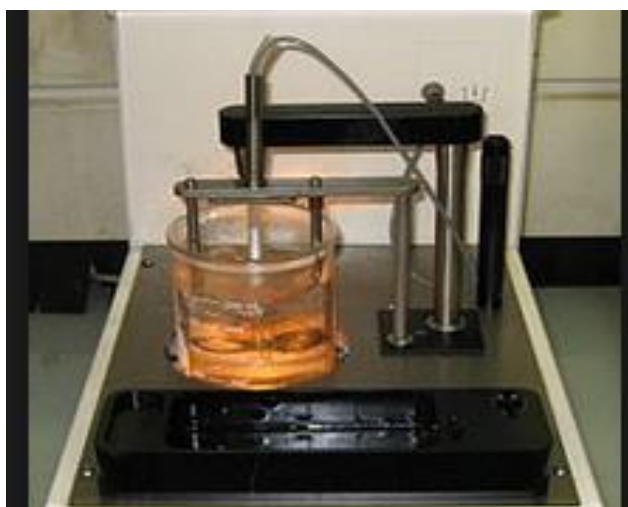


Figure V.7 : Méthode bille et anneau. [73]

Préparation de l'échantillon :

Pour réaliser la méthode bille anneau (ISO 4625, ou équivalent), un anneau en laiton de dimensions définies (diamètre intérieur = $16 \pm 0,1$ mm, hauteur = $6,4 \pm 0,1$ mm) est rempli du matériau à tester. Cet anneau ainsi préparé est placé sur son support.

Une bille en acier (diamètre = $9,53$ mm, masse = $3,5 \pm 0,05$ g) est placée sur la pastille de la prise d'essai au milieu de l'anneau.

Mesure :

Le cadre support est ensuite immergé dans un bocal. Le liquide du bocal est de la glycérine (Formule : $C_3H_8O_3$, Densité : $1,26$ g/cm³, Point d'ébullition : 290 °C)

Le bocal est chauffé pour obtenir une élévation régulière de la température de 5 °C·mn⁻¹

On note la température à l'instant où la matière entourant la bille qui s'est détachée de l'anneau touche la plaque inférieure du support. Cette température est appelée le point de ramollissement bille et anneau.

Deux essais sont effectués simultanément et la moyenne des deux températures relevées lors de ces mesures sera prise comme point de ramollissement.

Les essais ont été effectués au laboratoire de Raffinage du département génie chimique.

V.3.2.2-La température de fusion :

La température de fusion d'un corps représente la température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou un composé chimique passe de l'état solide à l'état liquide.

Les essais de déterminations des températures de fusion de PEhd recyclé et des mélanges PEhdr / bentonite sont effectués manuellement.

Mesure :

Les échantillons à tester sont mis dans un bécher, en utilisant une plaque chauffante et un thermomètre pour déterminer leurs températures de fusion.

V.3.2.3-Analyse thermogravimétriques (ATG) :

L'ATG permet de mesurer les variations de masse en fonction de la température. Le traitement thermique peut être isotherme ou montée en température. Une courbe thermogravimétrique représente donc la variation de masse de l'échantillon, en fonction de la température ou du temps. De plus, la courbe représentant la dérivée de la perte de masse en fonction de la température peut être tracée. [3]

V.3.2.4-Analyse thermique différentielle (ATD) :

L'analyse thermique différentielle est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un composé est chauffé. La courbe obtenue met en évidence les pertes d'eau (réactions endothermiques), mais aussi les recristallisations, les recombinaisons (réactions exothermiques) et les phénomènes d'oxydation de matière organique [3].

V.3.3-Caractérisation mécanique :

V.3.3.1- La microdureté :

La dureté d'un matériau définit la résistance qu'oppose une surface de l'échantillon à la pénétration d'un poinçon, par exemple une bille en acier trempé (dureté Brinell) ou une pyramide en diamant

(dureté Vickers). S'il y résiste bien, il est dit dur, sinon il est dit mou. La dureté se mesure sur différentes échelles selon le type de matériau considéré. [74]

Principe de l'essai de dureté Vickers : [75]

Le procédé Vickers est le procédé de mesure de dureté le plus précis, et concerne le domaine de mesure le plus large. L'essai de dureté Vickers fait appel à un pénétrateur de forme pyramidal. La pyramide est en diamant et à une base carrée d'angle au sommet 136°, appliquée avec une force. Cette force est appliquée en 10 à 15 s, sans à-coup, jusqu'à sa valeur maximale. Elle est ensuite retirée. On mesure la longueur d moyenne des deux diagonales de l'empreinte, à l'aide d'un système optique. La dureté Vickers HV est donnée par la relation suivante :

$$\text{Dureté Vickers} = 1.854 \frac{0.152 F}{d^2} \dots\dots\dots(V.2)$$

Où F est la charge appliquée en kgf et d, la diagonale de l'empreinte en millimètres. La profondeur de pénétration H est $H = d / 7$.

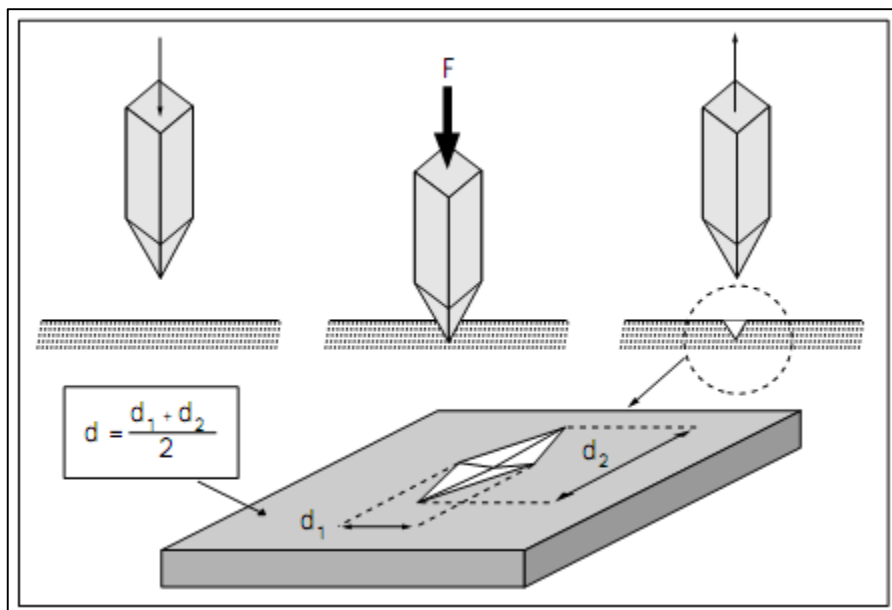


Figure V.8 : Principe de dureté Vickers. [75]

L'avantage d'un pénétrateur pyramidal (comme d'un pénétrateur conique) est que la loi de similitude est automatiquement respectée et, quand on fait varier la charge, on obtient des empreintes géométriquement semblables entre elles, donc des valeurs identiques pour la dureté. De plus, l'avantage du diamant est l'absence de déformation du pénétrateur quand on mesure des duretés élevées.

