

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud MAMMARI de TIZI-OUZOU

ⵝⵓⵏⵉⵏⵉ ⵏ ⵉⵏⵉⵎⵉⵏⵉ ⵏ ⵉⵏⵉⵎⵉⵏⵉ

Faculté du Génie de la Construction

Département de Génie Mécanique



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du Diplôme de Master II Professionnelle

En Génie Mécanique

Option: Fabrication Mécanique et Productique

THEME

**CARACTERISATION DE MELANGES DE
POLYMERES PP/PEBD ET
APPLICATION AU RECYCLAGE DE DECHETS**

Présenté par :

M^r : HADJ SAID Boussad

Diriger par :

Promoteur: M^r. SALHI. A

M^{elle}: SADI Faroudja

Co-promoteur: M^r. ASMA.F

Année Universitaires: 2012/2013

Remerciements

Nos remerciements vont en premier lieu à nos chers parents pour leur énorme compréhension et sacrifices fournis tout au long de notre parcours. Nous tenons à remercier le responsable du laboratoire de métallurgie de l'entreprise ENIEM: M': ALIK et M' KHALFANE.S qui a veillé au bon déroulement des essais mécaniques.

Nos remerciements s'adressent également à :

- Toute l'équipe du laboratoire de notre Faculté Génie de la Construction.*
- Toute l'équipe de laboratoire de métallurgie de l'entreprise ENIEM.*

Nos vifs remerciements à notre promoteur Mr: SALHI.A pour son Encadrement et Pour les valeureux conseils et assistance

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail a ceux qui me pérenne la dignité,
l'honneur et la joie de ma vie mes très chers parents et je dis merci a
leurs soutien, patience et confiance.*

- ❖ A mes très chers frères*
- ❖ A mes chères sœurs*
- ❖ A tous les membres de ma famille tantes, cousins et cousines
chaque un par son nom*
- ❖ A mes amis (es)*
- ❖ A mon binôme Faroudja et toute sa famille*
- ❖ A tous les personnes qui nous ont aidés de prés et de loin*
- ❖ A vous tous je dédie ce travail*

Boussad

Dédicaces

A mon père et à ma mère les mots ne suffisent pas pour vous remercier, j'espère seulement que j'ai pu réaliser l'un de vos rêves en poursuivant mes études.

A mes frères et sœurs, chacun a contribué à sa manière à la réalisation de son travail.

A tous mes très chers ami(e)s qui m'ont toujours soutenue ainsi que mon ami et binôme Hadj Said Boussad et sa famille.

Sadi Faroudja

Sommaire

Introduction générale	1
PARTIE I : Partie bibliographique	
CHAPITRE I : Généralités sur les polymères	
I.1.Introduction	3
I.2.Historique	3
I.3.Différents types de matières plastiques	7
I.3.1.Les thermoplastiques	7
I.3.2. Les thermodurcissables.....	9
I.3.3. Les élastomères.....	9
I.4. Définition du polymère.....	10
I.5. Classification des polymères organique	11
I.5.1 Selon leur origine.....	11
I.5.2.Selon leur domaine d'application.....	12
I.5.3. Selon leur structure (dimensionnalité).....	12
I.6. Transformation des polymères	16
I.6.1.Thermoplastiques	16
I.6.2.Thermodurcissables	16
I.7.Quelques techniques de transformation des polymères	16
I.7.1. Injection par moulage	16
I.7.2.Injection soufflage.....	18
I.7.3. l'extrusion.....	22
I.7.4.thermoformage.....	28
I.8.Propriétés générales.....	32

CHAPITRE II : Mélange de Polymères

II.1. Introduction.....	33
II.2. Définition.....	33
II.3. Mélange de polymères.....	33
II.3.1. Mélange miscible.....	34
II.3.2. Mélange non miscible.....	34
II.3.4. Mélange compatible.....	35
II.4. Compatibilisation.....	35
II.4.1. Comptabilisation des mélanges hétérogènes	35
II.4.2. Objectifs de la compatibilisation.....	37
II.4.3. Méthodes de compatibilisation.....	37
II.4.4. Compatibilisation réactive in-situ.....	37
II.5. Utilisation d'un copolymère préformé.....	38
II .5.1 Principe.....	38
II.5.2 Influence de la nature du copolymère.....	38
II.5.3. Effet du taux de copolymère compatibilisant.....	39
II.5.4. Influence de la masse molaire du copolymère.....	39
II.6. Comparaison des deux méthodes de compatibilisation.....	40
II.7. Conclusion.....	41

CHAPITRE III : Application au recyclage des déchets

III.1. Introduction.....	42
III.2. Définition	42
III.3. Sources des déchets plastiques	43
III.4. méthodes de valorisation des matières plastiques	43

III.4.1. Valorisation mécanique.....	43
III.4.1.1. La collecte.....	43
III.4.1.2. Le tri	44
III.4.2. Valorisation chimique	45
III.4.3. Valorisation énergétique.....	45
III. 5. Les matières recyclées	46
III.5.1. Application de matières plastiques avant et après recyclage mécanique	47
III.6. Logos des matières recyclés	49
III. 6.1. Le système à 7 codes.....	50
III.7. Avantages et inconvénients du recyclage	52
III.7.1. Avantages	52
III.7.2. Inconvénients	52
III.8. Conclusion	52

PARTIE II : Partie expérimentale

CHAPITRE I : Elaboration du mélange

I.1. Introduction.....	53
I.2. Présentation de différents composants des mélanges élaborés.....	53
I.2.1. Polypropylène (PP).....	54
I.2.2. Polyéthylène (PE)	54
I.3. Elaboration des mélanges.....	55
I.4. Présentation de l'extrudeuse et de la machine à injection.....	58
I.4.1. Procédure d'extrusion.....	58

I.4.1.1. Profil de vis d'extrusion.....	60
I.4.2. Procédure d'injection.....	62
I.4.3. Paramètres d'extrusion retenus.....	63
I.5. Nomenclature des mélanges élaborés.....	64

CHAPITRE II : Caractérisation Mécanique

II.1. Introduction.....	65
II.2.Essais de traction.....	65
II.2.1. Formulation des mélanges.....	66
II.2.2.Présentation des éprouvettes normalisées	66
II.2.3.Présentation de la machine de traction	68
II.2.4.Procédure et protocole de l'essai.....	68
II.2.5.Propriétés mécaniques caractéristiques usuelles	69
II.2.6.Résultats et interprétations : Coubes contraintes – déformations	69
II.2.7.Propriétés mécaniques caractéristiques du mélange PP/PEBD.....	75
II.2.8.Evolution des propriétés mécaniques caractéristiques usuelles en fonction du pourcentage de PEBD	76
II.2.9.Conclusion	79
II.3. Essais de la microdureté	80
II.3.1. Appareillage	80
II.3.2.Principe de la microdureté.....	81
II.3.3.Matérialisation de l'empreinte.....	82
II.3.4.Résultats et analyse	83
II.3.5.Evolution des duretés Knoop en fonction du matériau	85

II.3.6.Conclusion.....	87
II.4.Essais de résilience.....	88
II.4.1. Les éprouvettes utilisées.....	88
II.4.2.Présentation de la machine de résilience.....	89
II.4.3.Principe de fonctionnement.....	90
II.4.4.Résultats obtenus.....	90
II.4.5.Conclusion.....	91

CHAPITRE III : Etude Morphologique des mélanges

III.1. Introduction	92
III.2. Microscope électronique à balayage (M E B)	92
III.2.1.Principe et performances.....	92
III.2.2.Fonctionnement simplifié	93
III.3.Types d'utilisation du MEB et les instruments spécialisés en conséquence.....	94
III.3.1.Protocole d'observation en MEB	95
III.4.Pour prendre une photo.....	95
III.5.Avant de sortir l'échantillon.....	96
III.6.Préparation et montage des échantillons	96
III.6. Morphologies des surfaces et faciès de rupture obtenue par microscope électronique à balayage du mélange PP/PEBD.....	97
III.7.Conclusion.....	102
Conclusion générale.....	103

LISTE DES FIGURES

PARTIE I : Partie bibliographique

CHAPITRE I : Généralités sur les polymères

Figure I.1 : Différentes fonctionnalités	11
Figure I.2 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire	13
Figure I.3 : Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel: le carbone graphite.....	13
Figure I.4 : Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel.....	14
Figure I.5 : présentation de la presse a injection.....	17
Figure I.6 : Presse à injection.....	18
Figure I.7 : souffleuse	19
Figure I.8 : Principe du moulage par soufflage des thermoplastique	20
Figure I.9 : étapes de soufflage par étirage axial.....	21
Figure I.10 : Schéma de principe d'une ligne de soufflage.....	22
Figure I.11 : procédé d'extrusion.....	22
Figure I.12 : extrudeuse.....	23
Figure I.13 : processuce d'extrusion	24
Figure I.14 : procédé d'extrusion soufflage.....	25
Figure I.15 : procédé d'extrusion gonflage.....	26
Figure I.16 : Lignes de soudure	27
Figure I.17 : répartition des épaisseurs dans un tube	28
Figure I.18 : procédé de thermoformage.....	29
Figure I.19 : plaque subit un thermoformage	29
Figure I.20 : le cycle de thermoformage	31

CHAPITRE II : Mélange de polymères

Figure II.1 : Interdépendance dans la nomenclature des mélanges polymères..... 34

Figure II.2: Mélange homogène une phase polymères miscibles et Mélange hétérogène plusieurs phases polymères immiscibles.....35

CHAPITRE III : Application au recyclage des déchets

Figure III.1 : la différente matière plastique a recyclées..... 48

PARTIE II : Partie expérimentale

CHAPITRE I : Elaboration du mélange

Figure I.1 : Mélangeur électrique 56

Figure I.2 : a)Système de refroidissement de la matière.b) La sortie de la matière de l'extrudeuse. c)Etireuse et découpage à l'aide de sécateur.....57

Figure I.3 : Présentation de l'appareil de Découpe (a) et du broyeur (b) 57

Figure I.4 : Machine à injection et moule éprouvette..... 58

Figure I.5 : Schéma de principe d'une extrudeuse mono-vis 59

Figure I.6 : Détail d'une zone de l'extrudeuse 60

Figure I.7 : Présentation du profil de la vis utilisée 61

Figure I.8 : Domaine de mise en œuvre du PE, PP, PS..... 63

CHAPITRE II : Caractérisation mécanique

Figure II.1 : Eprouvette normalisée 66

Figure II.2: L'éprouvette (a) avant l'essai ; éprouvette (b) après l'essai..... 67

Figure II.3: La machine de traction de type IBERTEST..... 68

Figure II.4 : Evolution de la courbe contrainte en fonction de déformation lors d'un essai de traction uniaxiale sur une éprouvette de PP/PEBD (vitesse de traction 10 mm)....70

Figure II.5 : Evolution de la courbe contrainte en fonction de déformation lors d'un essai de traction uniaxiale sur une éprouvette de PP/PEBD (vitesse de traction 10mm/mn).....	71
Figure II.6 : Evolution de la courbe contrainte en fonction de déformation lors d'un essai de traction uniaxiale sur une éprouvette de PP/PEBD (vitesse de traction 10mm/mn)...	71
Figure II.7: Evolution de la courbe contrainte en fonction de déformation lors d'un essai de traction uniaxiale sur une éprouvette de PP/PEBD (vitesse de traction 10mm/mn)....	71
Figure II.8 : Evolution de la courbe contrainte en fonction de déformation lors d'un essai de traction uniaxiale sur une éprouvette de PP/PEBD (vitesse de traction 10mm/mn).....	72
Figure II.9: Evolution de la courbe contrainte en fonction de déformation lors d'un essai de traction uniaxiale sur une éprouvette de PP/PEBD (vitesse de traction 10mm/mn).....	72
Figure II.10 : Evolution de la courbe contrainte en fonction de déformation lors d'un essai de traction uniaxiale sur une éprouvette de PP/PEBD (vitesse de traction 10mm/mn).	73
Figure II.11 : Evolution de la courbe contrainte en fonction de déformation lors d'un essai de traction uniaxiale sur une éprouvette de PP/PEBD (vitesse de traction 10mm/mn)..	73
Figure II.12: Evolution des courbes contraintes-déformations associées aux mélanges PP/PEBD à différentes concentrations.....	74
Figure II.13: Evolution du module de Young E en fonction de la composition PP/PEBD à vitesse de sollicitation fixée.....	74
Figure II.14 : Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement (σ_e) en fonction de la composition PP/PEBD à vitesse de sollicitation fixée.....	77
Figure II.15 : Evolution de la contrainte plastique (σ_p) en fonction de la composition PP/PEBD à vitesse de sollicitation fixée.....	77
Figure II.16 : Evolution de la contrainte à la rupture (σ_r) en fonction de la composition PP/PEBD à vitesse de sollicitation fixée.	78
Figure II.17 : Evolution de la déformation à la rupture (ϵ_r) en fonction de la composition PP/PEBD à vitesse de sollicitation fixée.	78
Figure II.18: Graphe des contraintes ($\sigma_r, \sigma_p, \sigma_y$) pour les huit cas.....	79

Figure II.19 : Duromètre type zwick /ROELL.	80
Figure II.20 : l'empreinte de knoop.....	82
Figure II.21 : Empreinte permettant de mesurer la microdureté Knoop.	82
Figure II.22 : Courbe de dureté Knoop en fonction de la concentration PEBD.	86
Figure II.23 : éprouvette d'une forme V	88
Figure II.24 : l'emplacement de l'éprouvette sur la machine de type Izod (Zwick).	89
Figure II.25 : la machine de type Izod (Zwick).....	89
Figure II.26 : Courbe de résilience en fonction de la concentration PEBD.....	91

CHAPITRE III : Etude morphologique des mélanges

Figure III.1 : dispositif du MEB.....	95
Figure III.2 : Microscope électronique à balayage(MEB).	96
Figure III.3 : Micrographie (a) : mise en évidence de l'hétérogénéité du mélange à 2 phases ; Micrographie (b) : Morphologie du faciès de rupture du type élastoplastique observé par microscopie électronique à Balayage pour le mélange PP/PEBD (10/90)%	97
Figure III.4 : Micrographie (a) : mise en évidence de l'hétérogénéité du mélange à 2 phases ; Micrographie (b) : Morphologie du faciès de rupture du type élastoplastique avec l'augmentation de la teneur en PP observé par microscopie électronique à Balayage pour le mélange PP/PEBD (20/80)%.....	97
Figure III.5 : Micrographie (a) : mise en évidence de l'hétérogénéité du mélange à 2 phases ; Micrographie (b) : Morphologie du faciès de rupture du type élastoplastique avec l'augmentation de la teneur en PP observé par microscopie électronique à Balayage pour le mélange PP/PEBD (40/60)%.....	98
Figure III.6 : Micrographie (a) : mise en évidence de l'hétérogénéité du mélange à 2 phases ; Micrographie (b) : Morphologie du faciès de rupture du type élastoplastique avec	

l'augmentation de la teneur en PP observé par microscopie électronique à Balayage pour le mélange PP/PEBD (50/50)%..... 98

Figure III.7: Micrographie (a) : mise en évidence de l'hétérogénéité du mélange à 2 phases ;

Micrographie (b) : Morphologie du faciès de rupture du type élastoplastique avec l'augmentation de la teneur en PP observé par microscopie électronique à Balayage pour le mélange PP/PEBD(60/40)%..... 99

Figure III.8: Micrographie (a) : mise en évidence de l'hétérogénéité du mélange à 2 phases ;

Micrographie (b) : Morphologie du faciès de rupture du type élastoplastique avec l'augmentation de la teneur en PP observé par microscopie électronique à Balayage pour le mélange PP/PEBD(80/20)%..... 99

Figure III.9: Micrographie (a) : mise en évidence de l'hétérogénéité du mélange à 2 phases ;

Micrographie (b) : Morphologie du faciès de rupture du type élastoplastique avec l'augmentation de la teneur en PP observé par microscopie électronique à Balayage pour le mélange PP/PEBD (90/10)%..... 100

Figure III.10: Micrographie (a) : mise en évidence de l'hétérogénéité du mélange à 2 phases ;

Micrographie (b) : Morphologie du faciès de rupture du type élastoplastique avec l'augmentation de la teneur en PP observé par microscopie électronique à Balayage pour le mélange PP/PEBD (00/100)%..... 100

Liste des tableaux

PARTIE I : Partie bibliographique

CHAPITRE II : Mélange de Polymères

Tableau II.1 : Comparaison de la compatibilisation par ajout et formation in-situ du Copolymère compatibilisant.....	40
---	----

CHAPITRE III : Application au recyclage des déchets

Tableau III.1 .application de la matière plastique après recyclage	49
---	----

Partie II : Partie expérimentale

CHAPITRE I : Elaboration du mélange

Tableau. I.1 . Caractéristiques de polymère utilisé	54
Tableau. I.2 . Caractéristiques des polymères utilisés	55
Tableau. I.3 : Nomenclature des mélanges élaborés	64

CHAPITRE II : Caractérisation Mécanique

Tableau II.1 : la formulation des mélanges PP/PEBD	66
Tableau II.2 : les dimensions des éprouvettes utilisées	67
Tableau II.3 : propriétés élastiques, plastique et rupture du mélange PP/PEBD, mesuré en traction uniaxiale, comparées à celle des composants du mélange (10mm/mn).....	75
Tableau II.4 : Dureté Knoop du mélange (10/90)%	83
Tableau II.5 : Dureté Knoop du mélange (20/80)%	83
Tableau II.6 : Dureté Knoop du mélange (40/60)%	83
Tableau II.7 : Dureté Knoop du mélange (50/50)%	84
Tableau II.8 : Dureté Knoop du mélange (60/40)%	84
Tableau II.9 : Dureté Knoop du mélange (80/20)%	84

Tableau II.10 : Dureté Knoop du mélange (90/10)%	85
Tableau II.11 : Dureté Knoop du mélange (100%PEBD)%	85
Tableau II.12 : La dureté Knoop moyenne pour chaque matériau.....	85
Tableau II.13 : résultats associés à la résilience pour les mélanges PP/PEBD	90

Partie

Bibliographique

Introduction

Générale

Introduction générale

Au vu de la conjoncture actuelle, la hausse régulière des prix ces dernières années des matières plastiques issues de la pétrochimie devrait se poursuivre. En effet le contexte économique mondial influence grandement les prix et exerce une pression considérable sur l'industrie. C'est pour cela, que l'on assiste ces dernières années à une forte croissance des mélanges de polymères obtenus par mélanges physiques à chaud.

Il y a une vingtaine d'années, des matériaux à base de polymères commerciaux ont été introduits sur le marché. Ces matériaux ont constitué une première génération de copolymères à partir de matières premières vierges ou de matières de récupération. Ainsi, les mélanges de polymères constituent actuellement un point fort de l'innovation et du développement dans les domaines des matériaux polymériques. En effet, les polymères conventionnels ne suffisent souvent pas à répondre aux exigences des utilisateurs. Pour répondre aux besoins de matériaux à propriétés multiples et plurifonctionnels, les chercheurs ont développés toute une gamme de mélanges de polymères.

Elaborer un mélange à partir des polymères commerciaux revient beaucoup moins cher que mettre au point une nouvelle macromolécule via une synthèse chimique plus complexe et onéreuse. Enfin, le principal avantage des mélanges est d'offrir un éventail de propriétés difficile à réunir sur une même macromolécule, avec possibilité de fabriquer un matériau sur mesure et en petite quantité. Dans certains cas il est possible de faire varier les propriétés du matériau de façon continue avec la composition.