Cette technique s'apparente à la pénétrabilité (normalisé sous le code NF EN 1426) utilisée pour caractériser des matériaux semi-solides tels que les bitumes.

Généralement la gamme des forces utilisables (5 à 100 kgf) permet d'appliquer cette méthode avec toutes les dimensions d'échantillons. En choisissant la force donnant une empreinte telle que la diagonale d doit être inférieure aux deux tiers de l'épaisseur.

Préparation de l'échantillon :

- Collage à froid de l'échantillon sur un support en résine époxy
- polissage mécanique au papier émeri de grade 1200, suivi d'un polissage de finition à la suspension diamantée 1μ pour l'obtention d'une bonne qualité de surface
- lavage à l'eau
- séchage

Mesure :

La microdureté des échantillons a été mesurée à l'aide d'un microduromètre MITUTOYO de type HM100 au département de génie métallurgique.



Figure V.9 : Vue générale du microduromètre

Chapitre IV :
Résultats et discussions

Après quelques rappels théoriques et le choix des méthodes de caractérisation des chapitres précédents, nous essayerons dans ce chapitre d'exposer les principaux résultats expérimentaux et d'en tirer les principales observations.

VI.1-Caractérisation morphologique :

La microscopie optique permet d'obtenir d'une part une image sur l'effet de modification de l'argile et d'autre part une observation directe de la dispersion des argiles au sein du polymère recyclé. Cette étude permet de connaître et de comprendre en partie les phénomènes responsables des mauvaises qualités mécaniques. Celles-ci dépendent non seulement de la composition des mélanges, mais aussi des procédés mis en œuvre. [76]

L'un de nos objectifs étant d'étudier la morphologie et les propriétés des composites, la caractérisation préalable de l'argile est nécessaire.

VI.1.1-Bentonite naturelle :

L'observation par microscopie optique de la bentonite naturelle permet d'avoir des précisions sur leur structure et sur leur homogénéité. L'image obtenue pour la bentonite naturelle étudiée, est présentée sur la figure VI.1, qui montre de gros agglomérats de différentes tailles (quelques μm), avec une forme non homogène. Pour les particules individuelles, la plupart d'entre elles ont des découpes clairement reconnaissables. Les plaquettes les plus minces tendent à former les agglomérats épais et grands.

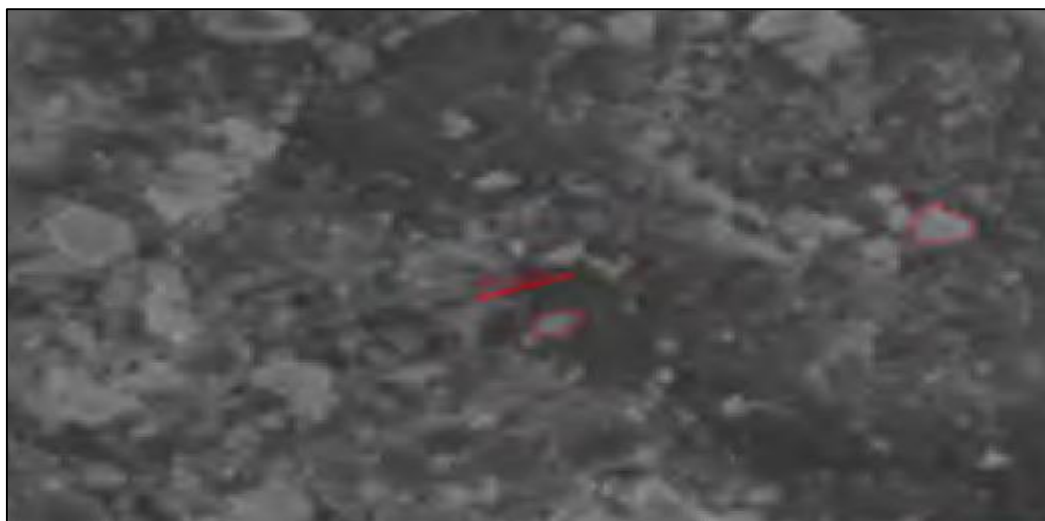
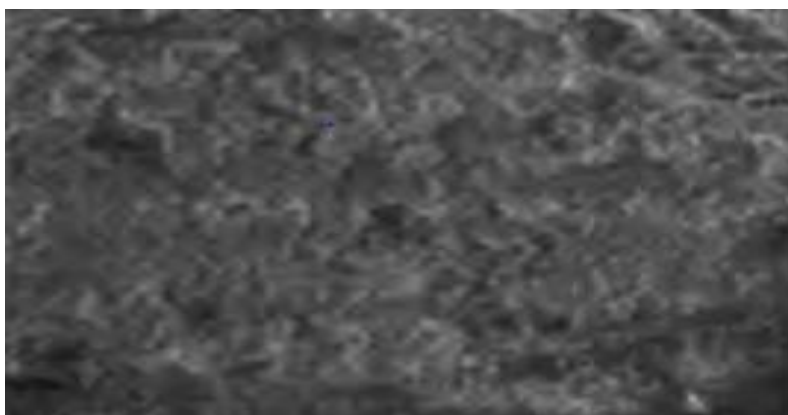


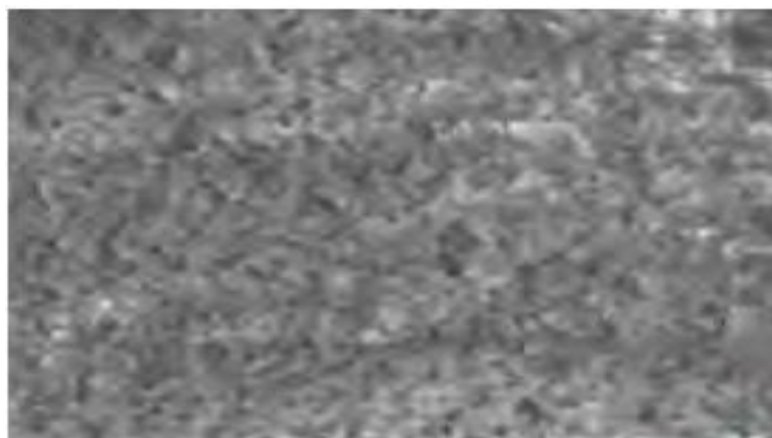
Figure VI.1 : Morphologie de la bentonite naturelle.