La réalisation de mélanges de polymères présentant un intérêt industriel, car il permet la mise en place de PMI et PME.

De plus, les mélanges peuvent également constituer une voie intéressante pour le recyclage des déchets plastiques.

Ainsi, dans le cadre de notre mémoire de fin d'études on se propose de caractériser différents mélanges de polymères à base de Polypropylène et de polyéthylène basse densité (PP/PEBD) via des essais de traction, de résilience et de microdureté et morphologique.

Les différents mélanges sont réalisés par mélanges physiques à chaud à l'aide de techniques de transformation traditionnelles. L'objectif de cette étude est double. En effet, elle permet de réaliser des mélanges de polymères directement à partir de polymères commerciaux ou à partir de la récupération de déchets plastiques.

Ce travail a été structuré de la manière suivante :

La première partie contient le premier chapitre qui revient en détail d'un point de vue théorique, sur quelques généralités concernant les matériaux polymères.

Le deuxième chapitre est consacré au mélange de polymères suivit d'un troisième chapitre sur l'application au recyclage des déchets.

La deuxième partie : l'élaboration du mélange en premier chapitre et sa caractérisation sera abordée lors du deuxième chapitre.

Enfin, un chapitre fera l'objet d'une étude morphologique du mélange PP/PEBD.

Ce travail sera achevé par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur les Polymères

I.1.Introduction

La recherche en matière de polymères est de moins en moins axée sur la synthèse de nouveaux matériaux. C'est une des raisons pour lesquelles les mélanges de polymères, la modification et la combinaison de polymères existants représentent un secteur très actif et attractif de la recherche sur les copolymères par mélange physique, depuis ces dernières années.

Cet engouement repose non seulement sur des critères de coût et de rapidité de développement, mais aussi sur le fait qu'il est possible de produire toute une gamme de matériaux possédant des propriétés éventuellement différentes de celles des polymères les constituants.

Le comportement mécanique des polymères est caractérisé par une très grande diversité apparente. En effet, pour les mêmes conditions d'utilisation, et d'un point de vue technologique, on peut trouver des polymères qui sont, soit rigides fragiles, soit ductiles, soit caoutchoutiques.

Ainsi, dans la famille des polymères, on peut retrouver un grand nombre de types de comportement : viscoélastique, viscoplastique, hyper élastique, durcissant, endommageable.

Cette diversité se trouve pour un même copolymère, si l'on fait varier certaines de ses caractéristiques, ou simplement ses conditions d'utilisation.

Ceci ne veut pas dire que le comportement d'un polymère est variable, voire incontrôlé. Ceux sont les paramètres contrôlant son comportement et les processus élémentaires envisageables qui sont nombreux.

I.2.Historique

De tous temps, les **polymères naturels** avaient été utilisés par l'homme sous la forme de matériaux ou de fibres textiles. La rareté de certains d'entre eux avait mobilisé les chercheurs, lesquels étaient parvenus, dès la fin du 19^{ème} siècle, en transformant chimiquement des polymères naturels, à générer les polymères artificiels. Ainsi, ils avaient créé la nitrocellulose (celluloïd, soie artificielle) pour le remplacement de l'ivoire, de la soie..., ou bien des matériaux présentant des propriétés nouvelles susceptibles d'engendrer de nouvelles applications (ébonite par vulcanisation extrême du caoutchouc naturel).

Une étape importante avait été franchie avec la production industrielle des premiers polymères synthétiques (Bakélite, caoutchoucs synthétiques). Mais c'est à partir de la théorie proposée par STAUDINGER que leur variété s'est accrue de façon considérable.

Il en fut le principal utilisateur et la plupart des polymères synthétiques vinyliques utilisés aujourd'hui sont issus de ses travaux.

Dès la décennie 1940-1950, on avait fait appel aux polymères pour qu'ils soient substitués à nombre de matériaux traditionnels. Cette opération n'a pas toujours été réalisée avec le sérieux qu'elle aurait mérité, ce qui a entraîné une réputation de médiocre qualité des objets fabriqués. Les recherches effectuées dans les laboratoires industriels et académiques ont conduit à pallier les principaux défauts des polymères, lesquels sont maintenant utilisés pour les applications les plus sophistiquées et les domaines les plus avancés de la technologie.

Les jurys du prix Nobel ont voulu honorer cette science encore jeune, en attribuant les prix de Chimie ou de Physique à nombre de ses représentants : STAUDINGER fut le premier récompensé mais on peut aussi citer ZIEGLER et NATTA, FLORY, la triade Mc DIARMID, SHIRAKAWA, HEEGER ainsi que, plus récemment, une autre triade avec CHAUVIN, GRUBBS et SCHROCK. Pierre-Gilles de GENNES a aussi été honoré par le jury du prix Nobel ; les polymères n'ont été que l'un de ses centres d'intérêt mais son nom est connu de tous les scientifiques pour ses théories dans le domaine de la science des polymères.

En raison de son importance économique, l'industrie des polymères a généré une multitude de travaux de recherche et stimulé, en amont, une recherche académique de grande qualité. Celle-ci est fortement soutenue par les milieux industriels qui ont su avantageusement valoriser la recherche de base.

-Étape importantes de l'histoire des polymères

1838 : A. PAYEN identifie un composé de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ qu'il a extrait du bois et auquel il donne le nom de cellulose.

1844 : Ch. GOODYEAR réalise la vulcanisation du caoutchouc naturel au moyen du soufre.

1846 : C. SCHONBEIN prépare le premier polymère « artificiel », la nitrocellulose, par estérification de la cellulose au moyen d'un mélange sulfo-nitrique.

1866 : découverte du polystyrène par M. BERTHELOT.

1883 : la "soie artificielle" est obtenue par H. de CHARDONNET, par filage d'une solution concentrée de nitrocellulose.

1907 : premiers caoutchoucs synthétiques par polymérisation de diènes conjugués, par A. HOFMANN.

1910 : industrialisation du procédé de production du premier polymère synthétique, par L. BAEKELAND ; les résines phénol-formol sont produits sous le nom de "bakélite".

1919 : H. STAUDINGER propose sa théorie macromoléculaire, ouvrant ainsi la voie à la science et à la technologie des polymères.

1925 : confirmation de la théorie macromoléculaire par Th. SVEDBERG ; il réussit à mesurer la masse molaire d'un polymère, par ultracentrifugation.

1928 : K. MEYER et H. MARK établissent le lien entre structure moléculaire et structure cristallographique des polymères.

1933 : polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression, par E. FAWCETT et R. GIBSON (I.C.I.).

1938 : premiers polyamides synthétiques ("nylons") par W. CAROTHERS (Du Pont de Nemours).

1942 : P. FLORY et M. HUGGINS proposent la première théorie sur le comportement des polymères en solution.

1943 : la famille des polyuréthanes est découverte par O. BAYER.

1947 : T. Alfrey et C. Price proposent la théorie de la copolymérisation en chaîne.

1953 : F. CRICK et J. WATSON (Prix Nobel de médecine 1962) proposent la structure en double hélice de l'ADN.

1953 : K. ZIEGLER polymérise l'éthylène sous basse pression.

1954 : G. NATTA découvre le polypropène isotactique.

1955 : établissement d'une relation entre le temps de relaxation des chaînes et l'écart à la température de transition vitreuse par M. WILLIAMS, R. LANDEL et J.FERRY.

1956 : découverte de la polymérisation « vivante » par M. SZWARC.

1957 : premiers monocristaux polymères obtenus par A. KELLER.

1959 : mise au point de la chromatographie d'exclusion stérique par J. MOORE.

1960 : Découverte des élastomères thermoplastiques à partir des copolymères à blocs.

1970-1980 : formulation des lois d'échelle et notion de reptation des chaînes polymères à l'état fondu, par P-G. de GENNES.

1974 : Développement des polyamides aromatiques par la firme Du Pont de Nemours.

1980 : W. KAMINSKY et H. SINN utilisent la combinaison aluminoxanes/métallocènes, pour la polymérisation des oléfines.

1982 : T. OTSU introduit la notion de contrôle de la polymérisation radicalaire.

1986 : les premiers dendrimères sont synthétisés par D. TOMALIA.

1994 : la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome, une méthode mise au point par M. SAWAMOTO et K MATYJASZEWSKI

2000 : H. SHIRAKAWA, A.J. HEEGER et A.G. Mc DIARMID obtiennent le Prix Nobel de chimie pour leurs travaux sur les polymères conducteurs intrinsèques.

2005 : Prix Nobel de Chimie pour Y. CHAUVIN, R. GRUBBS et R. SCHROCK, pour leurs travaux sur la réaction de métathèse et son application aux polymères [01].

I.3. Différents types de matières plastiques [02].

Les matières plastiques sont légères, hygiéniques, durables et faites sur mesure. C'est grâce à toutes leurs qualités qu'elles sont devenues irremplaçables et omniprésentes dans les objets de notre vie quotidienne. Les fabricants offrent une très grande diversité de produits, mais il existe trois grandes catégories de matières plastiques synthétiques: les thermoplastiques, les thermo- durcissables et les élastomères.

I.3.1. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur. Ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit. Comme cette transformation est réversible, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires, reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes.

Elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leur nouvelle forme.

I.3.1.1. Exemples de thermoplastiques

Le polyéthylène (PE) :

Cette matière plastique représente à elle seule environ un tiers de la production totale des matières synthétiques et constitue la moitié des emballages plastiques.

Plusieurs millions de tonnes de polyéthylène sont produites chaque année car c'est un matériau extrêmement polyvalent et important sur le plan économique et écologique.

Grâce à sa structure chimique simple, le polyéthylène prime sur la plupart des autres matériaux car il peut être réutilisé. Au cours de ces dernières années, le recyclage des produits usés en PE a pris de plus en plus d'importance : 50% du PE constituant les sacs poubelle sont recyclés.

Le polyéthylène est translucide, inerte, facile à manier et résistant au froid. Il existe différents polyéthylènes classés en fonction de leur densité. Celle-ci dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes dans le matériau. On distingue deux familles: le PEBD ou polyéthylène basse densité et le PEHD polyéthylène haute densité.

Le PEBD est utilisé dans les domaines les plus divers. Sa densité est inférieure à celle de l'eau. Il présente une bonne résistance chimique, il est olfactivement, gustativement et chimiquement neutre pour les denrées alimentaires.

Il est transparent, peut être facilement transformé et se prête très bien au soudage. Sa durée de vie est très longue à cause de sa grande stabilité mais il se recycle bien.

Les principales applications du PEBD sont des produits souples : sacs, films, sachets, sacs poubelle, récipients souples (bouteilles de ketchup, de shampoing, tubes de crème cosmétique)

Le PEHD est utilisé pour des objets plastiques rigides. On le trouve par exemple dans des bouteilles et des flacons, des bacs poubelles, des cagettes, des tuyaux, des fûts, des jouets, des ustensiles ménagers, des boîtes type « Tupperware », des jerricans...

Certains sacs plastiques sont constitués par du PEHD : lorsque le sac se froisse facilement sous la main, avec un bruit craquant et revient spontanément à sa forme d'origine, c'est du PEHD. Lorsque le touché est plus « gras », que le plastique se froisse sans bruit et se perce facilement avec le doigt, c'est du PEBD.

Le polypropylène (PP):

C'est aussi un polymère très polyvalent qui sert à la fois comme thermoplastique et comme fibre. Il est très facile à colorer et n'absorbe pas l'eau.

On en trouve beaucoup sous forme de pièces moulées dans les équipements automobiles (pare-chocs, tableaux de bord, habillage de l'habitacle) et dans le mobilier de jardin.

Ce matériau sert à fabriquer des boîtes à aliments qui résistent au lave-vaisselle parce qu'il ne fond pas en dessous de 160°C.

Le polypropylène est aussi utilisé dans la fabrication de fibres synthétiques (tapis, moquettes, cordes, ficelles) mais aussi pour les emballages alimentaires en raison de son aspect brillant et de sa résistance (flacons, films, pots).

Cependant, le PP film est un des plastiques usuels les plus difficiles à recycler surtout s'il est imprimé.

Le contrôle de la polymérisation par catalyse permet de jouer sur la structure à fin de produire du polypropylène élastomère.

I.3.2. Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des plastiques qui prennent une forme définitive au premier refroidissement. La réversibilité de forme est impossible car ils ne se ramollissent plus une fois moulés.

Sous de trop fortes températures, ils se dégradent et brûlent (carbonisation). Les molécules de ces polymères sont organisées en de longues chaînes dans lesquelles un grand nombre de liaisons chimiques solides et tridimensionnelles ne peuvent pas être rompues et se renforcent quand le plastique est chauffé. La matière thermodurcissable garde toujours sa forme en raison de ces liaisons croisées et des pontages très résistants qui empêchent tout glissement entre les chaînes.

I.3.3. Les élastomères

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc. Un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes.

Sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer. Pour que le matériau de base présente une bonne élasticité il subit une vulcanisation. C'est un procédé de cuisson et de durcissement qui permet de créer un réseau tridimensionnel plus ou moins rigide sans supprimer la flexibilité des chaînes moléculaires.

On introduit dans l'élastomère au cours de la vulcanisation du soufre, du carbone et différents agents chimiques. Différentes formulations permettent de produire des caoutchoucs de synthèse en vue d'utilisations spécifiques. Les élastomères sont employés dans la fabrication des coussins, de certains isolants, des semelles de chaussures ou des pneus.

I.4. Définition du polymère.

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros : partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes.

Dans la macromolécule suivanteA-A-A-A-A-A-A..... = [-A-]_n l'unité constitutive est A ; elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète. A l'échelle moléculaire, quelques centaines de nm, la plupart des macromolécules se présentent sous forme de « fils long et souples ». Les réactions chimiques permettant de passer d'un monomère A à la macromolécule.

[-A-]_n s'appellent polymérisation. Ainsi, l'éthylène CH₂=CH₂ (monomère) conduit par polymérisation par ouverture de la double liaison au polyéthylène (polymère) [-CH₂-CH₂-]_n.

La macromolécule peut comporter jusqu'à 50 000 atomes de carbone, et pour de nombreux polymères commerciaux la masse molaire peut atteindre 1 000 000 g.mol⁻¹. Certaines macromolécules deviennent ainsi visibles à l'œil nu (matériaux réticulés par exemple).

La synthèse d'un polymère peut être assimilée à un jeu de construction dans lequel on dispose de pièces élémentaires mono, difonctionnelles ou de fonctionnalité strictement supérieure à 2.

On appelle fonctionnalité le nombre de liaisons que la pièce est capable d'établir avec une autre pièce (Figure I.1). Quand les motifs associés sont identiques, on parle d'homopolymère. Sinon, ce sont des copolymères : bipolymères, terpolymères sont les plus communs.

Aujourd'hui, les monomères appartenant majoritairement au groupe des composés organiques fabriqués en grand volume sont habituellement issus d'intermédiaires pétrochimiques (pétrole brut ou gaz), exception faite des matériaux cellulosiques produits à partir de fibres de coton, de fibres de bois ou de produits biodégradables issus de matières premières renouvelables.

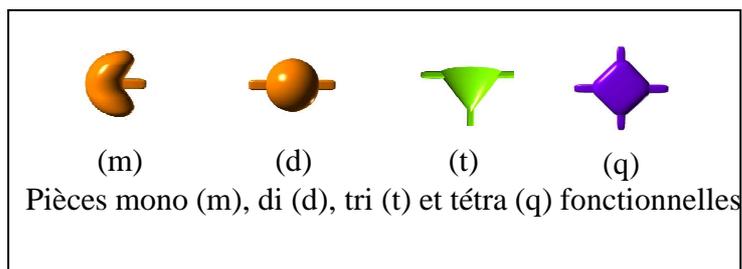


Figure I.1. Différentes fonctionnalités.

I.5. Classification des polymères organique

I.5.1 Selon leur origine

On peut les classer en trois catégories.

I.5.1.1. Les polymères naturels

Sont issus des règnes végétal ou animal, leur importance est considérable. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc.... [03].

I.5.1.2. Les polymères artificiels

Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; l'ester cellulosique (nitrocellulose, acétate de cellulose....) ont toujours connu une certaine importance économique.

I.5.1.3. Les polymères synthétiques

Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés par la suite.

I.5.2. Selon leur domaine d'application

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :

I.5. 2. 1. Les polymères de grande diffusion

(Encore appelés polymères de commodité), dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable [03].

I.5. 2. 2. Les polymères techniques

Ont des caractéristique qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour de nombreuses application ; les polyamides, les polyacétals...font partie de cette famille.

I.5. 2. 3. Les polymères spéciaux

(Ou polymères de fonction) présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, adhésifs, etc.

Tous les spécialistes ne donnent pas la même définition à chacune de ces catégories même s'ils s'accordent sur les termes.

I.5.3. Selon leur structure (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories) [04]

I.5. 3. 1. les polymères linéaires (ou monodimensionnels)

Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure I.2).

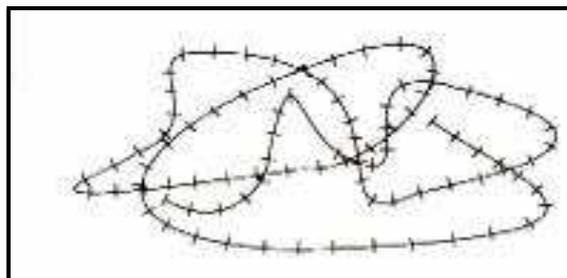


Figure I.2. Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [06].

I.5.3.2. Celle des polymères bidimensionnels

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (figure I.3).

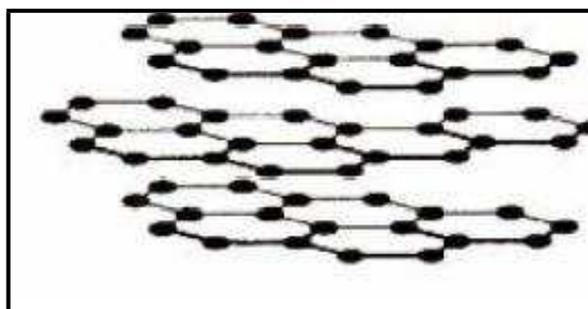


Figure I.3: Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel : le carbone graphite [04].

I.5.3.3. Les polymères tridimensionnels

qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires.

Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule.

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté sur la figure (I.4).