V.1.2-Bentonite organophile (modifiée par HDTA) :

La morphologie de la bentonite modifiée avec le bromure d'hexadécyltriméthylammonium est représentée sur la figure VI. 2 .On remarque là que la morphologie des argiles modifiées a changé. Dans ce cas, les agglomérats ont une forme plus ou moins homogène et présentent une taille moins importante que celle de la bentonite naturelle (figure VI.2.a), ce qui implique que la modification a détruit la structure primaire flocculée et les particules sont devenues irrégulières dans la forme et fibreuses avec une répartition homogène sous forme de filaments, et elles sont aussi devenues plus claires VI.2.b. [76] Le changement de la forme des particules due à l'effet de l'organophilisation de l'argile.



(a)



(b)

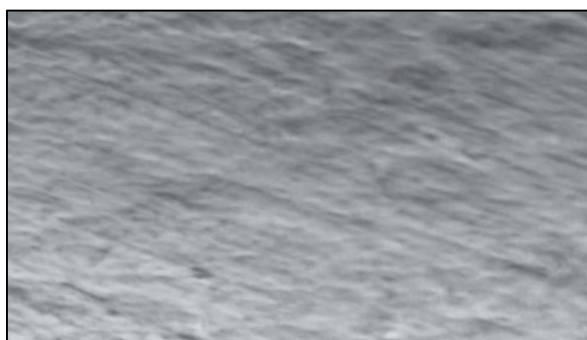
Figure VI.2 : Morphologie de la bentonite modifiée

D'après les résultats du microscope optique, on peut conclure que la bentonite a été bien modifiée avec le bromure d'hexadécyltriméthylammonium, ceci est confirmé par la modification de la morphologie. Toutefois ces résultats devraient être complétés par d'autres analyses.

VI.1.3-Caractérisation des composites PEhdr /bentonite :

Les figures VI.3(b), VI.3(d) et VI.3(g) représentent les micrographes en microscope optique des composites PEhdr / bentonite non modifiée (E2, E3 et E4), ceux-ci montrent que les agrégats des particules sont grands par rapport à ceux des composites E5, E6 et E7 (voir les fig. VI.3 (e), VI.3 (c) et VI.3 (f)), dont les argiles sont modifiées. Donc la modification de l'argile avant son incorporation à la matrice polymère favorise bien sa dispersion dans le polymère, mêmes observations ont été notées par S.K. Sharma et S.K. Nayak [77].

La formation de ces agrégats de grande taille dans le cas des composites dont la bentonite n'est pas modifiée, ne permet pas d'obtenir un matériau ayant une structure homogène (voir les figures VI.3(b), VI.3(d) et VI.3(g)). Cependant les figures VI.3 (e), VI.3 (c) et VI.3 (f) dont les argiles sont modifiées indiquent une morphologie plus homogène et une nette augmentation de la qualité de la dispersion. Cette amélioration est attribuée à l'adhésion interfoliaire entre le polymère et la charge.



E1 (a)



E2 (b)



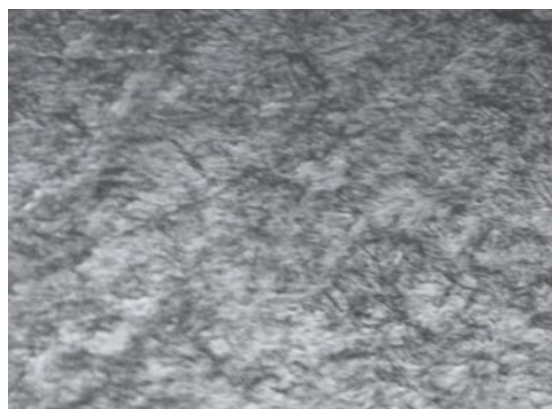
E5 (c)



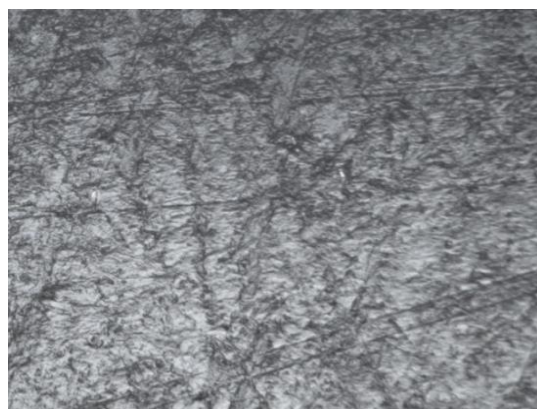
E3 (d)



E 6 (e)



E7 (f)



E4(g)

Figure VI.3 : Morphologies du PEhd recyclé et des composites préparés.

La dispersion et la distribution des charges sont donc deux caractéristiques essentielles qui vont influencer sur les propriétés finales des composites. La dispersion traduit le niveau d'agglomération des renforts, tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon ce qui est expliqué dans la figure VI.4. [45]

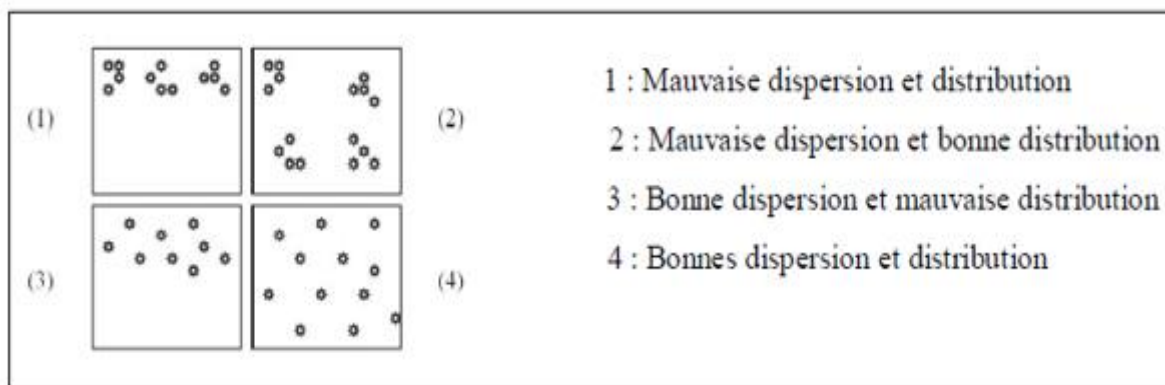


Figure VI.4 : Concept de distribution dans les composites. [45]

Une des contraintes au développement des composites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène des renforts. Sans une bonne dispersion et distribution on perd non seulement l'avantage de l'importance surface de contact, mais on augmente le risque d'agrégats qui jouent le rôle de défauts et limitent les propriétés des matériaux, comme la montre la morphologie observée sur la figure VI.5, qui révèle l'existence d'agglomérats de grande taille, réalisée sur un échantillon contenant 10 % (E 4) de bentonite sodique (non modifiée).