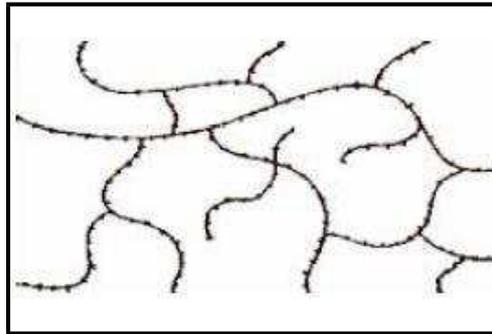
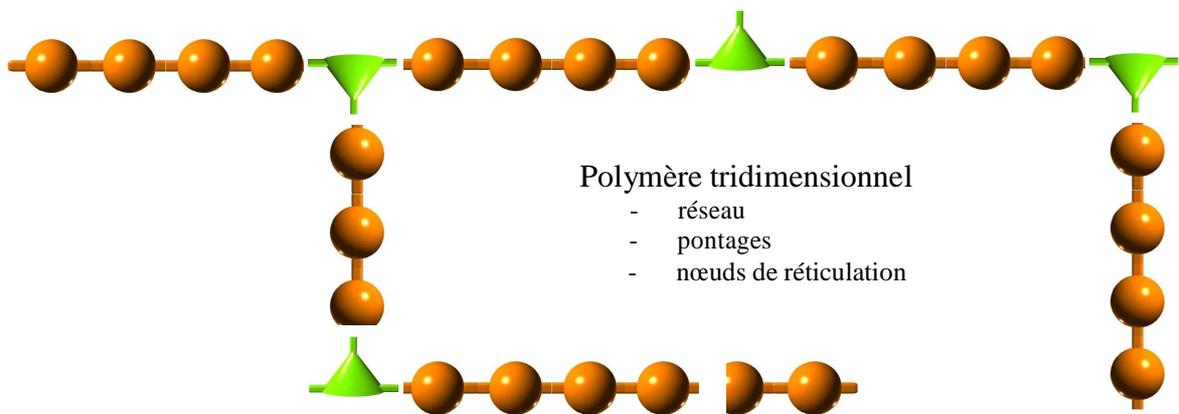
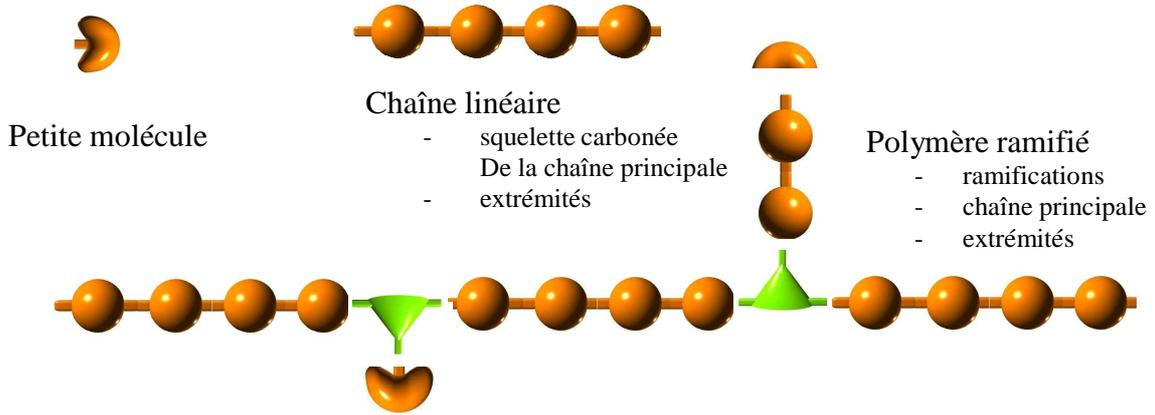
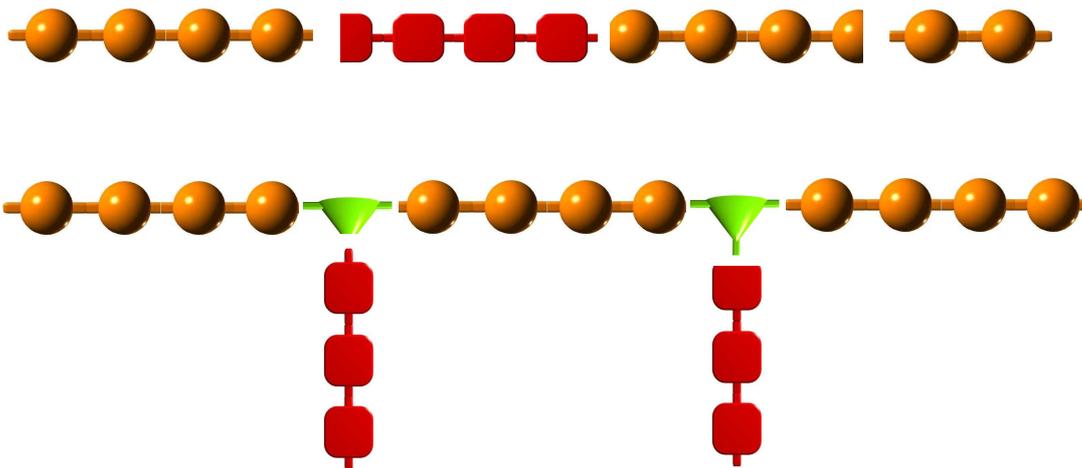


Figure I.4. : Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel [05].



Exemples de copolymères constitués de 2 types de comonomères :



I.6. Transformation des polymères

I.6.1. Thermoplastiques

Sont transformées couramment par les procédés suivants :

- injection, injection-soufflage
- extrusion
- calandrage
- thermoformage

I.6.2. Thermodurcissables

Les principaux procédés de transformation des thermodurcissables sont les suivants :

- compression
- pultrusion
- stratification
- chaudronnerie

I.7. Quelques techniques de transformation des polymères

Les techniques de transformation des plastiques dépendent de la nature des polymères et de la destination des produits finis. Quelques méthodes sont régulièrement utilisées pour la fabrication des pièces et des objets en polymère. Les principaux procédés de fabrication industrielle sont : l'injection par moulage, l'injection soufflage, l'extrusion, le thermoformage, le calandrage, le roto moulage [7].

I.7.1. Injection par moulage

La matière plastique sous forme de granulés, est versée dans une trémie pour alimenter une vis sans fin logée dans un tube chauffé. Elle y est comprimée, malaxée et chauffée.

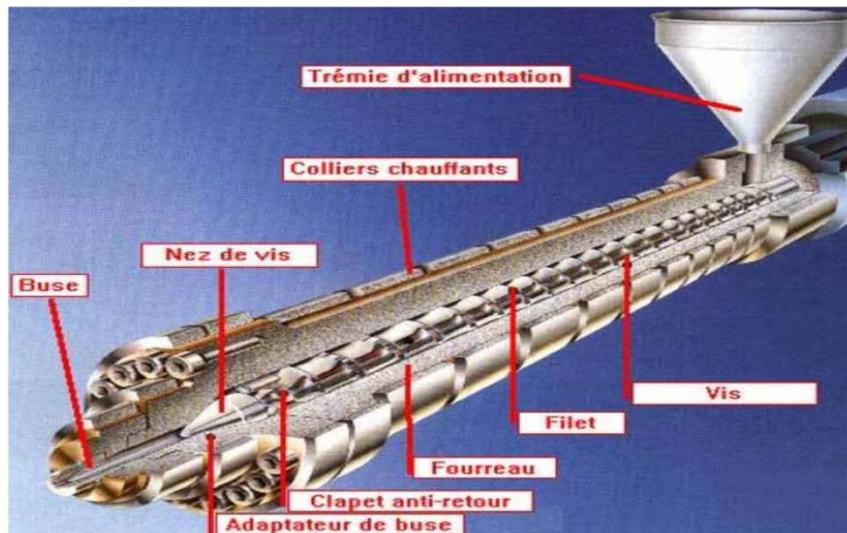


Figure I.5 : Présentation de la presse à injection.

Ce traitement mécanique et thermique fournit une pâte fondante et homogène qui est poussée par la vis en rotation vers un orifice. La matière expulsée (le plus souvent voisine de 200 °C ou supérieure) sous pression par la vis d'injection à travers ce trou ; vient remplir un moule fermé pendant son remplissage ; en assurant le maintien de la pression qui atteint couramment 150 MPa, et puis se refroidir.

Ce procédé permet d'obtenir en une seule opération des pièces finies ou semi-finies de formes complexes après moulage dans une gamme de poids de quelques grammes à plusieurs kilogrammes. La matière est ramollie dans un fourreau chauffé puis est injectée sous forte pression dans le moule. Au contact des parois froides du moule, la matière épouse sa forme et se solidifie rapidement ensuite s'ouvre et faire sortir la pièce rapidement aussi. Pour changer la forme de la pièce, il faut changer le moule. C'est une méthode de production très rapide pour produire des objets en très grande quantité.

Suivant la dimension des pièces à mouler, les moules sont à une ou à plusieurs empreintes. Pour ces derniers, on utilise le système de canaux chauffants. L'angle de dépouille, à prévoir pour faciliter le démoulage des pièces, est de 1 à 2°.

Les moules sont maintenus à une température constante par une circulation d'eau. On utilise en général pour l'injection des grades PS de fluidité plus élevée que pour l'extrusion.

La technique de fabrication est fréquente pour fabriquer des objets moulés de qualité, parfois de forme compliquée dans le domaine de l'automobile, des jouets et de l'électronique. On peut réaliser des objets très volumineux, par contre, il n'est pas possible

de faire des parois supérieures à 6 mm. Les préformes de bouteille d'eau minérale qui ne peuvent pas être réalisées par extrusion sont fabriquées par cette technique d'injection. [8].

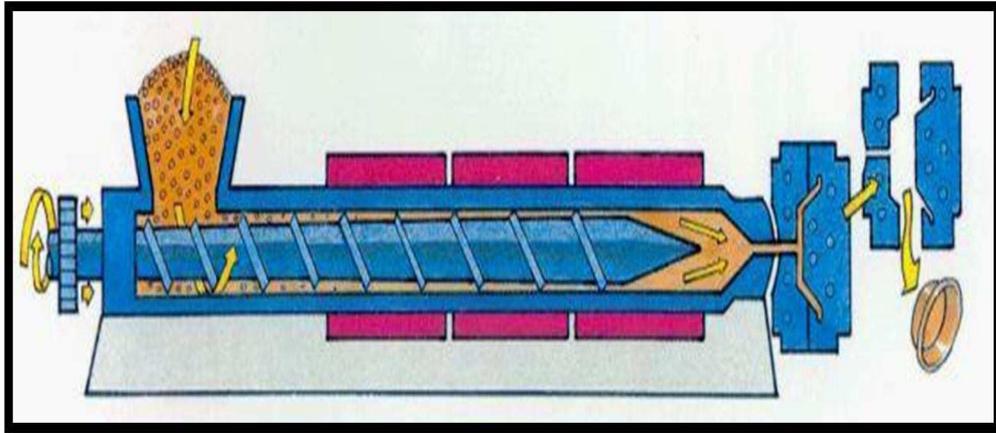


Figure I.6 : Presse à injection [14].

I.7.2. Injection soufflage

L'injection soufflage est un procédé de transformation des thermoplastiques, qui consiste à combiner la technique d'injection avec celle du soufflage pour obtenir des cols ou bagues parfaitement définis avec des pas de vis précis et est, en général, utilisée jusqu'à des contenances de 30L, et aussi la fabrication de corps creux en deux étapes, sans utilisation de noyau :

- Réalisation d'une paraison par injection ou extrusion ;
- transfert dans un moule et soufflage d'air comprimé à l'intérieur de la paraison pour la plaquer sur les parois du moule et l'obliger à en prendre la forme.

Vu l'orientation de la matière pendant le soufflage, les propriétés mécaniques sont améliorées dans le sens perpendiculaire à l'axe de l'objet. Pour obtenir une amélioration également dans l'axe du récipient, on pratique le soufflage bi-orienté, qui comporte une étape supplémentaire de pré-étirement mécanique de la paraison dans le sens axial avant le soufflage. Cet étirement assure l'amélioration des caractéristiques dans le sens de l'axe, ce qui n'est pas le cas dans le soufflage simple. [9].



Figure I.7 : Souffleuse.

Les techniques de soufflage sont très utilisées pour la fabrication du petit mobilier et des bouteilles, flacons, réservoirs à liquide de frein ou carburant soufflets, fosses septiques, luminaires, bornes, balises, jouets, valises, caisses, citernes, réservoirs, arrosoirs, cuves de chauffe-eau, socles de parasol.

I.7.2.1.Principe du soufflage

L'opération de soufflage en elle-même peut être conventionnelle ou combinée avec un étirage axial. Le matériau est le plus souvent monolithique mais les multicouches se développent pour des raisons techniques, économiques et environnementales en autorisant le réemploi de matières recyclées.

I.7.2.1.1.Soufflage conventionnel

Le soufflage combine la plastification ou fusion des thermoplastiques par extrusion ou injection et le moulage par injection d'air comprimé. La (figure I.8) schématise le principe du soufflage :

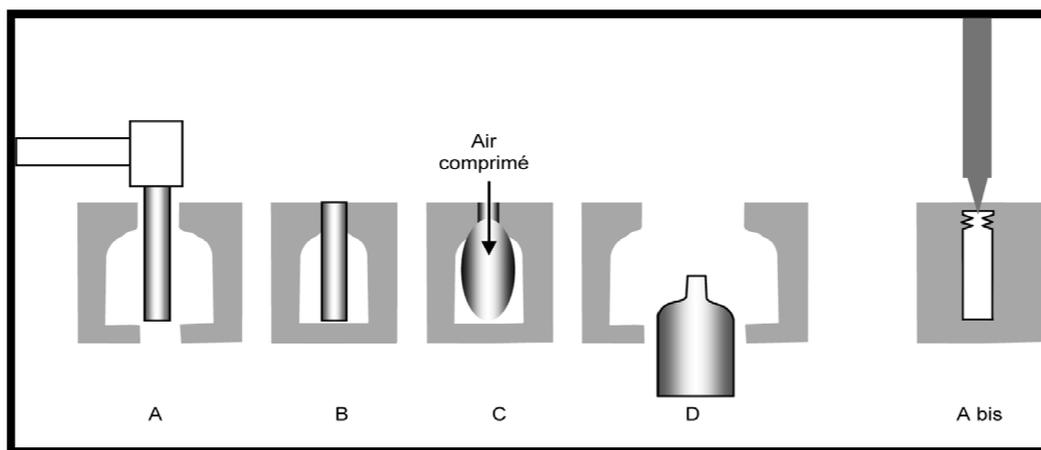


Figure I.8 : Principe du moulage par soufflage des thermoplastiques.

- **vue A** : une paraison réalisée par extrusion est introduite dans le moule ;
- **vue B** : le moule est fermé ;
- **vue C** : de l'air comprimé est injecté à l'intérieur de la paraison pour plaquer ses parois sur celles du moule froid et en prendre la forme ;
- **vue D** : le corps creux suffisamment refroidi pour supporter les manipulations est démoulé ;
- **vue A bis** : la paraison est injectée au lieu d'être extrudée pour améliorer la qualité des goulots et pas de vis dont la précision est celle des pièces injectées.

Les étapes suivantes sont identiques aux précédentes.

I.7.2.1.2. Soufflage avec étirage axial

Avant le soufflage, les paraisons (préforme) placées dans le moule peuvent subir un premier étirage mécanique dans l'axe de l'objet à l'aide d'un piston et d'un soufflage suffisamment léger pour obtenir la bulle et ne pas entraîner d'expansion radiale.

Cet étirement assure l'amélioration des caractéristiques dans le sens de l'axe, ce qui n'est pas le cas dans le soufflage simple. Après ce premier étirage mécanique, la paraison est soumise au soufflage normal à haute pression qui provoque l'étirage dans le sens orthogonal à l'axe de la paraison. Puis phase de refroidissement avec présence d'un circuit d'eau, échappement et à la fin extraction de la bouteille du moule.

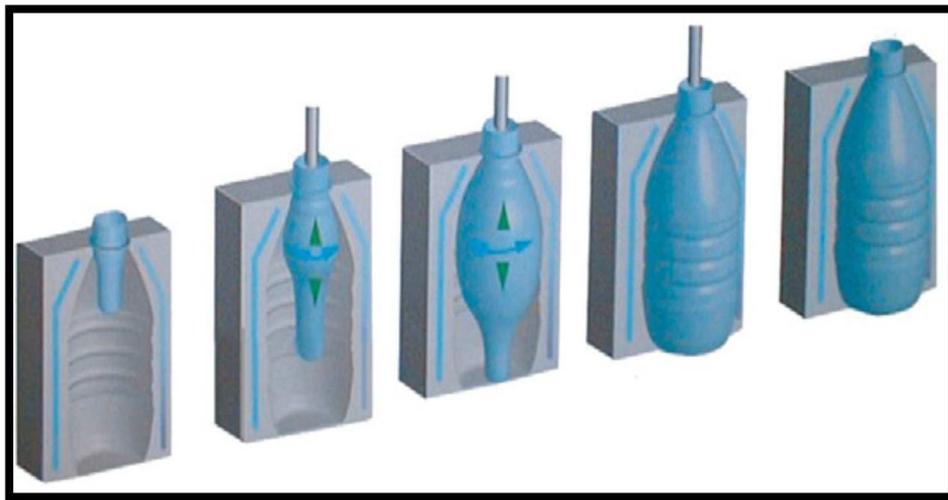


Figure I.9: Etapes de soufflage par étirage axial.

I.7.2.1.3. Soufflage de multicouches

La coextrusion des parois combine deux ou plusieurs thermoplastiques, par exemple des grades recyclés et vierges ou des familles de thermoplastiques complètement différentes apportant des propriétés économiques, mécaniques ou physiques complémentaires.

La coextrusion étend le champ d'application du soufflage pour l'emballage alimentaire ou industriel, par exemple boissons, lait, cosmétiques, produits chimiques, produits pharmaceutiques et médicaux. Une combinaison judicieuse de polymères permet ainsi le remplissage à chaud ou la prolongation des durées de péremption des produits laitiers et jus de fruits grâce à une meilleure protection contre la lumière et l'oxygène de l'air.

À titre d'exemple, des bouteilles quatre couches PEHD vierge/PEHD recyclé/adhésif/polyamide permettent la conservation de jus de fruits pendant deux mois au réfrigérateur tout en profitant des avantages économiques et écologiques de l'incorporation d'une part de recyclé.

D'autres exemples concernent des récipients tricouches du même thermoplastique vierge/recyclé/vierge.

I.7.2.2. Les thermoplastiques transformables par soufflage

Les thermoplastiques les plus utilisés sont les polyéthylènes, haute et basse densités, les PVC, les polyéthylènes téréphtalates, les polypropylènes (PP) mais les thermoplastiques d'ingénierie se développent en même temps que les applications industrielles : par exemple, polycarbonates (PC), polyphénylène oxydes (PPO), ABS, poly acétals (POM), etc.

Les élastomères thermoplastiques tels que les TPV sont utilisés pour leurs propriétés élastiques alors que, au contraire, des thermoplastiques renforcés fibres de verre courtes sont employés pour leur rigidité. Le soufflage des mousses est également possible en utilisant des grades spéciaux de polyéthylène par exemple.

Enfin, il faut citer les thermoplastiques de spécialité tels que les poly acrylonitriles (PAN) ou les copolymères éthylène-alcool vinylique (EVOH) utilisés en couche interne pour leurs propriétés barrières. [2].

I.7.2.3. Les lignes de soufflage

La souffleuse est l'élément principal de la ligne mais doit être complétée avec différents périphériques, amont et aval, pour constituer la ligne de soufflage assurant l'alimentation et les diverses opérations en ligne telles que le refroidissement, l'étiquetage dans le moule (IML), l'ébavurage, le broyage et recyclage en ligne des déchets, les tests d'étanchéité, les traitements de finition éventuels, la réception et l'emballage des éléments terminés ou le remplissage en ligne. Le matériel doit être choisi en fonction des polymères à traiter, des pièces à réaliser et des cadences. Certaines lignes répondent à des problèmes généraux, d'autres sont hautement spécialisées.

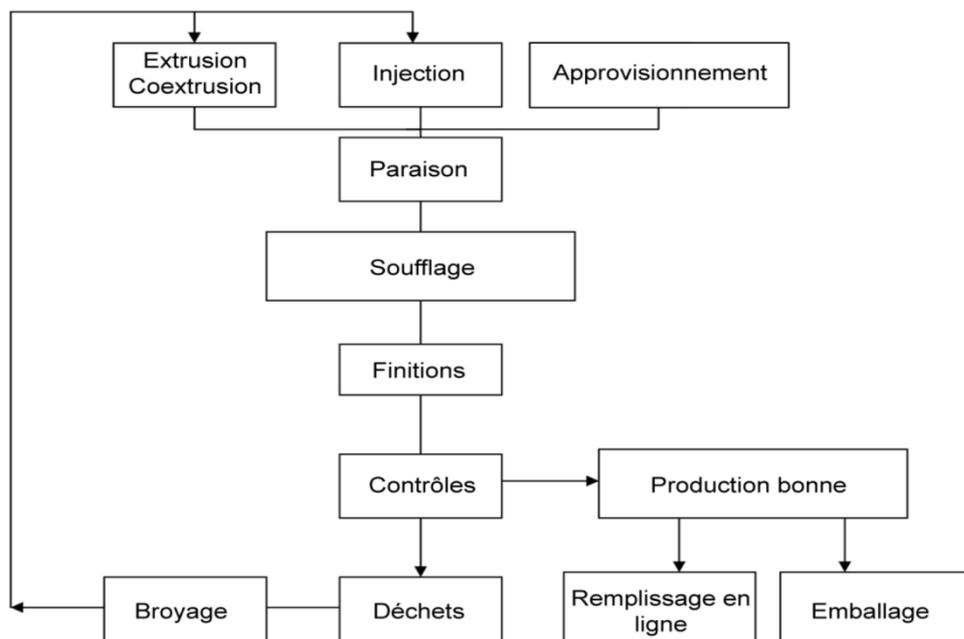


Figure I.10: Schéma de principe d'une ligne de soufflage.

I.7.3. l'extrusion

L'extrusion est un procédé de transformation en continu. Comme pour l'injection, le granulé entre dans un tube chauffé muni d'une vis sans fin. La matière molle homogénéisée est poussée, comprimée, puis passe à travers une filière pour être mise à la forme souhaitée.

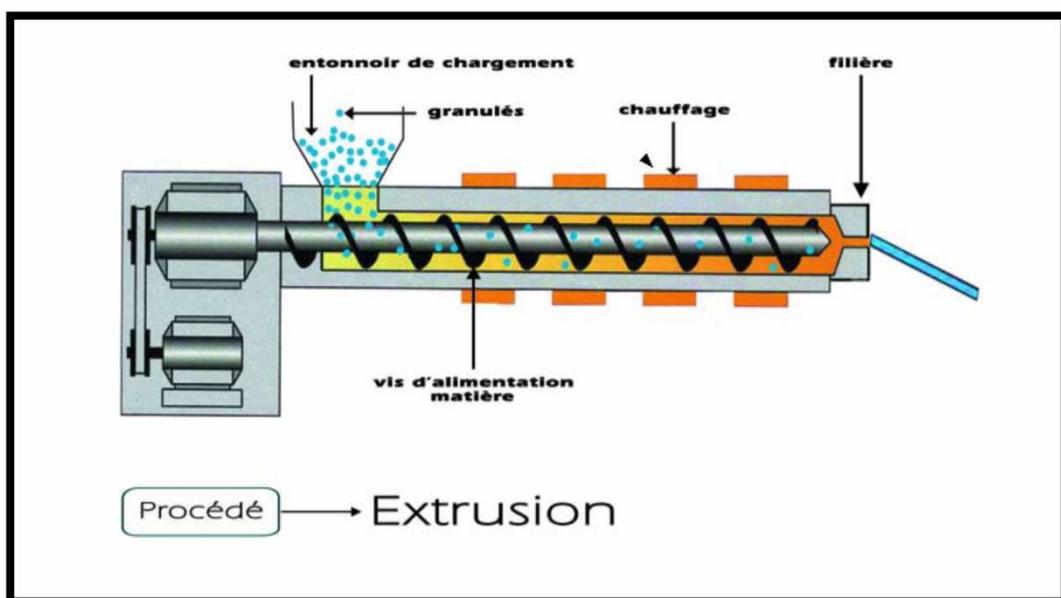


Figure I.11 : Procédé d'extrusion.

C'est une sorte de « machine à chichis » qui permet obtenir des produits semi-finis de formes diverses. On fabrique avec cette technique de transformation des produits de grande longueur comme des profilés pour les portes et les fenêtres, des canalisations, des câbles, des fibres optiques, des tubes, des grillages, des plaques et des feuilles plastique... Le tube ou le profilé sort en continu, il est refroidi pour être ensuite coupé à la longueur voulue. En additionnant plusieurs couches de matière on peut réaliser des produits ayant des propriétés combinées.



Figure I.12:Extrudeuse.

I.7.3.1.Procédé d'extrusion

Pour l'extrusion, on utilise en général des extrudeuses mono vis avec ou sans dégazage de longueur 20 à 30 diamètres. La vis a un taux de compression compris entre 1,5 et 3. Des extrudeuses à deux vis sont plus rarement employées.

Les feuilles plaques de largeur 0.7 à 3 m et d'épaisseur 0,2 à 5 mm sont extrudées à l'aide de filières plates, la réception étant effectuée sur cylindres chromés. Le contrôle de la régularité des épaisseurs se fait d'une manière continue. [10].

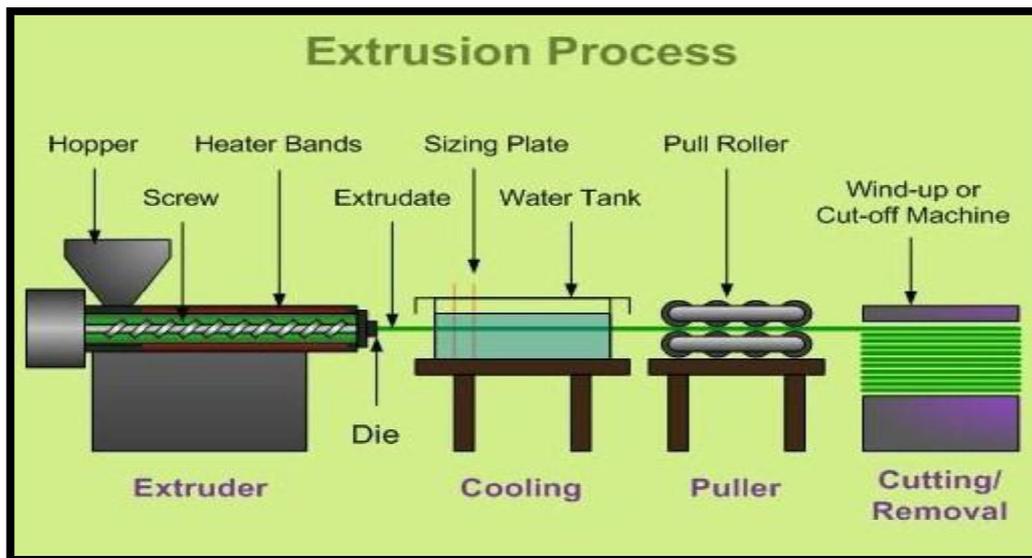


Figure I.13 : Processus d'extrusion.

I.7.3.1.1. L'extrusion soufflage

Permet de fabriquer des corps creux. Cela commence par l'extrusion d'un tube plein appelé la paraison. Ce tube de plastique encore chaud sortant de la filière est coupé et un moule froid en deux parties se referme autour de lui.

Ensuite, de l'air est injecté dans la matière par une canne de soufflage et le polymère vient se plaquer sur les parois intérieures du moule qui est rapidement refroidit. Le procédé se termine par le démoulage, le décarottage et l'élimination des déchets de moulage de la pièce.

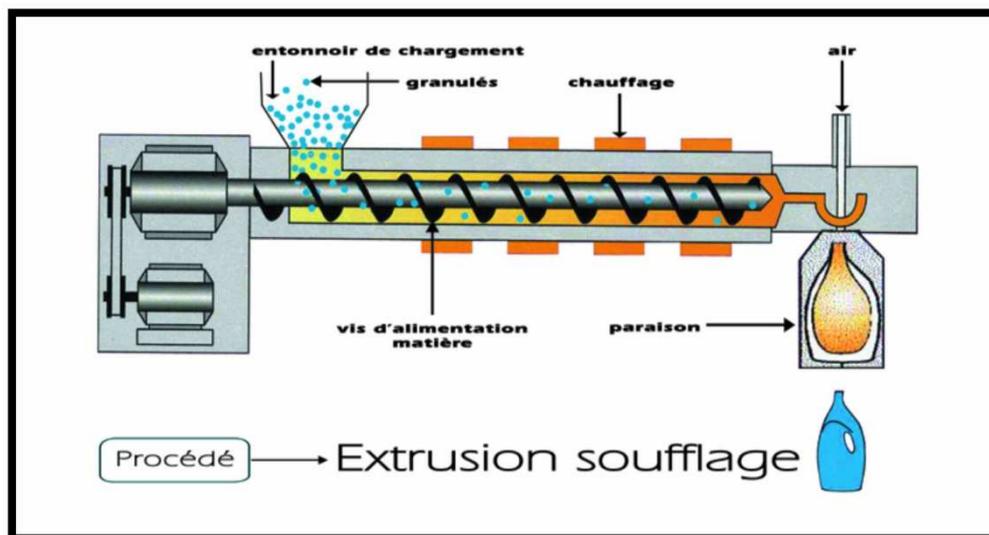


Figure I.14 : procédé d'extrusion soufflage.

I.7.3.1.2.L'extrusion gonflage

C'est une variante de l'extrusion qui permet de fabriquer des films plastiques. Ce procédé consiste en sortie de l'extrudeuse à dilater avec de l'air comprimé une gaine polymère précédemment formée.

La sortie de l'extrudeuse est verticale, on insuffle de l'air comprimé dans la matière fondue qui se gonfle et s'élève verticalement en une longue bulle de film.

Après refroidissement, des rouleaux aplatissent le film en une gaine plane qui s'enroule sur des bobines.

On fabrique ainsi des films utilisés dans la fabrication d'emballages, de sacs-poubelles, de sacs de congélation, des poches médicales pour perfusion et des feuilles souples et fines de revêtements pour serres horticoles.

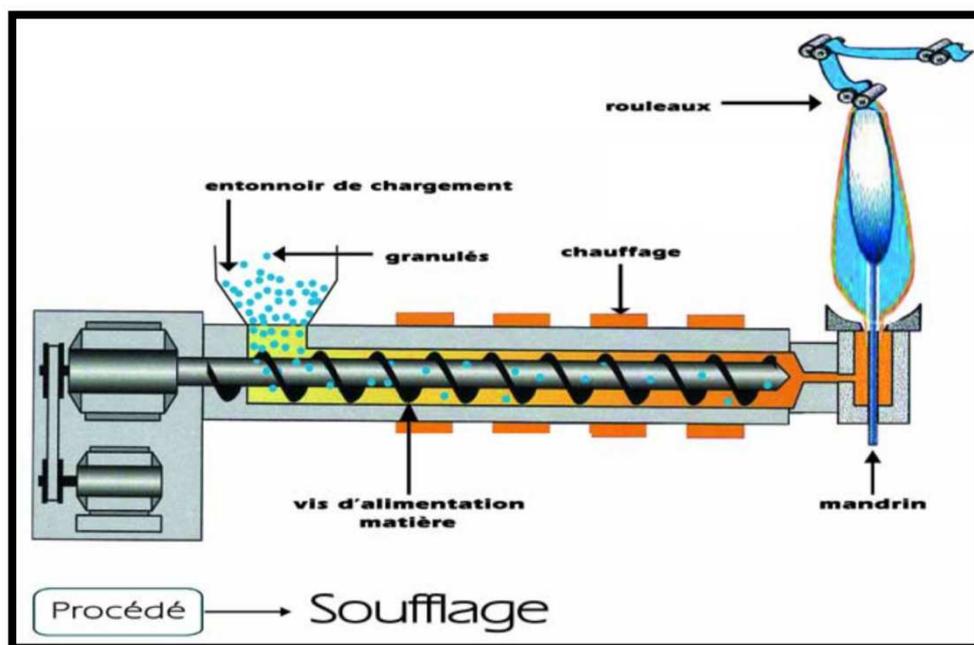


Figure I.15 : procédé d'extrusion gonflage.

I.7.3.2. Défauts d'extrusion

I.7.3.2.1. Défaut de déformation d'extrudât

Des défauts d'extrusion sont souvent observés pendant l'extrusion à grande vitesse des matériaux thermoplastiques. Diverses formes de déformations d'extrudât peuvent être identifiées. On distingue généralement trois grands types de défauts tels que les défauts de surface qui sont désignés par « peau de requin » et ceux de volume par «ruptured'extrudât ».

Les combinaisons des déformations de surface et de volume se produisent également et sont connues sous le nom de défaut « bouchon » ou « défaut oscillant ».

I.7.3.2.2. Les lignes de soudure

La ligne de soudure (Fig. I.16) est générée lors de la rencontre de deux fronts d'écoulement de matière fondue et la relaxation n'est pas suffisante. C'est également à cet endroit que s'accumulent toutes les impuretés.

Ce défaut affaiblit considérablement les performances mécaniques du produit fini (pression exercée sur les tubes).

Les filières hélicoïdale sont généralement utilisées afin d'éviter la formation des lignes de soudure normale à la surface (Fig I.16.A). Ainsi, on obtient des lignes de soudure réparties sur la circonférence de manière à supporter les pressions normales à la surface du tube (Fig I.16.B).

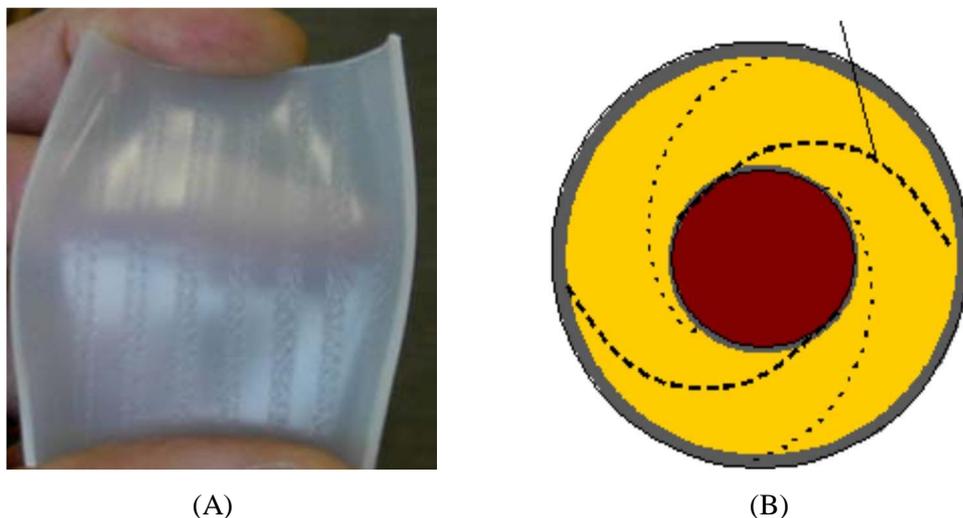


Figure I.16 : Lignes de soudure.

I.7.3.2.3. Dégradation du polymère

A cause des zones de stagnation, un temps de séjour important à des températures élevées, le polymère se dégrade et fragilise le produit extrudé.

I.7.3.2.4. Les surépaisseurs (mauvaise répartition des vitesses)

Le rôle principal que doit assurer une filière d'extrusion est de fournir à la sortie de l'outillage un produit, parfaitement uniforme du point de vue de la répartition des vitesses et des températures. L'écoulement dans une filière est donc un problème de distribution et la conception géométrique de ces outillages doit permettre de réaliser cette distribution au mieux, pour des conditions de débit le plus élevé possible. Le phénomène de la mauvaise distribution des vitesses se traduit souvent par une vitesse plus importante dans une partie et moins dans l'autre, considérant la vitesse d'étirage, ce phénomène engendre la présence à la sortie des surépaisseurs, une surconsommation de matière préjudiciable d'un point de vue économique. [11].

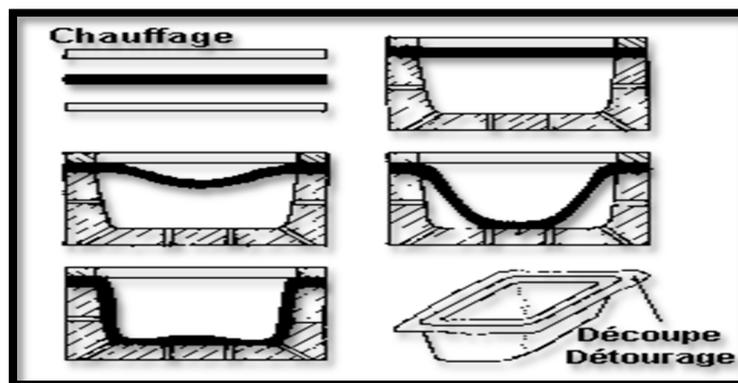


Figure I.18 : procédé de thermoformage.

La technique de thermoformage sous vide consiste essentiellement à resserrer la feuille ou la mousse PE-PP-PO thermoplastique sur un cadre et à la soumettre à la chaleur. Une fois la feuille ou mousse ramollie, le moule placé en dessous s'élève vers la feuille/mousse.

L'air résiduel entre le plateau porte-moule et la feuille/mousse chaude est alors évacuée par une pompe à vide et de ce fait attire la mousse/feuille vers le moule. La feuille/mousse adopte ainsi l'empreinte de ce dernier. Une fois la pièce refroidie, le plateau porte-moule se retire et la pièce est moulée. [12].



Figure I.19 : plaque subit un thermoformage.

I.7.4.2. Les phases de thermoformage

Chauffage de la plaque/feuille/mousse (phase 1). Une fois la température optimum de thermoformage du matériau atteinte, on retire les appareils de chauffage puis le plateau et le moule sont élevés en position de formage (phase 2). Le formage est réalisé par pression sous vide (Phase 3).

Il existe trois grandes techniques de thermoformage de base:

- L'évacuation d'air pour que la feuille/mousse PE adhère au moule (Exemple ci-dessus).
- L'utilisation d'air pressurisé ou d'un moule opposé pour pousser la feuille/Mousse PE contre le moule (proche de la thermo compression).
- L'utilisation d'une force mécanique assistée par tampon (Emboutissage à chaud OU "contre poinçon"), très semblable à une opération de Thermo compression.

Ces techniques peuvent être employées ensemble dans tout équipement de formage standard selon le modèle de la pièce à former.