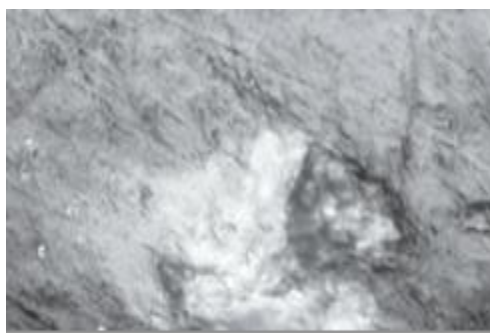


Figure VI.5 : Observation de mauvaise distribution d'argile

VI.2-Characterisations thermiques :

VI.2.1-Températures de fusion et de ramollissement :

Les résultats des températures de fusion et de ramollissement obtenus pour les mélanges PEhdr / bentonite à différents pourcentages sont regroupés dans le tableau V.1, avec une précision de $\pm 2^\circ\text{C}$.

On remarque d'après ces résultats obtenus, que la présence d'argile modifie de manière importante les températures de fusion et de ramollissement des mélanges les résultats vont dans le

sens d'une amélioration des propriétés thermiques par ajout d'argile au polymère (figure VI.6 et VI.6). Donc par rapport au PEhdr tout seul, les effets de l'ajout de bentonite et de la quantité ajoutée sur les températures de fusion et de ramollissement ont été observés, ce qui peut être attribué à l'influence des particules d'argile sur la mobilité des chaînes, qui est réduite comme montré par Gilman J.W. [64] et Sinha Ray [65]. En effet une chaîne qui peut bouger facilement donnera un polymère avec une basse température de fusion et de ramollissement, alors qu'une chaîne qui bouge difficilement donne un polymère à haute T_F et T_R . Plus les chaînes bougent facilement, moins on a besoin de fournir d'énergie pour que les chaînes commencent à remuer et sortent de l'état rigide pour entrer dans l'état caoutchouteux puis dans l'état liquide.

Nomenclature	Composition	Température de fusion °C	Température de ramollissement °C		
			T ₁	T ₂	T _m
E1	PEhdr 100%	129	T ₁	T ₂	T _m
			118.5	121	119.75
E2	PEhdr / Bentonite naturelle 99% / 1%	130.6	T ₁	T ₂	T _m
			122.2	121.6	121.9
E3	PEhdr / Bentonite naturelle 95% / 5%	133.3	T ₁	T ₂	T _m
			124	125.3	124.6
E4	PEhdr / Bentonite naturelle 90% / 10%	137.8	T ₁	T ₂	T _m
			127.2	126.8	127
E5	PEhdr / Bentonite modifiée 99% / 1%	131	T ₁	T ₂	T _m
			123.4	121.5	122.4
E6	PEhdr / Bentonite modifiée 95% / 5%	135.4	T ₁	T ₂	T _m
			125.6	126.2	125.9
E7	PEhdr / Bentonite modifiée 90% / 10%	139.2	T ₁	T ₂	T _m
			128.5	127.9	128.2

Tableau VI.1 : Températures de fusion et de ramollissement du PEhd recyclé et des composites préparés.

Cette diminution de la mobilité des segments de chaînes, due au confinement du PEhdr à l'intérieur des feuillets de bentonite, peut en être l'explication.

D'autre part, pour les différentes compositions, on remarque une influence du type de bentonite, modifiée ou non sur les températures de fusion et de ramollissement des mélanges : elles sont supérieures lorsque la bentonite est modifiée par rapport à leurs homologues non modifiées ; ceci peut être interprété par la bonne dispersion des particules d'argiles au sein du PEhdr pour les mélanges dans le premier cas.

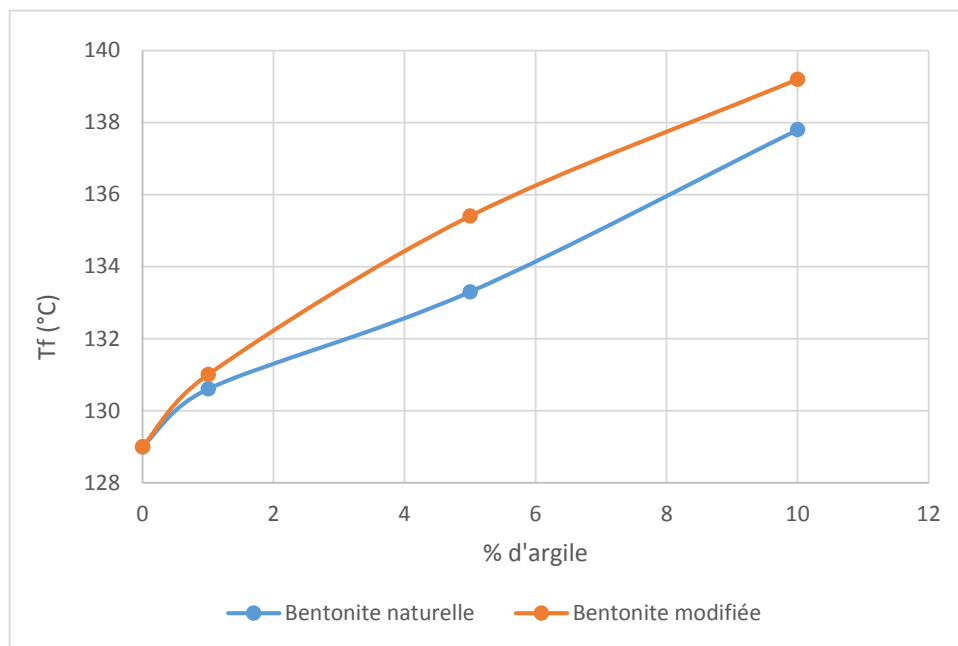


Figure VI.6 : Variation de la température de fusion de mélanges PEhdr/bentonite préparés en fonction du % de la bentonite.