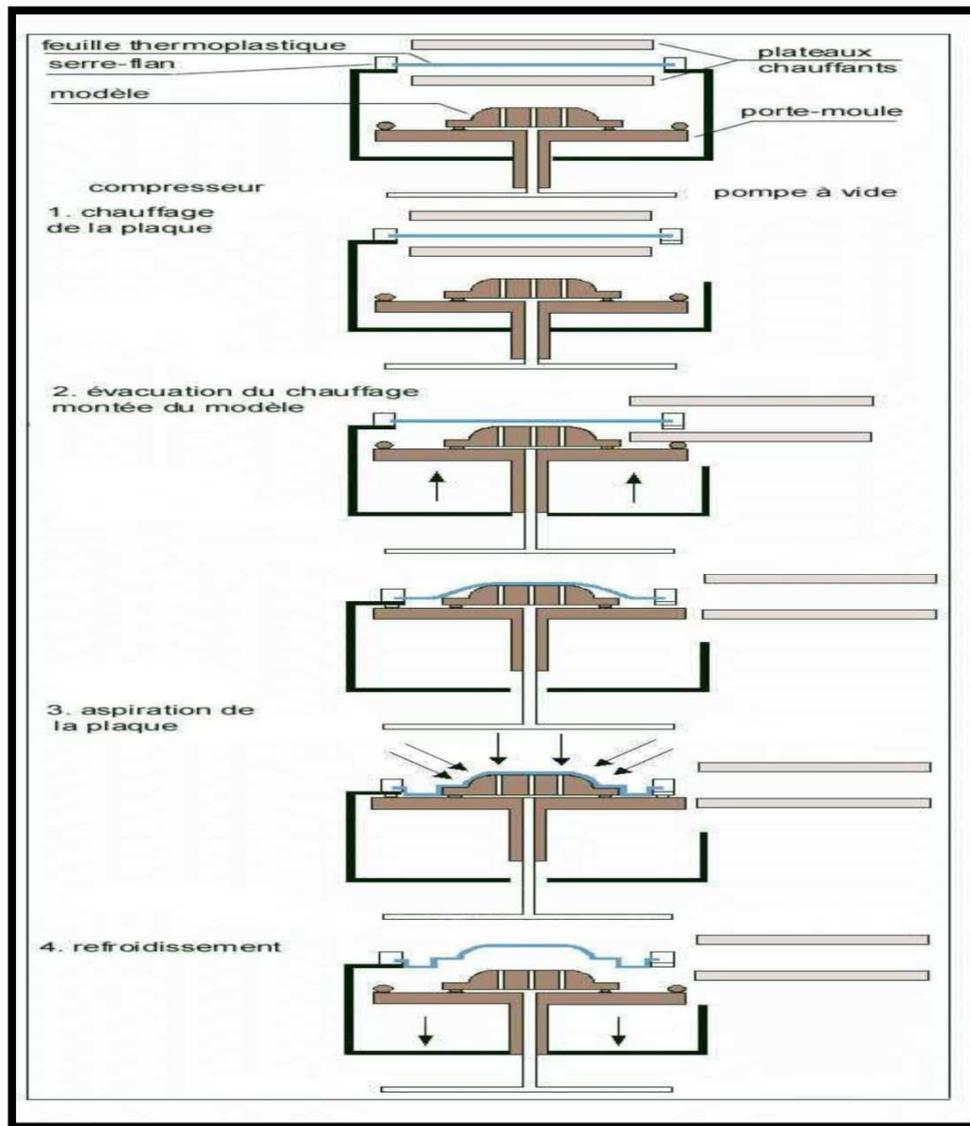


Figure I.20: le cycle de thermoformage [15].

I.7.4.3.les avantages de thermoformage

- L'équipement est moins coûteux que celui employé dans les techniques d'injection.
- Il est possible de réaliser des pièces de grande taille. (Selon les machines disponibles)
- Il est possible de réduire la durée du cycle complet d'exécution, de l'étape de la conception grâce à un prototypage aisé.
- Les ajustements de moules et d'outillage sont peu coûteux.

I.8. Propriétés générales

Le principe de formation sous-jacent est très souple et il permet de produire des polymères caractérisés par un large éventail de propriétés et de combinaisons de propriété. Les polymères sous forme d'objets, fibres ou pellicules peuvent être :

- rigides ou souples.
- transparents, translucides ou opaques.
- durs ou mous.
- résistants aux conditions climatiques ou dégradables.
- résistant aux températures élevées ou basses.

De plus, il est possible de les combiner avec des matières de remplissage, de les mélanger avec d'autres produits (par exemple des fibres de verre) pour former des composites ou avec d'autres polymères pour obtenir des mélanges de polymères. [13].

Chapitre II

Mélange de Polymères

II.1. Introduction

L'intérêt porté depuis ces vingt dernières années aux mélanges de polymères provient du fait qu'ils constituent un moyen peu onéreux de réaliser de nouveaux matériaux offrant des propriétés intermédiaires et parfois même supérieures à celles de leurs constituants, en portant de monomères et de polymères facilement accessibles. Une autre justification réside dans la nécessité de plus en plus pressante de recycler les déchets industriels et ménagers, recyclage qui est d'autant plus délicat que les polymères sont le plus souvent triés de façon imparfaite à cause de contraintes économiques. En effet, plus la matière triée sera pure, plus la quantité récupérée sera faible.

II.2. Définition

Le mélange de deux ou de plusieurs polymères représente peut être la manière la plus facile à les modifier (du moins à l'échelle du laboratoire) de manière à obtenir un résultat voulu, en jouant sur la symbiose des propriétés des différents composants.

Les mélanges de polymères ou blends (en anglais), sont parfois appelés alliages. Cependant, ce dernier terme se réfère plutôt aux polymères compatibles, c'est à dire à ceux qui sont capables de former un mélange plus ou moins intime au niveau moléculaire (l'acceptation exacte de « Compatible » dépend du contexte).

Les polymères sont rarement miscibles mais sont souvent associés pour conférer des propriétés spécifiques (tenue mécanique...), aux pièces qu'ils vont former [16 ,17].

II.3. Mélange de polymères

Mélange de polymères / ou copolymères, la plupart de temps, chimiquement différents.

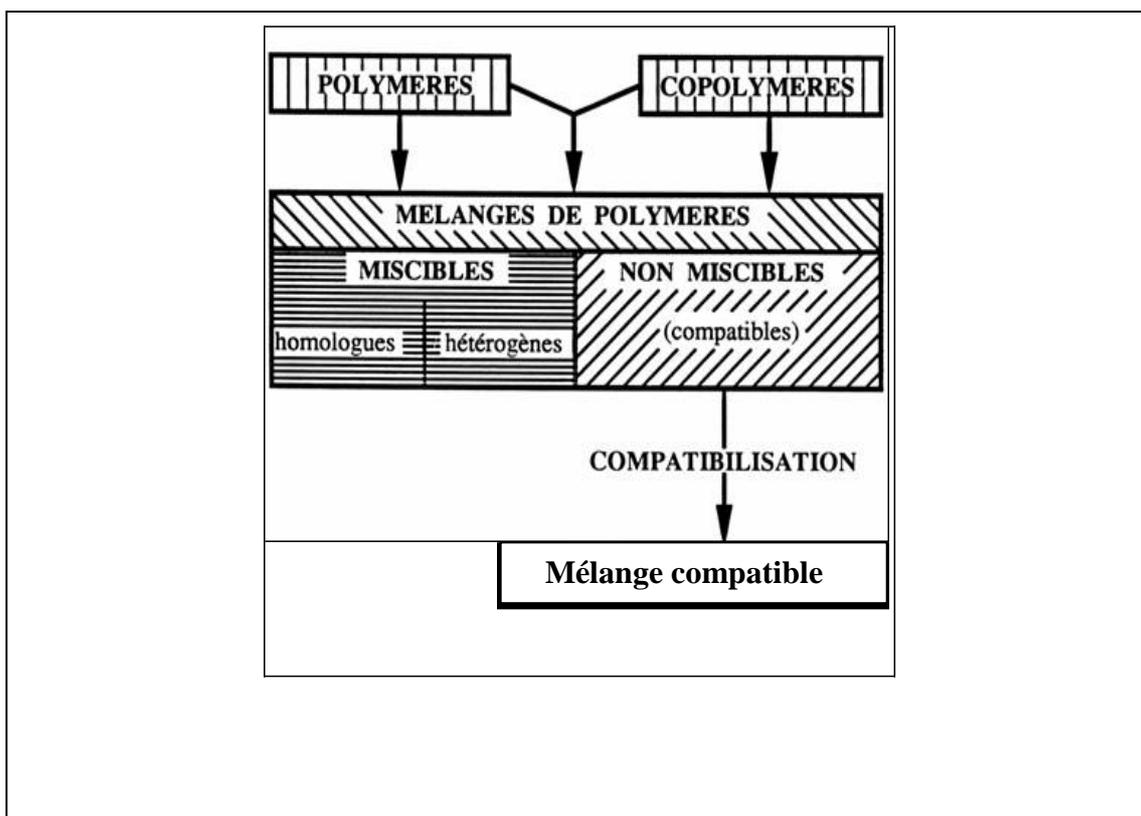


Fig. II.1 : Interdépendance dans la nomenclature des mélanges polymères.

II.3.1. Mélange miscible

Mélange de polymère se comportant comme un système monophasé à l'échelle moléculaire. Son comportement est celui d'un homopolymère. Ses propriétés varient avec la composition suivant une loi de mélange simple. Les constituants du mélange peuvent être des polymères homologues, généralement avec des distributions en masses molaires étroites, ou bien de nature différente (exemple : polyphénylène éther/polystyrène PPE/PS).

II.3.2. Mélange non miscible

Mélange mécanique de deux polymères non miscibles, dont les propriétés dépendent de la technique et des paramètres de transformation. Le contrôle de la morphologie est alors délicat et conditionne les propriétés.

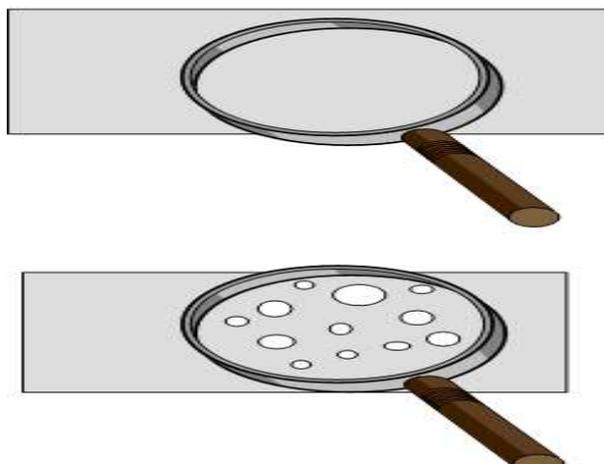


Figure II.2: Mélange homogène une phase polymères miscibles et Mélange hétérogène plusieurs phases polymères immiscibles.

II.3.4. Mélange compatible

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

II.4. Compatibilisation

Procédé physique ou chimique, modifiant les propriétés interfaciales des mélanges de polymères non miscibles, qui permet d'obtenir une bonne stabilité des phases en présence (évite la séparation des constituants du mélange). Cette modification conduit aux 'Alliages'.

II.4.1. Comptabilisation des mélanges hétérogènes

Les mélanges miscibles ne constituent qu'une minorité des cas rencontrés. Leur intérêt principal est qu'ils permettent d'étendre la fenêtre d'utilisation des homopolymères qui les composent. Les mélanges de polymères non miscibles sont beaucoup plus fréquents.

Ils se caractérisent par une structure multiphasée. Ces mélanges sont généralement incompatibles, du fait de l'absence d'interactions favorables entre les chaînes de polymères.

Des recherches ont été menées dans le domaine de la compatibilisation des mélanges de composés macromoléculaires non miscibles.

La compatibilisation est une notion vague désignant globalement toute action sur un mélange visant à améliorer les propriétés de celui-ci. Comme elle a un effet critique sur les propriétés du mélange, l'objectif principal est le contrôle de la morphologie (distribution de tailles des phases, nature et composition des phases, adhésion interfaciale).

L'importance des interfaces dans les systèmes polymères multiphasés est bien admise. Les interactions physiques ou chimiques, aux limites des phases, sont connues pour contrôler l'ensemble des performances des mélanges de polymères non miscibles.

D'interactions fortes aux interfaces résulte une bonne adhésion (transfert de contrainte) entre phases. Il est bien connu que l'adhésion interfaciale contrôle les propriétés mécaniques, telles que la résistance au choc et à la rupture. Les caractéristiques rhéologiques, les conditions de transformations et la résistance chimique sont aussi associées aux phénomènes d'adhésion.

Les méthodes d'amélioration de l'adhésion entre phases, impliquent l'ajout d'un tiers-corps qui assure le contrôle et la stabilisation de la morphologie par réaction ou co-interaction entre des sites sur chacune des phases en présence.

Ce produit a différentes appellations : agent de couplage, promoteur d'adhésion, agent Compatibilisant ou agent interfaciales. Dans tous les cas, cet agent induit une diminution de la tension interfaciale.

Différents auteurs ont fait le point sur les méthodes utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères [18,19]. L'étude de ces articles permet de se faire le point sur l'origine des voies de compatibilisation et de leur développement. Il convient néanmoins de noter que les problèmes de comptabilisation sont complexes.

II.4.2. Objectifs de la compatibilisation

Par la compatibilisation d'un mélange, les principaux effets recherchés sont :

- Diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion.
- Stabilisation de la morphologie afin d'éviter son évolution au cours des étapes de transformations et de mise en œuvre.
- Amélioration de l'adhésion interfaciale entre phase pour favoriser notamment le transfert de contrainte entre les phases et donc améliorer les propriétés mécanique.

II.4.3. Méthodes de compatibilisation

Les deux méthodes les plus fréquemment utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères non miscibles sont :

1. La formation *in-situ* d'un copolymère par réaction chimique à l'interface entre les espèces réactives des phases au cours de la préparation du mélange ;
2. L'ajout d'un copolymère préformé, de nature et de structure adaptée, susceptible d'interagir avec chacune des phases en présence.

II.4.4. Compatibilisation réactive *in-situ*

a) Principe

Le principe de cette méthode de comptabilisation est la formation *in-situ* de l'agent comptabilisant à l'interface entre les phases par réaction de couplage entre des chaînes macromoléculaires réactives.

Celle-ci peut être réalisée en solution ou par un procédé d'extrusion-réaction (Réactive extrusion : REX). Les espèces réactives peuvent être portées par des polymères ou copolymères greffés. L'amélioration de la compatibilité dans ces mélanges est alors attribuée aux effets émulsifiants associés aux chaînes de nature mixte formées et présentes aux interfaces lors du mélangeage à l'état fondu.

II.5.Utilisation d'un copolymère préformé

II .5.1.Principe

Cette voie de compatibilisation est similaire à l'utilisation des surfactants traditionnels pour la préparation et la stabilisation des émulsions liquide/liquide. Pour jouer son rôle, le copolymère doit venir se positionner à l'interface entre les deux phases afin d'interagir avec les constituants du mélange.

Dans cette voie de compatibilisation, un phénomène important vient intervenir : celui de la diffusion de ce copolymère à l'interface qui est moins aisée et requiert plus de temps que pour une interface liquide/liquide (mobilité dans le fondu plus réduite).

Le choix du copolymère comme compatibilisant est basé sur la miscibilité de ses segments, avec au moins un des composants du mélange. Les copolymères sont considérés comme agents interfaciaux vrais, puisqu'ils tendent à se concentrer et à agir à l'interface comme émulsifiants.

La nature chimique, l'architecture et la composition du copolymère ont une grande influence sur son efficacité.

II.5.2 Influence de la nature du copolymère

Pour les mélanges à compatibilisés, le choix du compatibilisant est basé sur la miscibilité des séquences de ce dernier avec les composants du mélange.

De même, la faible masse molaire des chaînes de cet agent compatibilisant va faciliter leur diffusion dans le milieu fondu (viscosité élevée) et va privilégier leur accessibilité et leur concentration dans les zones d'interaction c'est à dire l'interface entre les deux phases du mélange.

II.5.3. Effet du taux de copolymère compatibilisant

Pour le système PS/ EPR 80/20 compatibilisé par des copolymères du type poly (styrène-b-butadiène), la taille des particules de phase dispersée a tendance à diminuer quand le taux de copolymère ajouté dans le milieu augmente, puis se stabilise ou augmente en fonction de la nature du copolymère .

Théoriquement, quelques pourcents de copolymère suffisent pour compatibiliser un mélange de polymères non miscibles et diminuer fortement la taille moyenne des domaines de phase dispersée. Cependant, cette quantité n'est pas forcément suffisante pour stabiliser le mélange et éviter la coalescence.

Parfois, un excès dans le taux de copolymère est nécessaire puisque les écarts observés entre théorie et expérience résultent du phénomène de diffusion du copolymère à l'interface.

La cinétique de diffusion dépend de la viscosité du milieu mais aussi de la longueur des chaînes de copolymère et du coefficient d'étalement à l'interface (lié aux tensions superficielles des composants du mélange).

Dans le cas contraire, il est possible que des micelles de copolymère se forment dans l'une ou l'autre des phases.

II.5.4. Influence de la masse molaire du copolymère

La concentration de copolymère nécessaire pour atteindre la taille minimale de phase dispersée (morphologie la plus fine) diminue lorsque la masse molaire globale du copolymère augmente [83]. Par contre, cette taille minimale semble indépendante de la longueur du copolymère.

La morphologie du mélange est d'autant plus stable que la masse molaire du copolymère est élevée, à taux de compatibilisant dans le milieu égal. Ces constatations peuvent s'expliquer par la meilleure interdiffusion des longs segments dans chacune des phases formant ainsi des enchevêtrements.

Les blocs doivent donc être d'une masse molaire supérieure ou égale à la masse molaire critique entre enchevêtrements, pour que le copolymère soit efficace pour la compatibilisation.

En revanche, plus la masse molaire du copolymère est élevée, plus la concentration à partir de laquelle des micelles peuvent se former diminue.

De plus, plus les copolymères sont de masses molaires élevées, plus leur cinétique de diffusion vers l'interface est lente.

Il faut donc choisir le copolymère, en prenant en compte sa microstructure (architecture, composition) et sa masse molaire ainsi que des caractéristiques intrinsèques des polymères considérés en mélange.

II.6. Comparaison des deux méthodes de compatibilisation

A titre de résumé, les avantages et inconvénients des deux méthodes de compatibilisation les plus rencontrées sont mis en parallèle dans le tableau. II.1.

	Ajout d'un copolymère préformé	Compatibilisation réactive
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> *Contrôle du taux ajouté dans le milieu *Maîtrise de la structure du copolymère 	<ul style="list-style-type: none"> *Formation du copolymère à l'interface *Nombreuses structures possibles Une seule étape de mise en œuvre
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> *Diffusion du copolymère vers l'interface *Formation de micelles de copolymère *Préparation du copolymère 	<ul style="list-style-type: none"> *Diffusion des espèces réactives vers l'interface *Taux de réaction faible *Présence d'un excès de réactifs

Tableau II.1 : Comparaison de la compatibilisation par ajout et formation in-situ du Copolymère compatibilisant.

De fait, différentes constatations ont pu être faites dans les études comparant ces deux méthodes :

- ❖ Le taux de copolymère nécessaire pour atteindre la même taille moyenne de phase dispersée est plus important dans le cas de l'ajout d'un polymère préformé.

- ❖ La distribution des tailles de domaines de phases dispersée est plus large dans les mélanges compatibilisés par un copolymère préformé, peut être du fait de l'existence de micelles.
- ❖ Le temps nécessaire à l'établissement d'une morphologie à l'équilibre, dans les mêmes conditions de mélange, est plus court dans le cas de la compatibilisation réactive.

Pour ces deux méthodes de compatibilisation, l'aspect de mise en œuvre du mélange est important. Pour obtenir une bonne dispersion et une compatibilisation efficace, il faut un bon mélange pendant la préparation du matériau.

Parallèlement aux avantages et inconvénients listés précédemment, l'un des paramètres important pour l'utilisation industrielle d'un mélange est son coût de préparation.

A ce titre, la méthode réactive in situ semble être la moins coûteuse. Tous les copolymères ne sont pas disponibles.

Pour synthétiser le compatibilisant « idéal », il est souvent nécessaire de mettre en œuvre une chimie délicate. La voie de compatibilisation réactive in situ n'utilise que des chaînes fonctionnelles ou fonctionnalisées spécialement pour la compatibilisation du mélange.

La préparation des chaînes réactives peut également se faire pendant la phase de préparation du mélange. De fait, les mélanges hétérogènes commerciaux sont principalement des mélanges compatibilisés par formation in situ du copolymère émulsifiant.

II.7. Conclusion

D'après l'étude bibliographique sur les mélanges des polymères, il serait intéressant d'utiliser pour nos mélanges PP/PEBD à élaborer la méthode de compatibilisation qui consiste à ajouter un copolymère préformé.

A part les avantages que présente cette méthode, elle semble être mieux adaptée grâce à la facilité de sa mise en œuvre.

Chapitre III

Application au Recyclage des déchets

III.1. Introduction

Les plastiques sont omniprésents dans notre vie. Au-delà de leurs atouts, une fois consommés, ils génèrent des déchets volumineux par rapport à leur poids. Ces déchets occupent un volume important dans les usines ; les points de collecte et autres installations de gestion de déchets dont les centres d'enfouissements techniques.

Leur dissémination dans la nature est durable et inesthétique car leur biodégradabilité est, dans la plupart des cas, faible. Il y a donc lieu d'encourager leur recyclage. Malheureusement, la multiplicité des types de matière plastique et de composition d'une même matière plastique, l'incompatibilité de certains polymères entre eux et la difficulté de reconnaître et de séparer les différents polymères induisent de nombreux problèmes au niveau, notamment, du tri sélectif, en particulier pour les déchets plastiques de post-consommation. Par ailleurs, le faible coût des produits pétroliers de base ne favorise pas l'émergence d'un grand marché des matériaux plastiques recyclés.

III.2. Définition

Le recyclage de matière plastique s'agit de la refusion et de la transformation de déchets de matières plastiques en nouveaux produits. Le plastique utilisé est d'abord trié, nettoyé et lavé puis extrudé pour donner des granulés. Parfois, il ne faut pas extruder la matière, mais uniquement la lacérer ou la broyer. Les granulés servent de matière première secondaire pour la production de nouveaux produits plastiques.

Ces nouvelles matières connaissent des applications très nombreuses et très diverses. Un grand nombre de matériaux traditionnels comme le bois, les métaux, la faïence, le verre et les fibres naturelles ont été remplacés aujourd'hui par les plastiques. En outre, une longue série de fonctions nouvelles ne peuvent être remplies aujourd'hui que par les plastiques.

Dont le recyclage de la matière n'est réalisable économiquement et écologiquement parlant que si des quantités suffisantes de déchets homogènes, séparés et triés sont présentes pour donner une seconde vie à une bouteille de PET, un châssis de fenêtre, un emballage de polystyrène expansé, un tuyau et un réservoir à essence...etc. ; par réutilisation, recyclage ou récupération d'énergie.

III.3. Sources des déchets plastiques [18] [19] [20]

Il existe deux principales sources de déchets plastiques :

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

III.4.méthodes de valorisation des matières plastiques [21][18]

Après usage, les polymères entrent dans la composition des ordures ménagères (OM) et des déchets industriels banals (DIB). Les emballages constituent une part importante des déchets de matériaux plastiques. Ces déchets peuvent être mis en décharge, réutilisés après nettoyage (cas de certains bidons ou fûts), incinérés sans récupération d'énergie, ou valorisés (recyclage). Il existe trois grandes voies de valorisation.

III.4.1.Valorisation mécanique

Le principe de ce type de valorisation des déchets est plus ou moins complexe et est envisagé depuis de nombreuses années. Il regroupe l'ensemble des méthodes de

valorisation des déchets plastiques dans lesquelles les matériaux sont réutilisés tels quels ou après modification chimique.

Il apparaît de loin comme la meilleure solution pour le traitement des déchets solides puisque toutes les méthodes citées auparavant sont de nature destructive. Un certain nombre d'opérations doit être prévu avant le recyclage mécanique ; il s'agit de la collecte, du tri, de la ségrégation des plastiques, du déchiquetage, du lavage, du séchage et de la granulation.

III.4.1.1.La collecte

La collecte constitue une contrainte majeure, ce qui impose une organisation efficace afin de diminuer le coût de transport, qui une fois maîtrisé réduira considérablement le problème de la récupération.

Les déchets en phase post-consommation sont généralement mélangés et pollués lors qu'on les récupère dans le flux des déchets municipaux. C'est pour cette raison que des efforts ont été faits pour encourager les consommateurs à séparer les types de déchets en matières plastiques, au moins ceux qui sont faciles à identifier. Il peut s'agir par exemple de bouteilles ou de sacs de supermarché.

Il existe plusieurs types de collecte :

-La collecte globale : c'est une collecte multi matériaux où la phase organique des ordures ménagères est mélangée avec l'ensemble des autres déchets.

-La collecte sélective : elle a pour objectif de sélectionner, au départ des ménages, un ou plusieurs types de matériaux afin de faciliter leur valorisation ou leur élimination ultérieure.

-La collecte spécifique : exemple : bouteilles PET transparentes.

III.4.1.2. Le tri

La récupération des matières plastiques dans les déchets municipaux mélangés, demande actuellement beaucoup de main-d'œuvre et il faudra se concentrer sur la mise au point de systèmes automatisés économiques. La capacité à séparer les matières plastiques pour un coût raisonnable est un facteur clef dans le développement éventuel d'une technologie de recyclage.

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

Il s'effectue généralement en plusieurs étapes :

- Le tri généralement manuel sur un tapis convoyeur.
- Le broyage grossier d'abord, puis fin des matières plastiques.
- Le lavage.
- Le tri automatique des constituants qui met à profit les différences de propriétés physiques caractérisant les composants des déchets : la taille, la densité, la susceptibilité magnétique, la conductivité électrique, la couleur, etc.
- La séparation par voie chimique peut également parfois permettre d'extraire préférentiellement un polymère du mélange de déchets par dissolution et précipitation différentielle.

Cette technique de recyclage semble aisée, mais elle se heurte à de nombreux problèmes.

➤ En effet, les méthodes de séparation et de tri des matières plastiques sont onéreuses et ne se justifient que pour des produits d'un coût élevé.

III.4.2. Valorisation chimique

Les matières plastiques sont constituées de longues chaînes, elles-mêmes composées d'une succession de petites molécules, les monomères.

Lors du valorisation chimique, ces longues chaînes sont scindées en petites chaînes comme des cires ou des huiles ou en monomères comme l'éthylène et le propène. Les matières premières sont alors de nouveau utilisées dans les raffineries comme produits de base pour de nouvelles matières plastiques ou produits chimiques. C'est pourquoi le terme de recyclage de matières premières est aussi employé. L'avantage de tous ces procédés chimiques réside dans le fait que la qualité des matières plastiques recyclées ne diminue pas, en principe, avec le nombre des recyclages effectués. Aucun de ces procédés n'est toute fois vraiment au point mais les possibilités récentes sont très prometteuses sur un plan technique.

On utilisant les différentes techniques suivant :

- la pyrolyse, qui est la décomposition thermique en l'absence d'oxygène
- la gazéification, qui est la décomposition thermique des déchets de matières plastiques en présence d'une quantité réduite d'oxygène. Il y a production de monoxyde de carbone et d'hydrogène, éléments utilisables pour la production de méthanol et d'ammoniac ;
- l'hydrogénation, qui est le traitement du plastique avec du gaz hydrogène ce qui entraîne la production d'une huile de grande valeur qui peut être transformée chimiquement par la suite .
- la chimiolyse, enfin, qui est la décomposition chimique des matières plastiques en leurs éléments constitutifs d'origine, les monomères

III.4.3. Valorisation énergétique

Il s'agit du traitement des déchets plastiques par incinération (combustion totale), avec ou sans récupération d'énergie. Les déchets plastiques constituent un apport

calorifique non négligeable qui peut être valorisé par récupération de la chaleur produite utilisable directement pour le chauffage ou sous forme d'énergie électrique.

Pratiquement tous les plastiques peuvent être incinérés. Cependant, la dégradation de certains matériaux peut dégager des composés toxiques (acide chlorhydrique dans le cas du polychlorure de vinyle, acide nitrique pour le polyamide, acide sulfurique pour certains caoutchoucs...).

III. 5. Les matières recyclées

Actuellement, il existe plus de 700 types de plastiques aux noms que les chimistes sont les seuls à pouvoir encore prononcer correctement, tel que le Polystyrène, polymères acryliques, chlorure de polyvinyle, polyéthylène, polyuréthane, polytétrafluoroéthylène, polyesters, silicones, résines époxy, polycarbonates, Polyéthylène téréphtalate, polypropylène, etc.

Dans l'usage quotidien, la plupart de ces matières reçoivent le nom de 'plastique'. Or, ces matières possèdent des propriétés très diverses: certaines sont à l'épreuve des hautes pressions ou des températures extrêmes, d'autres forment une barrière contre la lumière, les acides, l'humidité ou les odeurs. Les mêmes plastiques de base peuvent aussi adopter des caractéristiques très diverses grâce à l'adjonction d'additifs.

C'est ainsi que l'on connaît des matières plastiques qui sont très résistantes, élastiques ou insensibles à la chaleur. D'autres sont précisément souples, ont l'aspect de la mousse, sont transparentes ou permettent la fabrication de fibres.



Figure III.1 : la différente matière plastique a recyclées

Certaines sont très quotidiennes, d'autres, par contre, sont véritablement 'high-tech'. Les emballages représentent, et de loin, la majeure partie des utilisations. D'autres applications des plastiques se retrouvent notamment dans les vêtements, les automobiles, les bicyclettes, les appareils ménagers, le bâtiment, les revêtements de sol, les jouets, les téléphones mobiles, les ordinateurs et les accessoires médicaux: les utilisations du plastique s'étendent littéralement des sachets à tartines aux voiliers.

III.5.1. Application de matières plastiques avant et après recyclage mécanique [10][21]

	Applications primaires des plastiques	Applications secondaires après recyclage mécanique
	<p>PEHD: polyéthylène haute densité Applications à parois épaisses rigides telles que bouteilles, flacons, seaux, bouchons, jouets, articles ménagers, réservoirs à carburant, tuyaux d'évacuation, feuilles pour sacs à ordures ménagères, caisses à claire-voie.</p>	<p>Sacs à usage industriel, conteneurs de déchets, flacons pour produits de nettoyage, couvercles, fûts, palettes, seaux, plaques, caisses à claire-voie, emballages et produits de remplacement du bois</p>
	<p>PEBD: polyéthylène basse densité Feuilles d'emballage, films pour l'agriculture et l'horticulture, films extensibles, jouets, revêtements, tuyaux d'irrigation, sacs pour fruits et légumes, sacs à ordures ménagères, sacs publicitaires.</p>	<p>□ Sacs à ordures ménagères, Sacs à ordures ménagères, sacs publicitaires, films pour l'agriculture, films pour la construction, palettes, tuyaux</p>
	<p>PP: polypropylène Pots à yaourt, barquettes pour margarine, caisses à claire-voie, plats pour micro-ondes, emballages médicaux, pièces pour automobiles, tapis et fibres, pièces d'appareils électriques, meubles de jardin, bouchons de bouteilles/flacons.</p>	<p>Caisses à claire-voie, palettes, emballages pour des liquides techniques comme pots de peinture, pièces pour automobiles, châssis cachés, pièces pour du matériel électrique, batteries pour automobiles, caisses à outils, mobilier de jardin, textile, bacs à fleurs.</p>
	<p>PS: polystyrène Emballages à usage unique pour viande et charcuterie, glaces, et légumes, appareils électriques, gobelets à café, tasses et assiettes, cassettes vidéo et audio, trains</p>	<p>Cintres, articles utilitaires, films, emballages, isolation, profilés, meubles, matériel électrique et électronique.</p>
	<p>PSE: polystyrène expansé Emballages tampons pour appareils ménagers, électronique et instruments, emballages pour œufs, emballages pour restauration rapide, isolation thermique.</p>	<p>Pièces pour CD, armatures d'appareils-photos à usage unique, pots de fleurs ornementaux, cintres, plaques d'isolation, emballages pour le transport, agglomérés légèrement isolants (poroton),</p>

	<p>PVC: chlorure de polyvinyle Châssis de fenêtres, profilés pour la construction, tuyaux d'évacuation, revêtements de sols, rideaux, gouttières, isolation des câbles, cartes de crédit, produits médicaux (y compris poches pour plasma sanguin), blisters, bouteilles, revêtements.</p>	<p>Revêtement de tuyaux, panneaux de façade, tuyaux, éléments pour systèmes de stockage, revêtement de sol, grillage, rails, conteneurs, chaussures, mobilier de jardin</p>
	<p>PETP : polyéthylènetéréphtalate</p> <p>Bouteilles pour boissons gazeuses, emballages pour l'industrie alimentaire, vêtements.</p>	<p>Bourre pour anoraks, coussins et sacs de couchage, corde, tapis, bouteilles, films, bandes d'emballage</p>
	<p>PUR: polyuréthane</p> <p>Mousse de confort pour coussins et matelas, appuie-têtes et accoudoirs, éponges, mousse d'isolation.</p>	<p>Couche sous-jacente de tapis, tatamis, isolation acoustique, pièces pour automobiles, tapis pour bétail, mortier isolant</p>

Tableau III.1.application de la matière plastique après recyclage.

III.6.Logos des matières recyclés

Souvent on retrouve des logos sur nos emballages, mais on ne sait jamais exactement ce qu'ils signifient. Attention, tous les logos ne veulent pas dire que l'emballage est recyclable, ils nous en disent parfois bien plus sur la nature du produit que l'on voudrait le croire !



Signifie recyclable, mais accompagné d'un chiffre, il distingue les types de plastiques.

Ces différents pictogrammes ont été présentés pour les différents types de plastiques.

Le code ci-dessous est appelé système de codage SPJ d'identification des résines (en anglais SPJ resin identification coding System) et a été développé par la Société de l'industrie plastique (Society of the Plastics Industry) en 1988.

III. 6.1. Le système à 7 codes

Le plastique doit être trié par type pour le recyclage car chaque type de plastique a des propriétés différentes. L'industrie du plastique a créé un système de sept codes. Vous pourrez les trouver en regardant en dessous du produit.

Le logo est généralement accompagné d'un chiffre qui correspond à un type de plastique :



PET : Polyéthylène Téréphtalate (PET).

Souvent utilisé pour les bouteilles d'eau, de boissons gazeuses, d'huile de cuisine...C'est actuellement le plastique le plus recyclable. Bien que le PET ait été considéré comme le choix le plus sûr pour les bouteilles en plastique, une étude italienne récente a conclu que le taux de DEHP (un phthalate, disruptif endocrinien probablement cancérigène pour l'homme dans l'eau) augmentait après neuf mois de stockage dans une bouteille en PET.

En a aussi la présence d'antimoine : "Une étude réalisée par l'Institut de géochimie environnementale à l'Université Heidelberg d'Allemagne et publiée dans le Journal of Environmental Monitoring s'alarme de la présence d'antimoine dans l'eau embouteillée".

Cette substance a une toxicité comparable à celle de l'arsenic. La dose augmente avec le temps de séjour de l'eau dans la bouteille.



PEHD : Polyéthylène haute densité ou High Density Polyéthylène

Souvent utilisé pour les bouteilles de détergents, bouteille shampoing, jus de fruits... Il représente 50% du marché des bouteilles en plastique.



PVC : Le polychlorure de vinyle (PVC). C'est le deuxième plastique utilisé dans le monde (20% de l'ensemble des plastiques) après les polyéthylènes (32 %).

La fabrication et l'incinération de ce plastique non recyclable rejettent des dioxines, des

substances cancérigènes et des disruptifs hormonaux. En contact avec de la nourriture chaude et/ou grasse, le PVC peut aussi laisser filtrer des produits chimiques comme les adipates ou les phthalates. Dont on a vu qu'ils provoquaient sur les souris de laboratoire des malformations de naissance, et des dégâts sur le foie, les reins, les poumons et le système reproductif. Malheureusement, les emballages en PVC sont utilisés dans la plupart des supermarchés et des épiceries pour emballer le fromage et la viande. Ils ont utilisé aussi pour le tuyau d'eau gris et gaine électrique.



PEBD : Polyéthylène basse densité ou Low Density Polyéthylène (LDPE). Utilisé pour certains sacs ou emballages plastiques. Utilisé pour film d'emballage.



PP : Polypropylène (PP). Utilisé pour certaines tasses pour enfant, certaines gourdes souples réutilisables pour sportifs, des récipients alimentaires réutilisables, bouchons de boisson gazeuses, les pots de yogourt et de margarine.



PS : Polystyrène (PS). Le polystyrène peut laisser filtrer du styrène, un Cancérigène potentiel qui peut être également un disruptif hormonal.

Il est facile de l'éviter en utilisant des tasses en verre ou en porcelaine au lieu des tasses en plastique, en évitant les couverts en plastique, et en ne chauffant jamais les aliments dans des récipients en polystyrène (ils fondraient dans votre nourriture et rejetteraient des gaz toxiques). Utilisé pour tableau de bord et isolation.



Other : Autres plastiques, incluant l'acrylique et le nylon.

III.7. Avantages et inconvénients du recyclage

III.7.1. Avantages

- Le recyclage évite la mise en décharge ou l'incinération qui sont des modes de gestion des déchets favorisant la pollution des sols et de l'air. Le recyclage est plus économique que l'incinération.
- Utiliser un déchet comme ressource, c'est aussi préserver les matières premières naturelles. Et cela peut être plus économique.

III.7.2. Inconvénients

- Pour le recyclage soit le plus écologique possible, il est nécessaire que les filières de valorisation soient assez proches du lieu de production de déchets, afin de réduire le transport des déchets et donc la pollution induite. Pour bien faire, il faudrait donc des usines de recyclage bien réparties sur les différents territoires, ce qui n'est toujours le cas.
- D'un point de vue économique, il est important que le tri préalable des habitants soit le plus correct possible.

III.8. Conclusion

Alors que l'intérêt des mélanges de polymères thermoplastiques est clairement établi pour leur « première vie », on constate que le recyclage commence la plupart du temps par des tris, dont l'objectif est généralement de récupérer un polymère avec le moins d'impuretés possible.

La résine récupérée est alors souvent diluée dans de la matière vierge, ce qui permet de diluer les impuretés et aussi de limiter les éventuels problèmes qui pourraient se poser avec une matière recyclée ayant vieilli (risques de coupures, d'oxydations des chaînes...).