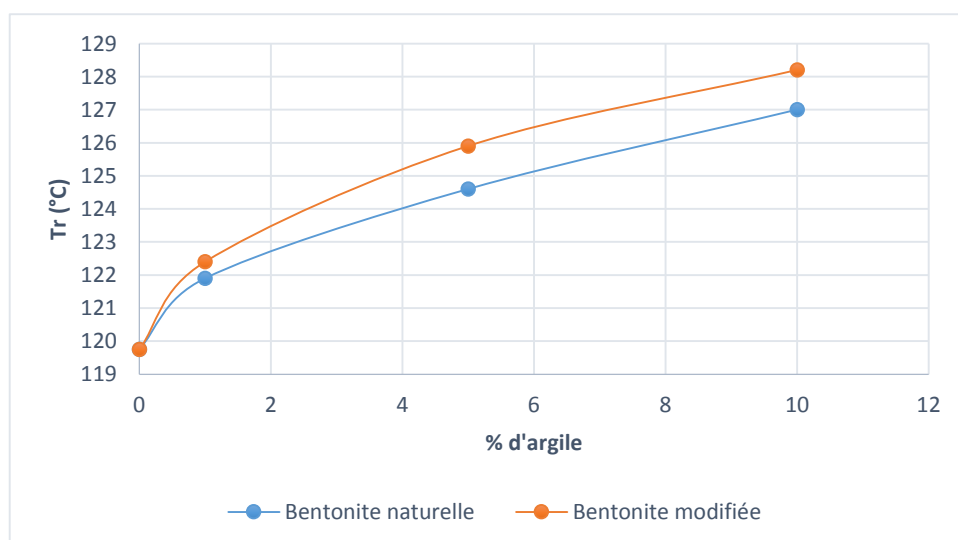


Figure VI.7 : Variation de la température de ramollissement de mélanges PEhdr/bentonite préparés en fonction du % de la bentonite.

La variation des températures de fusion et de ramollissement veut dire amélioration du domaine d'utilisation, domaine de température où le matériau a la propriété désirée. De plus, une température de fusion ou de ramollissement plus élevée devrait permettre d'avoir une bonne tenue mécanique.

Pour le vérifier nous avons procédé par la suite à des essais de résistance permettant de confirmer cette hypothèse.

VI.3- Caractéristique mécanique :

VI.3.1- Microdureté Vickers :

Les résultats de la microdureté Vickers sont présentés dans le tableau VI.2 :

Nomenclature	Composition	Microdureté Vickers			
		Essais 1	Essais 2	Essais 3	La moyenne
E1	PEhdr 100 %	Essais 1	Essais 2	Essais 3	La moyenne
		12.4	12.9	11.9	12.4
E2	PEhdr / Bentonite naturelle 99% / 1 %	Essais 1	Essais 2	Essais 3	La moyenne
		13.4	14.1	13.8	13.7
E3	PEhdr / Bentonite naturelle 95 % / 5 %	Essais 1	Essais 2	Essais 3	La moyenne
		17.5	16.7	16.9	17.0
E4	PEhdr / Bentonite naturelle 90% / 10%	Essais 1	Essais 2	Essais 3	La moyenne
		11.6	12.8	12	12.1
E5	PEhdr / Bentonite modifiée 99% / 1%	Essais 1	Essais 2	Essais 3	La moyenne
		13.8	14.6	14.9	14.4
E6	PEhdr / Bentonite modifiée 95 / 5	Essais 1	Essais 2	Essais 3	La moyenne
		18.7	18.4	17.6	18.2
E7	PEhdr / Bentonite modifiée 90 / 10	Essais 1	Essais 2	Essais 3	La moyenne
		12.3	11.9	12.7	12.3

Tableau VI.2 : Valeurs de la microdureté du PEhd recyclé et des composites préparés.

Pour les échantillons E2, E3, E5 et E6 on note une croissance nette de la microdureté avec l'augmentation de la fraction massique de la charge incorporée (bentonite) par rapport à la matrice seule. La taille et la dispersion des renforts ainsi que l'existence de plus fortes interactions entre le polymère et le renfort à cause des grandes surfaces spécifiques de la bentonite et donc fortes interactions physiques avec le polymère sont sans doute responsables de cette augmentation observée, un résultat similaire a été observé par Chungui Zhao et al [78], en étudiant les propriétés mécaniques des composites polyéthylène/argile.

Donc il existe une très grande relation entre les propriétés mécaniques et physiques du matériau chargé et la géométrie de la charge. En l'occurrence, il existe une relation entre la microdureté et la surface spécifique des particules de charge. En particulier, l'augmentation de la surface spécifique des particules augmente la résistance mécanique du matériau [45].

De ce point de vue, la bentonite est donc un excellent choix (surface spécifique élevée).

Ces résultats obtenus montrent ainsi que la microdureté est plus importante pour les mélanges à base d'argiles modifiées, par rapport à ceux non modifiés (figure VI.8), ce qui peut être attribué à la bonne dispersion de la bentonite organomodifiée dans le polymère recyclé (PEhdr).

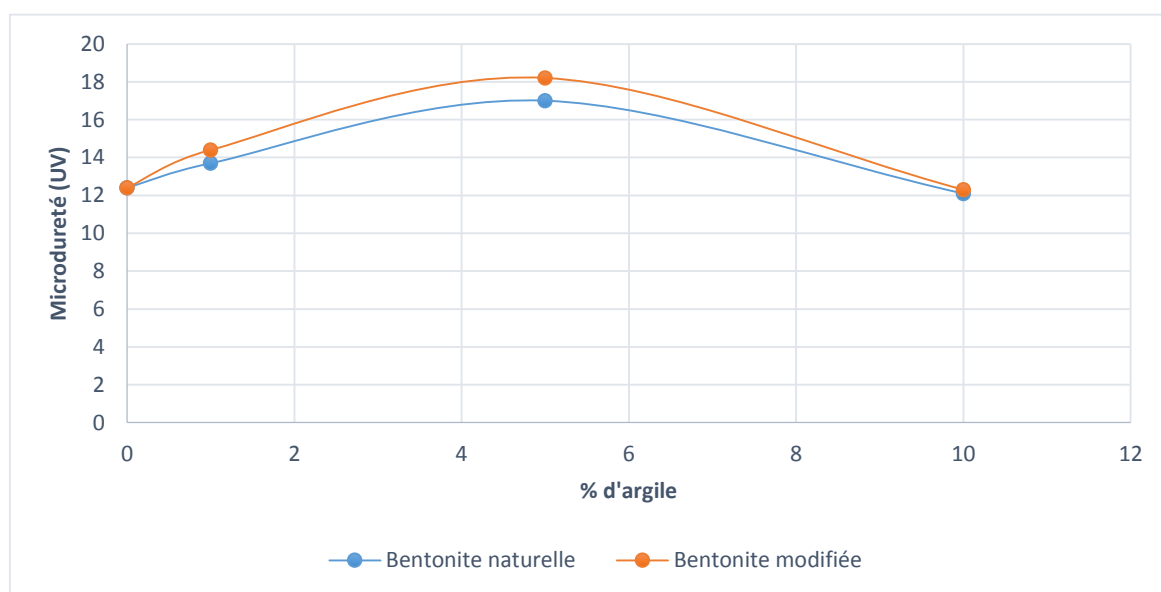


Figure VI.8 : Evaluation de la microdureté de mélanges PEhdr/bentonite préparés en fonction du % de la bentonite.

Cependant, pour les échantillons E4 et E7 la microdureté diminue, l'ajout d'une forte quantité de charge conduit à une moins bonne dispersion et une intercalation incomplète induisant une altération et également une diminution de la microdureté pour les deux types de bentonite. Ceci

peut être dû à la reformation d'agrégats de plus grandes tailles. Ce qui a été également observé dans quelques études. En effet, A. Vermogen [58] a étudié dans ses travaux l'évolution de la dureté et de la déformation du polyéthylène en fonction du taux de charges, il a montré un accroissement notable jusqu'à une concentration d'environ 7% en poids d'argiles. Au-delà de cette concentration optimale, il y a une diminution de ces deux propriétés.

Pour ce qui concerne nos expériences qui donnent les meilleurs résultats à 5% de bentonite, l'optimum devrait également se situer aux alentours de 5 à 7%.

VI.4-Conclusion :

Dans notre travail, nous avons pu modifier la bentonite par un échange cationique et de préparer des composites à base des déchets de PEhd et de bentonite (naturelle et modifiée) par voie fondue.

Les résultats en microscope optique montrent une bonne dispersion de la bentonite modifiée au sein du polymère recyclé.

Pour le comportement mécanique, il est intéressant de noter que l'ajout de 1 à 5% en poids de bentonite modifiée a augmenté considérablement la microdureté du polyéthylène haute densité recyclé comparativement à celle du PEhd mélangé à de la bentonite naturelle. Ceci est expliqué par les fortes interactions physiques de la bentonite modifiée avec le polymère recyclé.

Les températures de fusion et de ramollissement du PEhd recyclé ont également améliorées par l'ajout des deux bentonites, avec un plus pour la bentonite modifiée ajoutée au polyéthylène haute densité recyclé par rapport à la bentonite naturelle.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté a été consacré à l'étude de matériaux composites à base de polymère recyclé. Après des premiers essais non concluants sur le PET, notre choix s'est porté sur le polyéthylène haute densité recyclé mélangé à une argile naturelle ou modifiée.

Dans la première partie du travail, nous avons collecté des bouchons blancs de bouteilles d'eau minérale usagés et les avons transformés par découpage en des paillettes de PEhd recyclé.

Ensuite nous avons procédé à la modification de l'argile par échange cationique des ions Na^+ par le bromure d'hexadécyltriméthylammonium. Cette modification a deux intérêts :

- 1) Conférer à cette bentonite un caractère organophile compatible avec la nature organique du PEhd recyclé.
- 2) Augmenter la distance interlamellaire entre les feuillets de bentonite pour que les chaînes du polymère puissent glisser entre ces feuillets.

L'observation par microscopie optique de la bentonite modifiée nous a permis de faire des observations sur leur structure et leur homogénéité par rapport à la bentonite naturelle, donc l'échange cationique a été réussi. Le changement de la forme des particules est dû à l'effet de l'organophilisation de cette bentonite.

La dernière partie est consacrée à la préparation et caractérisation des composites de PEhd recyclé/bentonite naturelle et PEhd recyclé /bentonite modifiée en faisant varier la teneur de ces deux bentonites entre 1, 5 et 10%. Ces composites ont été élaborés manuellement par voie fondue.

Plusieurs techniques : microscopie optique, test mécanique de dureté et mesure des températures de fusion et de ramollissement sont utilisées pour étudier et caractériser les propriétés de ces composites préparés.

On a pu constater d'après cette étude, que l'incorporation de la bentonite modifiée à différentes teneurs donne une très bonne dispersion au sein du polymère recyclé, par contre la morphologie des mélanges PEhd recyclés/bentonite naturelle se caractérise par une mauvaise dispersion de cette bentonite au sein du PEhd recyclé avec formation d'agrégats de grande taille, comme l'indique la caractérisation des composites par la microscopie optique. Ceci justifie à posteriori l'opération préalable de modification de la bentonite.

En présence de bentonite modifiée (entre 1 et 5%), la microdureté du polyéthylène haute densité recyclé a augmenté considérablement comparativement à celle du PEhd mélangé à de la bentonite naturelle. Ceci indique une amélioration évidente des interactions à l'interface

PEhd recyclé/bentonite organophile, donc une bonne adhésion et une meilleure dispersion de cette bentonite au sein du polymère recyclé.

Les températures de fusion et de ramollissement des composites préparés avec les deux argiles modifiées sont également nettement augmentées par rapport au PEhd tout seul, cette amélioration est plus nette dans le cas de la bentonite modifiée, dont la dispersion dans la matrice polymère est meilleure. En effet, les propriétés thermiques des composites dépendent de la quantité de charge incorporée et de l'état de sa dispersion.

L'amélioration des propriétés thermiques permet d'entrevoir de grandes perspectives en termes d'utilisation de ces matériaux, entre autres, dans l'industrie électronique de puissance où les composants peuvent être soumis à des températures importantes et dans d'autres applications pour lesquelles les températures de ramollissement et de fusion doivent être relativement élevées.

En conclusion, dans le cas des polymères, recyclés ou vierges, la bonne dispersion de la charge au sein de la matrice est un paramètre crucial, et ne peut être obtenue que par incorporation d'une argile bien modifiée afin de lui conférer un caractère organophile compatible avec la nature organique du polymère. Plus l'argile est organophile, plus la dispersion des particules est fine et plus la dispersion de la charge est homogène.

Cette bonne dispersion permet d'obtenir des propriétés meilleures comparativement à celles des matériaux préparés avec d'une argile naturelle.

Vu l'amélioration de certaines propriétés mécaniques et thermiques du composite obtenu, il serait intéressant d'étudier d'autres propriétés afin de voir l'effet d'ajout d'argile à différents taux, et cela dans le but d'améliorer les propriétés des polymères recyclés et donc d'envisager des valorisations plus intéressantes pour ces déchets plastiques. D'après la littérature, l'ajout de ces particules d'argile dans des polymères améliore fortement leur résistance au choc, leur élasticité et rupture, leur stabilité thermique et dimensionnelle, leur conductivité électrique, leur perméabilité aux gaz, comme l'oxygène ou la vapeur d'eau ainsi que leur propriétés de retard à la flamme, surtout s'il y a une compatibilité entre l'argile et le polymère. La réalisation de tout ou partie de ces essais permettrait de compléter et de mettre en valeur davantage ce travail, qui a été limité en grande partie par les conditions matérielles défavorables rencontrées.