Il est vrai qu'ils s'appliquent généralement à des binaires simples, qui ne correspondent pas parfaitement au recyclage, dans lequel les mélanges sont complexes et, outre les polymères, contiennent généralement de nombreux additifs (Plastifiants, etc.). Une meilleure utilisation des connaissances scientifiques, associée à la prise en compte des réalités industrielles (vieillesse des chaînes, présence de polluants...) devrait permettre d'élargir fortement les applications des produits recyclés.

Finalement, le recyclage a plutôt un intérêt économique à une production industrielle.

Partie

Expérimentale

Chapitre I
Elaboration Du Mélange

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter la méthode utilisée pour élaborer le mélange, PP/PEBD. Pour y'arriver à réaliser des éprouvettes.

Ce travail a été réalisé à l'Entreprise Nationale de Plastique et de Caoutchouc, filiale SISCOPLAST de Draa EL Mizan.

Ce travail est regroupé en trois parties :

La première partie :

Cette partie consiste à décrire les caractéristiques et les propriétés de différents polymères utilisés.

Il regroupe des données commerciales, les valeurs de masses molaires. La connaissance de ces dernières est très importante, puisque le rapport de viscosité entre matrice et phase dispersée gère en partie la morphologie.

La deuxième partie :

Consacrée aux conditions de préparation des mélanges. Après une présentation rapide du matériel, la procédure suivie pour choisir le profil de température et la vitesse de rotation de la vis.

La troisième partie :

Regroupe les données concernant la composition des mélanges préparés, ainsi que les nomenclatures utilisées dans toute cette dernière partie sur les mélanges.

I.2. Présentation de différents composants des mélanges élaborés

Deux polymères distincts ont été employés dans cette étude. Un polypropylène, un polyéthylène à basse densité.

I.2.1. Polypropylène (PP)

Les polypropylènes sont des thermoplastiques semi cristallins obtenus par la polymérisation du propylène.

Il existe sous trois formes suivantes qui dépendent du mode d'organisation des groupes méthyles par rapport au plan de la chaîne.

❖ **polypropylène isotactique**

Les groupes méthyles sont repartis de même cote de la chaîne moléculaire.

❖ **polypropylène syndiotactique**

Les groupes méthyles sont disposés alternativement de part et d'autre de la chaîne moléculaire.

❖ **polypropylène atactique**

Dans ce cas, la répartition des groupes méthyles est aléatoire.

Polymère	Fournisseur	Référence	MFI (g/10mn) ISO 1133	Densité (g/cm ³) ISO 1183
PP	Yonde Base	HP401R	2,5 (-230 °C) 2,16kg ⁻	0,905

Tableau. I.1. Caractéristiques de polymère utilisé.

I.2.2. Polyéthylène (PE)

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique semi cristallin, obtenu par la polymérisation de l'éthylène.

Parmi la famille des polyéthylènes, on distingue les produits par leurs structures moléculaires issues de leurs modes de synthèse.

L'éthylène est un gaz sans couleur composé de deux atomes à double liaison de carbone et de quatre atomes d'hydrogènes.

Les polyéthylènes sont classés en fonction de leur densité qui dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes dans le matériau.

➤ PEBD

Polyéthylènes basses densités (en anglais LDPE : low density polyethylene), sont des polymères à branches longues et courtes fabriqués par amorçage radicalaire avec les procédé hautes pressions.

Polymère	PEBD
Fournisseur	Qapco
Référence	09260
MFI (g/10mn) ISO 1133	9,5 (5 Kg à 200°C)
Densité (g/cm³) ISO 1183	1.04

Tableau. I.2. Caractéristiques des polymères utilisés.

I.3. Elaboration des mélanges

Ce travail a été réalisé au groupe de l'Entreprise Nationale de Plastique et de Caoutchouc (ENPC), filiale de SISCOPLAST de Draa EL Mizan. L'objectif est de réaliser des éprouvettes en plastiques en différents pourcentages en masses, des polymères présentés ci-dessus.

Nous présenterons ci-dessous les différentes étapes suivies pour la réalisation de ce travail :

- 1^{ère} étape :

Cette étape consiste à faire mélanger deux polymères à des fractions massiques différentes, de façon à avoir une masse de 3 Kg de chaque mélange.

Les mélanges à froid sont réalisés à l'aide d'un mélangeur électrique (Figure.I.1), qui sert à faire disperser les grains des deux polymères entre eux, afin d'obtenir une répartition plus au moins régulière.



Figure I.1 : Mélangeur électrique

- 2^{ème} étape :

Les mélanges passeront dans une extrudeuse (mélange à chaud) mono vis, de façon à assurer l'homogénéisation et la répartition régulière de la phase minoritaire dans la phase majoritaire. Les mélanges qui sortent de l'extrudeuse sous forme de tiges seront découpés à l'aide d'un sécateur.

La Figure I.2. Ci-dessous Schématise le procédé de l'extrusion.

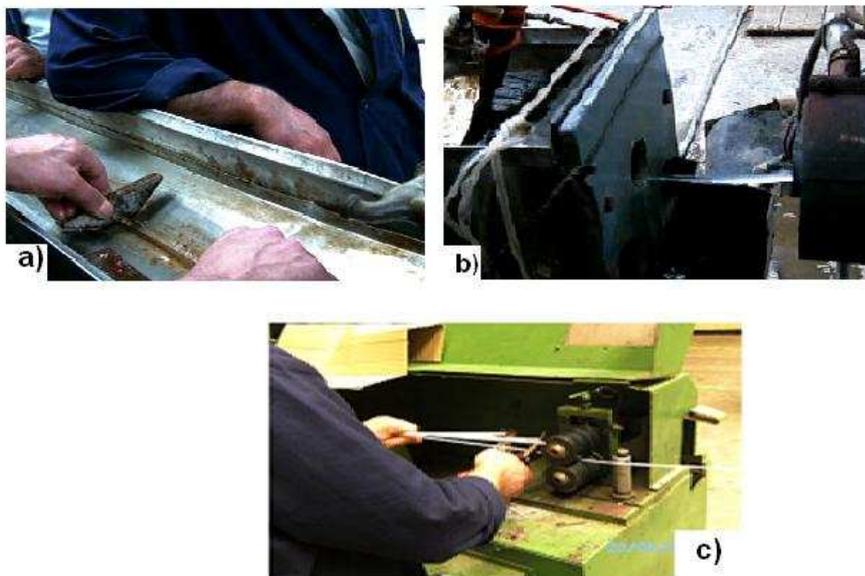


Figure I.2 : a) Système de refroidissement de la matière. b) La sortie de la matière de l'extrudeuse. c) Etireuse et découpage à l'aide de sécateur.

• 3^{eme} étape :

Cette étape consiste à découper les tiges obtenus, à l'aide de découpeuse, puis on passe au broyage pour faire broyer ces mélanges.

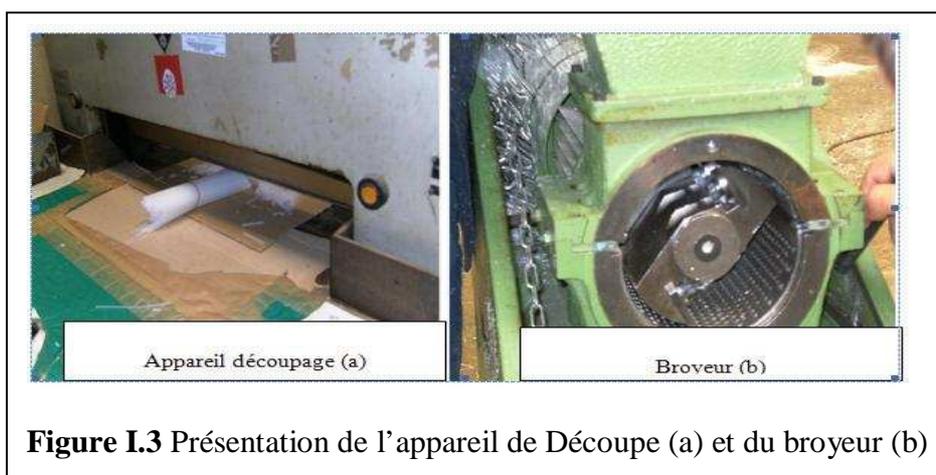


Figure I.3 Présentation de l'appareil de Découpe (a) et du broyeur (b)

- 4^{ème} étape :

Les mélanges broyés précédemment, seront passés à la machine à injection, afin d'avoir une éprouvette. La figure I.4 montre clairement ce procédé, injection éprouvette.

a) Machine à injection

b) Moule éprouvette



Figure I.4 Machine à injection et moule éprouvette

I.4. Présentation de l'extrudeuse et de la machine à injection

I.4.1. procédure d'extrusion

On remplit en granulés la trémie d'alimentation. L'extrudeuse (parfois nommée boudineuse) comprend un fourreau cylindrique chauffant (thermo régulé) à l'intérieur duquel tourne une vis sans fin alimentée en granulés.

La vis malaxe, compresse, échauffe et transporte en continu la matière fluidifiée et homogène vers la filière. Celle-ci confèrera à la masse plastifiée la forme désirée.

Les mélanges ont été préparés dans une extrudeuse mono-vis, NEBEL NEGRI LUINO. Cette dernière, est constituée d'une vis sans fin en rotation à l'intérieur d'un fourreau chauffé (Figure. I.5). Ce système, issu de l'industrie alimentaire et de l'industrie du caoutchouc, assure les trois types de fonctions suivants.

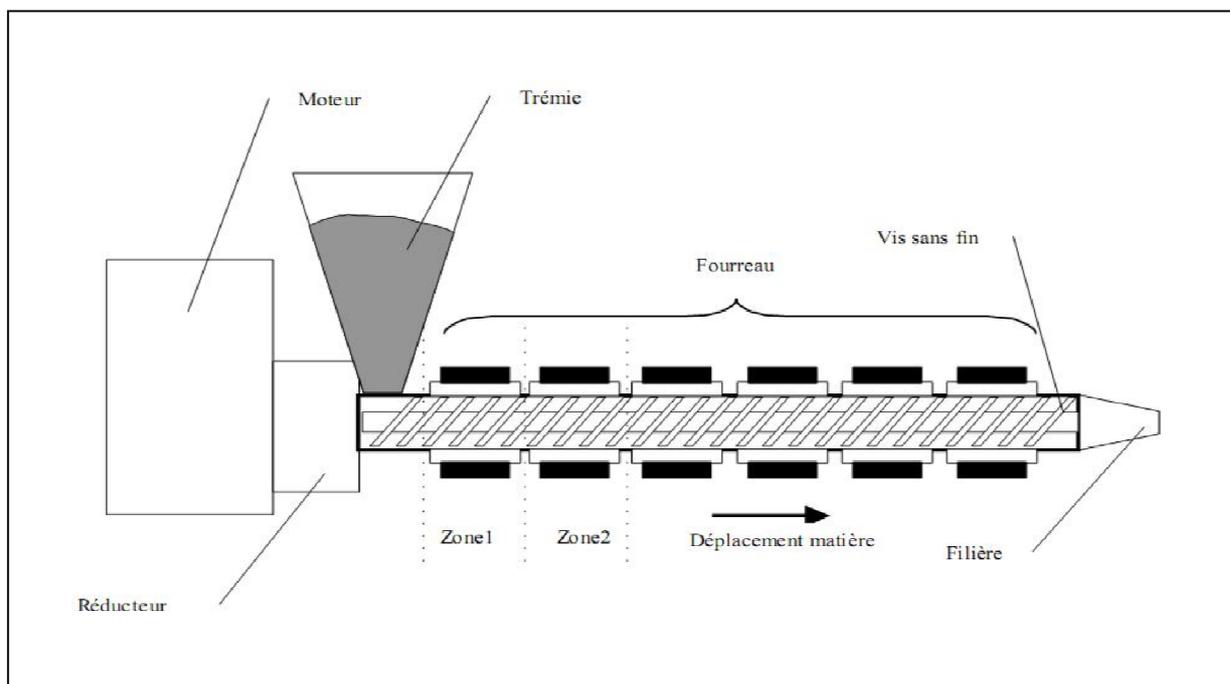


Figure I.5. Schéma de principe d'une extrudeuse mono-vis

- **Fonction de convoyage**

L'extrudeuse mono-vis est un convoyeur : le polymère descendant de la trémie sous forme de granulé est compacté et convoyé en fonction de ses coefficients de frottement respectifs sur la vis et sur le fourreau.

- **Fonction de plastification**

Elle aussi un outil de plastification : le polymère au contact du fourreau chauffé est fondu par conduction. Il est remarquable de constater que la plastification du polymère qui serait très longues par simple conduction, du fait de la faible diffusivité thermique, se réalise en réalité en couche mince et par dissipation d'énergie de cisaillement.

- **Fonction de pompage**

Enfin, il s'agit d'une pompe : le diamètre de la vis augmente entre la zone d'alimentation et la zone terminale de l'extrudeuse (on parle de taux de compression d'une vis), ce qui aboutit à mettre le polymère liquide en pression pour obtenir un débit régulier dans la filière.

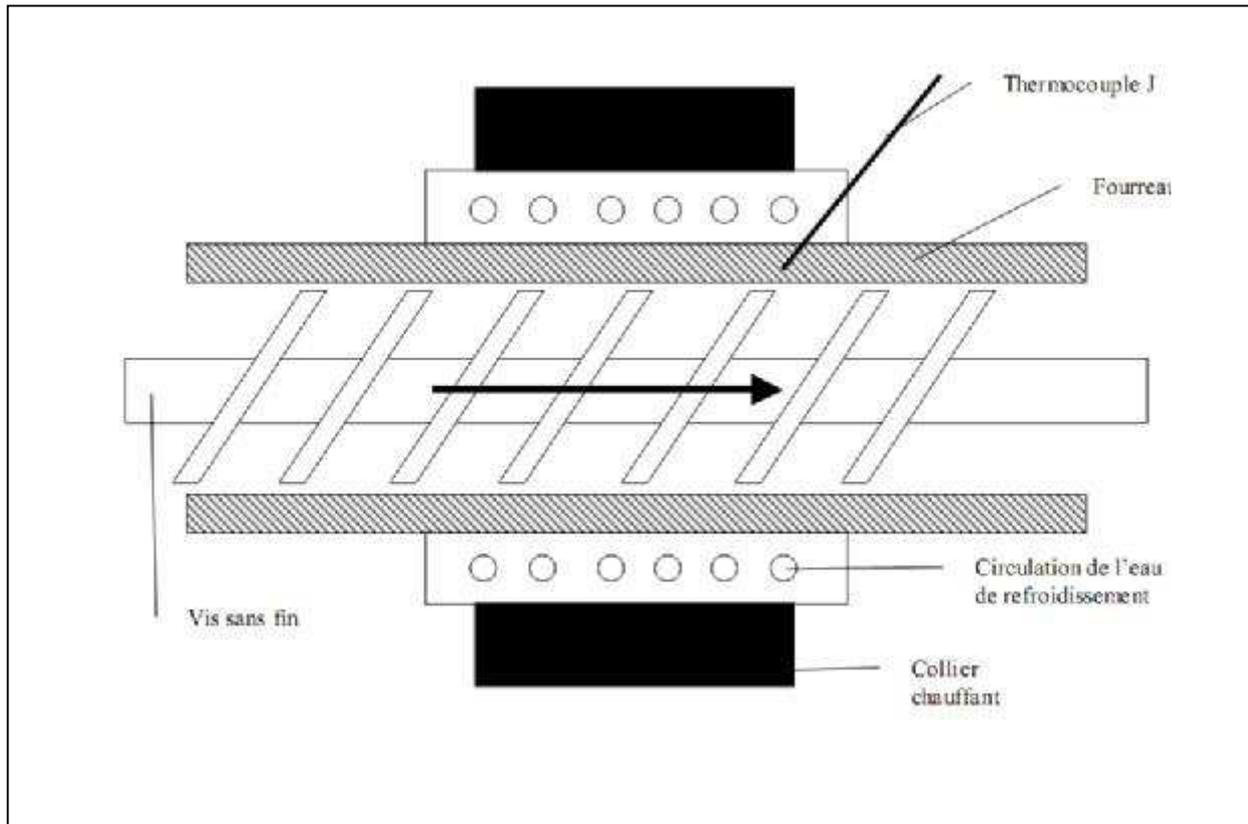


Figure I.6. Détail d'une zone de l'extrudeuse

I.4.1.1. profil de vis d'extrusion

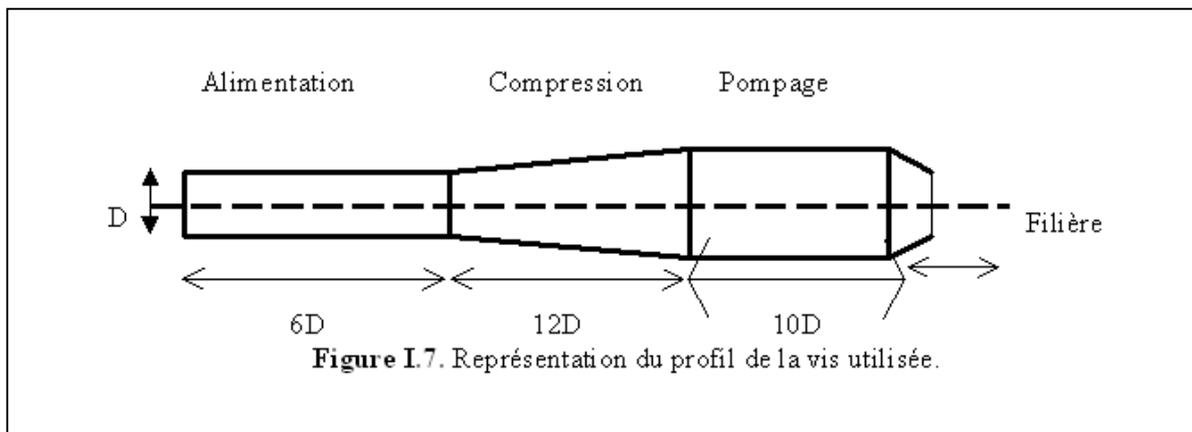
La vis d'une extrudeuse est du type sans fin (vis d'Archimède) et a un diamètre $D=25\text{mm}$ et une longueur $L=28D$. Le pas de la vis est égal à son diamètre, ainsi l'angle α d'inclinaison des filets est égal à $17^{\circ}65'$. Cette vis est universelle ou à trois zones.

On distingue la zone d'alimentation de la zone de compression et de la zone de pompage. La profondeur du filet est la plus grande dans la zone d'alimentation. Dans la zone de compression, le diamètre du noyau de la vis augmente constamment, c'est-à-dire que la profondeur du filet diminue. Dans la zone de sortie, la profondeur du filet est constante. Le pas de la vis est constant.

- **Zone d'alimentation (compactage transport)**

La première fonction que la vis doit assurer, c'est l'alimentation et le transport de la matière solide compactée.

Le compactage et le transport s'effectuent le long des premiers filets. Le canal de la vis est rempli de granulés solides qui sont comprimés les uns contre les autres, au fur et à mesure que la pression se développe. Le déplacement de la matière résulte de l'action des filets de la vis sur la matière qui frotte ou adhère à la paroi interne du cylindre.



La zone située au niveau de l'orifice d'alimentation est refroidie par circulation d'eau, pour empêcher le collage des granulés et la formation d'une "voûte" de matière dans la trémie qui couperait l'alimentation.