Les obstacles levés, nous pourrions envisager de donner une suite et compléter cette étude.

Il serait donc fort intéressant d'étudier d'autres caractéristiques des composites préparés.

Référence bibliographiques

- [1] : A. Gaboune, « Utilisation de la technique de compoundage par Polymérisation pour la préparation de Nanocomposite de polyéthylène/ montmorillonite, Mémoire pour l'obtention du grade de maître ès sciences, Université Laval Québec(2006).
- [2]: S. Pavlidoua, C.D. Papaspyrides, « A review on polymer-layered silicate nanocomposites », Progress in Polymer Science, 33, 1119–1198, (2008).
- [3] : S. Solarski, «Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites», Thèse de Doctorat, Université de Lille, (2006).
- [4] : H.Marcel, Fonction emballage, Techniques de l'ingénieur, Traité Conception d'emballage, (AG6000).
- [5] : R .Dimitrion, « Procédés électriques dans l'emballage et le conditionnement : emballage et environnement », (1996).
- [6]: G.L.Roberston, « Food packaging: Principles and Practice” Second Edition, (2005).
- [7] : W. Arabi Lakhdar, S. Saidi, «Etude des interactions contenants-contenus : Cas des emballages destinés aux corps gras», Mémoire de fin d'études en Génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, (2013).
- [8] : N.Gontard, « Les différents types d'emballages. Matériaux et propriétés », (1999)
- [9] : Dossier Enseignant, Cap Sciences, « Différents types de matières plastiques », (2006).
- [10] : R.Maurice ; Emballages plastiques ; Techniques de l'ingénieur, Traité [Archives] Logistique (A9780).
- [11] : Dossier CTAC (Conseil de la transformation agroalimentaire et des produits de consommation), « Guide de l'emballage alimentaire », (2009).
- [12] : Site internet : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polyéthylène>.
- [13] : R. Dossogne «polyéthylène haute densité PE-HD» ; Techniques de l'ingénieur, Traité [Archives] plastique et composites (A3315).
- [14] : N. Schultz, «Comparaison entre les polyéthylènes haute et basse densité PEhd et PEbd», <http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/teach/PEhd/index.html>
- [15]: M. B. Shriver, K.Beiter, K Ishii, «Characterisation of recycled Injection molded plastics for material life-cycle analysis», SPE ANTEC Proceedings, May (1994).
- [16] : A.Colbeaux, «Compatibilisation de mélanges PP/PE par extrusion réactive», thèse de doctorat. Laboratoire des Matériaux Macromoléculaire de L'INSA de Lyon, (2001).
- [17]: Document «An analysis of European latest plastics production, demand and waste data» Plastics – the Facts 2011.

Référence bibliographiques

- [18] : Mme N.Cherifa, « Résistance à l'impact d'un polypropylène recyclé », Mémoire de Magister, Spécialité : Polymères et composites. Université M'hamed Bougara de Boumerdes ,(2007)
- [19] : M. Murat « Valorisation des déchets et des sous-produits industriels », Masson, Paris (1990).
- [20] : Site web
<http://www.futurasciences.com/magazines/environnement/infos/dico/d/developpement-durable-recyclage-5774/>
- [21] : T. Kallel, « Etude des mélanges PE/PS contribution au recyclage », thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (2003).
- [22]: A.G. Arthur, A. Salmiaton, J. Hernandez ,Martinez, A. Akah, « Feedstock recycling of polymer wastes», Current Opinion in Solid State and Materials Science, 8, p.419–425,(2004).
- [23]: V. Jankauskaite, G. Macijauskas, R.Lygaitis, «Polyethylene terephthalate waste recycling and application possibilities: a review », 1-9 (2008).
- [24]: S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, « Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review», Waste Management, 29, p.2625–2643, (2009).
- [25] : G. Vicente, J. Aguado, D.P. Serrano, N. Sanchez , «HDPE chemical recycling promoted by phenol solvent », J. Anal .Appl .Pyrol, 366–371, (2009).
- [26] : N. K. Ciliz, E. Ekinci, C. E. Snap, « Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene », Waste Management, 24, pp. 173–181,(2004).
- [27] : S. Kheloufi, « Etude de possibilités de recyclage de déchets plastiques de la wilaya de Bejaia », Mémoire magister, Filière : Génie des procédés. Université A/Mira de Bejaia. Algérie, (2012).
- [28] : N. Dotreppe, Grisard « Déchets solides industriels et urbains », édition Cebuoc, liege (1986).
- [29]: G. Vicente, J. Aguado, D.P. Serrano, N. Sanchez , “HDPE chemical recycling promoted by phenol solvent”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 85 (2009).
- [30]: N. Miskolczia, L. Barthaa, G. Deaka, B. Joverb, D. Kallo, “Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 235–242, (2004).
- [31]: A. Angyal, N. Miskolczi, L. Bartha, I. Valkai, “Catalytic cracking of polyethylene waste in horizontal tube reactor”, Polymer Degradation and Stability, 1678–1683, (2009).

Référence bibliographiques

- [32]: M.L. Mastellone, F. Perugini, M. Ponte, U. Arena, “Fluidized bed pyrolysis of a recycled polyethylene”, *Polymer Degradation and Stability*, 479–487, (2002).
- [33]: M.Cemal, Y.Mehmet Y., “Examination of the possibility of recycling and utilizing recycled polyethylene and polypropylene”, *Materials and Design*, 701–705, (2008).
- [34]: S. Luzuriaga, J. Kovarova, I. Fortelny, “Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: Properties and thermal stability”, *Polymer Degradation and Stability*, 1226-1232(2006).
- [35]: D.S. Achilias, C. Roupakias, P. Megalokonomos, A.A. Lappas, E.V. Antonakou, “Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP)”, *Journal of Hazardous Materials*, 536–542, (2007).
- [36]: S.A. Cruz, M. Zanin, “Evaluation and identification of degradative processes in post-consumer recycled high-density polyethylene”, *Polymer Degradation and Stability*, 31–37, (2003).
- [37] : G. Ait Cherif, « Recyclage des déchets de polyéthylène utilisé en emballage du lait dans les nanocomposites », mémoire magister, université A/Mira de Bejaia. Algérie, (2011).
- [38] : C. Fuentes, J. A. Sandoval, A. Jerez, F. J. Navarro, F. J. Martinez, P. Partal, C. Gallegos, “Evaluation of thermal and mechanical properties of recycled polyethylene modified bitumen”, *Polymer Testing* , 1005–1012, (2008).
- [39]: J.E. Martin, C. Valencia, M.C. Sanchez, J.M. Franco, C. Gallegos, “Development of new lubricating grease formulations using recycled polyethylene as rheology modifier additive”, *European Polymer Journal* , 139–149, (2007).
- [40] : H. Suquet, C.Malard, E. Copin et H.Pezerat, *Clay Miner*, 16, pp. 53-67, (1981).
- [41] : A.Meziani, « Synthèse et propriétés de polymères renforcés à matrice polyacrylate et polyépoxyde », Mémoire magister. Université hadj-Lakhdar de Batna. Algérie, (2012).
- [42] : BOUTARFA Mustapha, «Caractérisation physique et rhéologique de la bentonite de Maghnia », Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d’Oran, (2012).
- [43] : M.W.Lertimolnun ; Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, (2006).
- [44] : S. Boucard, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, (2004).
- [45] : J.M. Gloaguen, J. M. Lefebvre, “Nanocomposites polymères/silicates en feuillets”, *Techniques de l’Ingénieur*, Réf. AM5205.
- [46]: R. A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 5, 1694-1696 (1993).
- [47] : N. Touati, « Etude du Recyclage et du Vieillissement Accéléré de Nanocomposites à Base de Polypropylène/Montmorillonite », Thèse de doctorat, Université A/Mira de Bejaia. Algérie, (2011).

Référence bibliographiques

- [48]: S. Pavlidoua, C.D. Papaspyrides, « A review on polymer-layered silicate nanocomposites », *Progress in Polymer Science*, 1119–1198, (2008).
- [49] : L. B. de Paiva, A. R. Morales, Francisco R. Valenzuela Diaz, « Organoclays : Properties, preparation and applications », *Applied Clay Science*, 8–24, (2008).
- [50]: T.Kwolek, M.Hodorowicz, K. Standnick, J.Czapkiewicz, « Adsorption isotherms of homologous alkyl-dimethyl-benzylammonium bromides on sodium montmorillonite ». *J. Colloid Interface Sci.*, 14–19 (2003).
- [51] : S.Hibon ; Elaboration de formulations Polyuréthane/Nanocharges minérales : Influence des charges sur la synthèse des prépolymères et sur les propriétés des matériaux finaux, Thèse de Doctorat, Institut INSA de Lyon, (2006).
- [52] : M.W.Lertimolnun ; Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, (2006).
- [53] : Nadra Kerboua, « Etude du recyclage de déchets de polyéthylène téréphtalate (pet) utilise pour la fabrication de bouteilles (eaux minérales) », Thèse de Doctorat, Filière : Génie des procédés. Université A/Mira de Bejaia. Algérie, (2010).
- [54] : M. N. Andres Perez, « Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nanocomposites Silicones », thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, (2008).
- [55] : P. Amarelis, « Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires », thèse doctorat, Université Paris 6, France (2005).
- [56]: Okada A., Kawasumi M., Toshio K., Osami K., “Synthesis and characterization of a new nylon 6-clay hybrid”. *Polymer Preprints*, 28, 447-448, (1987).
- [57] : S. Boucard, « Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la structuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu », thèse doctorat, l’Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (2004).
- [58] : A. Vermogen, « Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires », thèse doctorat, l’Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (2006).
- [59]: J.Y.Lee, H.K.Lee, «Characterization of organobentonite used for polymer composites». *Mater. Chem. Phys.* 410–415 (2004).
- [60]: G.Gorrasi, M.Tortora, V.Vittoria, E.Pollet, B.Lepoittevin, M .Alexandre, “Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite composites: effect of clay dispersion”, *Polymer*, 44:2271–9, (2003).
- [61]: J.Shelley, P.T.Mather, K.L.Devries., “Reinforcement and environmental degradation of nylon 6/clay nanocomposites”. *Polymer*, 42:5849–58, (2002).

Référence bibliographiques

- [62]: M.Alexandre, A.Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, p. 1-63 (2000).
- [63]: Blumstein, A., Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the inserted polymer. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, p. 2665-2672, (1965).
- [64]: Gilman J.W., “Flammability and thermal stability studies of polymer layered silicate (clay) composites”, *Applied Clay Science*, 11, 163-170, (1999).
- [65]: R. Sinha, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, New polylactide-layered silicate Composites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer*, p: 857-866, (2003).
- [66]: L.Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Synthesis and Properties of Polyimide-clay Hybrid. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, p: 2493-2498, (1993).
- [67]: P.Messersmith, P. Giannelis, Synthesis and Barrier Properties of Poly (ε-Caprolactone) Layered Silicate composites. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, p: 1047-1057, (1995).
- [68]: k. Strawheckeret, E. Manias, Structure and Properties of Poly (vinyl alcohol) /Na⁺montmorillonite Nanocomposites. *Chemistry of materials*, p: 2943-2949, (2000).
- [69]: R.K.Bharadwaj, Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate composites. *Macromolecules*, p: 9189-9192 (2001).
- [70]: T .Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, J.S. Parent, Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, p : 5483-5491, (2002).
- [71] : Site internet : www.geoflow.com
- [72] : Site internet : <http://www.futura-sciences.com/magazines/sante/infos/dico/d/medecine-microscope-optique-7773/>
- [73] : L'encyclopédie libre, «Point de ramollissement bille et anneau»
http://fr.wikipedia.org/wiki/Point_de_ramollissement_bille_et_anneau
- [74] : L'encyclopédie libre, «Dureté (matériau)»
[http://fr.wikipedia.org/wiki/Duret%C3%A9_\(mat%C3%A9riau\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Duret%C3%A9_(mat%C3%A9riau))
- [75] : Dossier Enseignant, ENSIBS (École nationale supérieure d'ingénieurs de Bretagne sud), «Essai de dureté Vickers », (2007/2008).
- [76]: A. Ozcan, C. Omeroglu, Y. Erdogan, A. Safa Ozcan, “Modification of bentonite with a cationic surfactant”, *Journal of Hazardous Materials*, 140, 173–179, (2007).
- [77]: S.K. Nayak, « Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on

Référence bibliographiques

physic-mechanical, thermal and morphological properties », *Polymer Degradation and Stability*, 94, 132–138, (2009).

[78]: C.Zhao, H.Qin, F.Gong, M.Feng, S.Zhang, M.Yang, «Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/ clay nanocomposites».China. *Polymer Degradation and Stability* p: 183-189, (2005)

[79] : K.Bouarouri, « Synthèse et Caractérisation de composés mixtes organo-inorganiques nanostructurés. Application dans le domaine des nanocomposites», Mémoire de Magister, Option : Génie Chimique. Université Ferhat Abbas-Setif ,(2007).