• Zone de compression fluidification

Dans cette zone, le mécanisme de fusion commence, lorsque, au contact de la paroi chaude, un film de matière fondue se forme entre le lit solide et la paroi du fourreau.

La chaleur nécessaire à la fusion de la matière est fournie :

- ✓ Par conduction de la paroi chaude vers le lit solide, à travers le film de matière fondue.
- ✓ Par dissipation visqueuse à l'intérieur du film fondu, les calories ainsi produites étant conduites vers le lit solide.

L'importance relative de ces deux sources de chaleur dépend des conditions d'extrusion :

- Si la vis tourne lentement, la paroi chaude fournit une plus grande quantité de calories.
- Si elle tourne rapidement, l'énergie dissipée par cisaillement, à l'intérieur du film fondu, est prépondérante.

- **Zone de mélangeage – homogénéisation**

Dans cette zone, le matériau est considéré comme un fluide non newtonien dont la température n'est pas tout à fait uniforme, et qui n'est pas soumis à un taux de cisaillement constant.

Il se comporte d'un point de vue rhéologique, comme un système multiphasé. Chaque phase est constituée d'un ensemble de " particules", dans lequel les paramètres, vitesse et concentration sont constants et uniformes.

Il importe donc de mélanger ces particules qui ont des histoires thermomécaniques différentes.

Le mélange sera obtenu par redistribution des particules ou réarrangement ; on parle, alors, d'action redistributive. Cette action peut s'opérer au hasard ou selon un processus organisé.

Un écoulement laminaire est engendré, soit par un cisaillement pur, soit par élongation ou étirage, soit par compression au malaxage. Lorsque le milieu fluide contient des granulés imparfaitement fondus, ce sont les contraintes de cisaillement qui jouent un rôle prédominant pour réduire la taille de ces in fondus. On parle alors d'action dispersive.

I.4.2. procédure d'injection

Les différentes phases du cycle d'injection, décrites à la Figure.I.7, se déroulent de la manière suivante :

- Le polymère est fondu dans un dispositif vis fourreau semblable à celui utilisé pour l'extrusion mono vis (voir Figure I.5), mais dans lequel la vis possède une possibilité de mouvement supplémentaire.

- Dans un premier temps, la buse à l'extrémité du fourreau étant obturée, la vis tourne en reculant et le polymère fondu s'accumule en tête de vis.

- Une fois que la quantité de polymère nécessaire à la fabrication de la pièce a été Fondue, la buse s'ouvre et la vis se transforme en piston qui injecte à grande vitesse le polymère chaud dans un moule fermé et froid : c'est la phase de remplissage durant laquelle les pressions engendrées sont considérables du fait de la forte viscosité du polymère mais également des grandes vitesses d'injection.

Le refroidissement du polymère est lent du fait de sa faible conductivité thermique.

I.4.3. Paramètres d'extrusion retenus

a) profil de température

Le gradient de température est croissant de l'alimentation à la filière. Ce profil a été choisi essentiellement en fonction de deux critères :

A partir de 135°C, le polyéthylène est dans sa zone d'écoulement caoutchoutique puis liquide vers 160°C-200°C (fluidité satisfaisante pour permettre sa transformation et sa mise en œuvre par extrusion).

Le polystyrène est un matériau amorphe présentant une certaine thermo sensibilité, et on observe pour des températures de transformation supérieures à 280°C, une dégradation par changement de sa couleur qui altérerait par la suite ses caractéristiques mécaniques ; il est recommandé de transformer le PS dans une gamme de température située entre 190°C et 240°C.

Le polypropylène est dans la zone d'écoulement caoutchoutique à partir de 230°C, puis liquide vers 270°C (fluidité satisfaisante pour permettre sa transformation et sa mise en œuvre par extrusion).

Pour ces raisons, nous avons choisi des températures intermédiaires qui vont assurer une fluidité satisfaisante lors de l'extrusion du mélange tout en évitant le risque de dégradation essentiellement pour les compositions extrêmes.

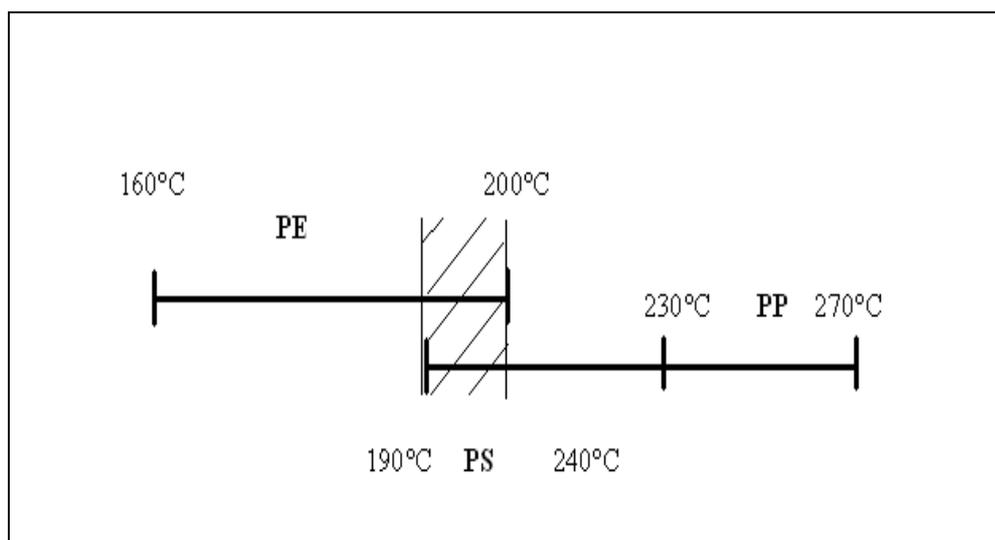


Figure I.8 : Domaine de mise en œuvre du PE, PP, PS

b) Vitesse de rotation de la vis

La gamme des vitesses de rotation accessibles de l'extrudeuse est comprise entre 14 et 140 tr/ min. Les forts gradients de cisaillement facilitent l'homogénéisation des mélanges, mais pour les composants de faible viscosité, il y' a risque de dégradation par auto échauffement du polymère. De ce fait, on a choisi une vitesse de rotation intermédiaire (60 tr/min) et une vitesse plus faible (30 tr/min).

I.5. Nomenclature des mélanges élaborés

Sur le (tableau I.4.) nous avons représenté la nomenclature alphanumérique de nos mélanges élaborés en fonction de leurs compositions.

Mélanges	%PP	%PEBD
1	0	100
2	10	90
3	20	80
4	40	60
5	50	50
6	60	40
7	80	20
8	90	10

Tableau. I.3: Nomenclature des mélanges élaborés.

Chapitre II
Caractérisation Mécanique

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, on s'intéresse à la détermination des propriétés mécaniques usuelles telles que le module de Young (E), la contrainte au seuil d'écoulement (σ_y), la contrainte au plateau de plasticité (σ_p), la contrainte à rupture (σ_r), ainsi que les taux de déformations y afférent de mélanges élaborés (PP/PEBD).

Il reste entendu que les propriétés mécaniques caractéristiques usuelles sont déterminées via la caractérisation mécanique uniaxiale en utilisant un appareil de traction de type Ibertes.

De plus, les différents échantillons sont soumis à des tests de résilience en vue de la détermination de la résistance au choc ainsi que la détermination de l'évolution de la microdureté en fonction de la composition PP/PEBD.

II.2. Essais de traction

Dans cette partie, nous nous intéressons à la caractérisation mécanique via des essais de traction à vitesse de sollicitation fixée. En effet, ces essais nous ont permis de déterminer les propriétés mécaniques caractéristiques usuelles telles que le module de Young, les contraintes au seuil d'écoulement, au plateau de plasticité et à la rupture respectivement. De plus, nous avons déterminé les taux de déformations associés à certaines propriétés mécaniques caractéristiques.

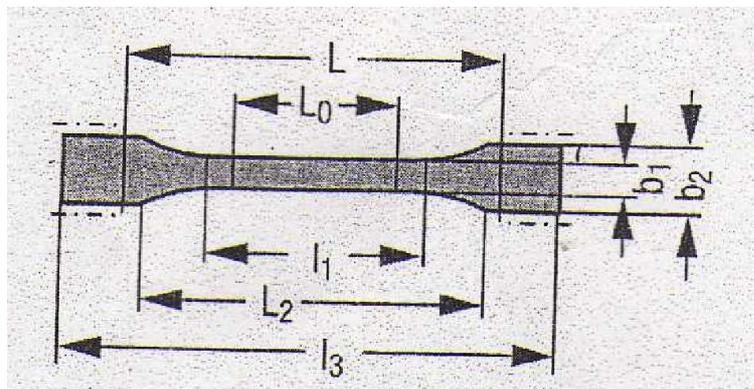
II.2.1. Formulation des mélanges

Les mélanges de polymères PP/PEBD sont réalisés à partir de matières premières de base. Il s'agit d'un polypropylène et d'un polyéthylène d'usage général.

N°	Désignation	Concentration (w/w, %)	
1	PP/PEBD (10/90)	10	90
2	PP/PEBD (20/80)	20	80
3	PP/PEBD (40/60)	40	60
4	PP/PEBD (50/50)	50	50
5	PP/PEBD (60/40)	60	40
6	PP/PEBD (80/20)	80	20
7	PP/PEBD (90/10)	90	10
8	PEBD (100)	00	100

Tableau II.1 : la formulation des mélanges PP/PEBD.

II.2.2. Présentation des éprouvettes normalisées



L_0 : longueur de mesure.

L : distance entre les mâchoires.

l_1 : Longueur partie calibrée.

l_2 : longueur entre la largeur de la partie.

l_3 : longueur total.

b_1 : Largeur la partie étroite.

b_2 : Largeur aux extrémités.

Figure II.1 : Epreuve normalisée

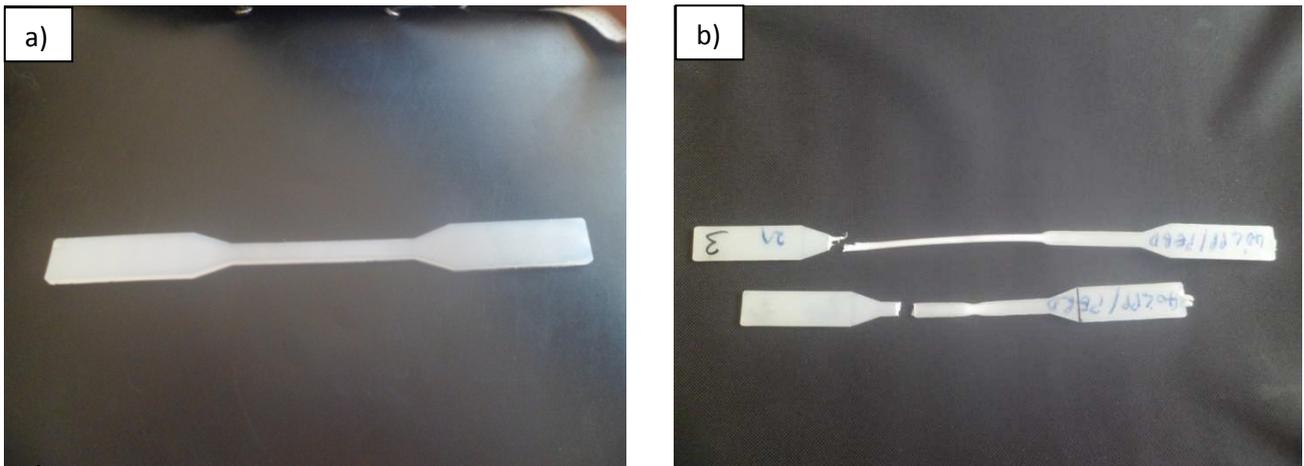


Figure II.2: L'éprouvette (a) avant l'essai ; éprouvette (b) après l'essai.

Les caractéristiques dimensionnelles des éprouvettes sont données dans le tableau(II.2)

Ces éprouvettes sont conformes à la norme ISO 527-2 1A moulage par injection.

Dimension des éprouvettes	Valeurs	Unité
Longueur entre repères (L_0)	98	mm
Largeur (l)	7	mm
Epaisseur (e)	3	mm
Section initiale (S_0)	21	mm²

Tableau II.2 : les dimensions des éprouvettes utilisées.

II.2.3. Présentation de la machine de traction

La machine de tractions (IBERTEST) est constituée essentiellement d'une traverse inférieure fixe sur laquelle repose un dynamomètre servant à mesurer le déplacement et la force appliquée à l'éprouvette et d'une traverse supérieure mobile entraînée par deux vis sans fin mises en rotation par un moteur électrique situé dans le compartiment inférieur de la machine. Sur chacune des traverses se trouvent des mors permettant de fixer l'éprouvette. La machine est pilotée automatiquement par un microordinateur.



Figure II.3: La machine de traction de type IBERTEST

II.2.4. Procédure et protocole de l'essai

Les essais ont été effectués à une vitesse de déformation constante de (10mm/mn) et dans des conditions de travail thermique ambiantes et isotherme (25°C) avec une vitesse de chargement variante largement inférieure à la capacité de la machine [200KN]. Après avoir mis en place l'éprouvette, avec une distance entre points de serrage de 98 mm et choisi la vitesse de déplacement on lance l'essai en suite on observe l'allongement de l'éprouvette jusqu'à sa rupture de celle-ci.

II.2.5. Propriétés mécaniques caractéristiques usuelles

- **Module d'Young E (MPa)**

Représente la rigidité du matériau est mesuré à partir d'un test de traction. Le module d'élasticité E est le rapport de la contrainte sur la déformation calculé sur la partie initiale linéaire de la courbe contrainte/déformation ($E = d\sigma/d\varepsilon$).

- **La contrainte au seuil d'écoulement (σ_y)**

C'est la contrainte du premier point de la courbe pour lequel la pente est nulle.

- **La contrainte au plateau de plasticité (σ_p)**

C'est la contrainte maximale atteinte au cours de l'essai.

- **La contrainte à la rupture (σ_r)**

C'est la contrainte atteinte à l'instant où l'éprouvette rompt.

- **La déformation au seuil d'écoulement (ε_y)**

C'est la déformation correspondant à la contrainte au seuil d'écoulement.

- **La déformation (ε_p)**

C'est la valeur de déformation atteinte au maximum de la courbe de contrainte.

- **L'allongement à la rupture (ε_r)**

C'est la déformation maximale supportée par l'éprouvette à l'instant où elle rompt.

II.2.6. Résultats et interprétations : Courbes contraintes – déformations

Mélanges PP/PEBD

Les courbes contrainte – déformation associées à ces mélanges présentent un comportement élastoplastique possédant à la fois les propriétés du PP et du PEBD en fonction de la concentration du PEBD intégrée dans le mélange. Ainsi, nous présenterons aux figures ci-dessous les différentes courbes contraintes – déformation des mélanges étudiés.

Courbe contrainte – déformation associé au mélange PP/PEBD (10/90)

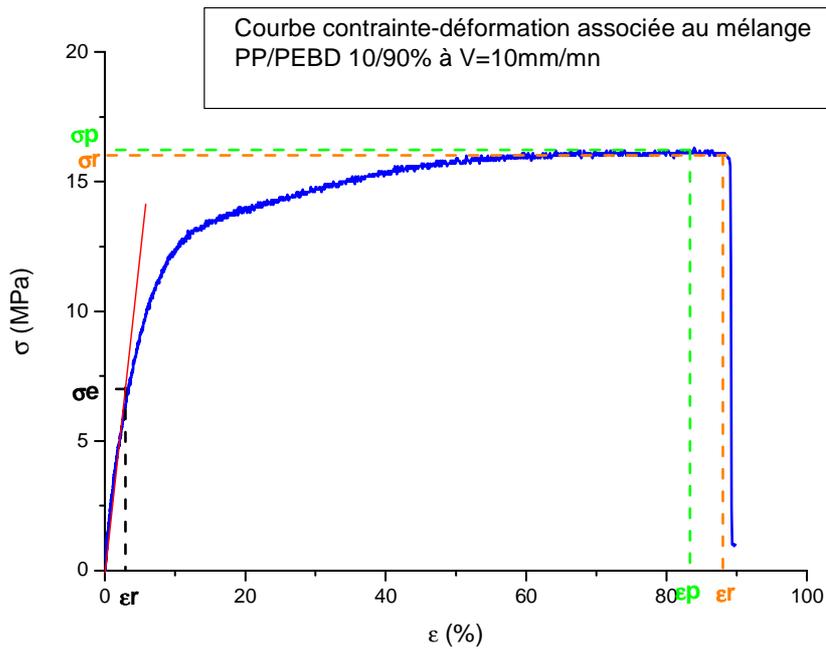


Figure II.4 : Evolution de la courbe contrainte en fonction de déformation lors d'un essai de traction uniaxiale sur une éprouvette de PP/PEBD (vitesse de traction 10 mm).

Courbe contrainte – déformation associé au mélange PP/PEBD (20/80)

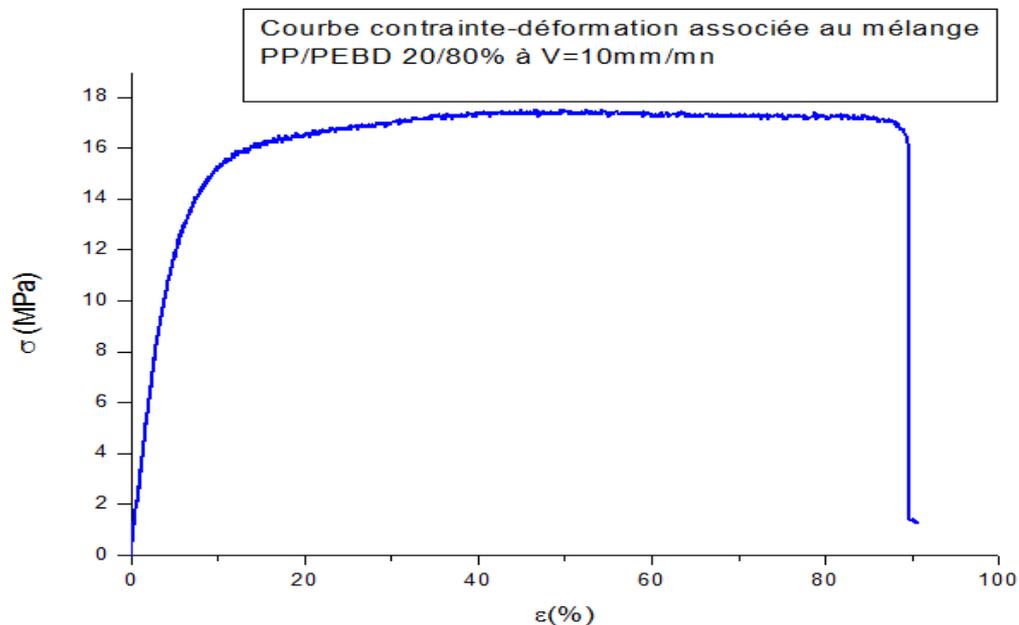


Figure II.5 : Evolution de la courbe contrainte en fonction de déformation lors d'un essai de traction uniaxiale sur une éprouvette de PP/PEBD (vitesse de traction 10mm/mn).

Courbe contrainte – déformation associé au mélange PP/PEBD (40/60)

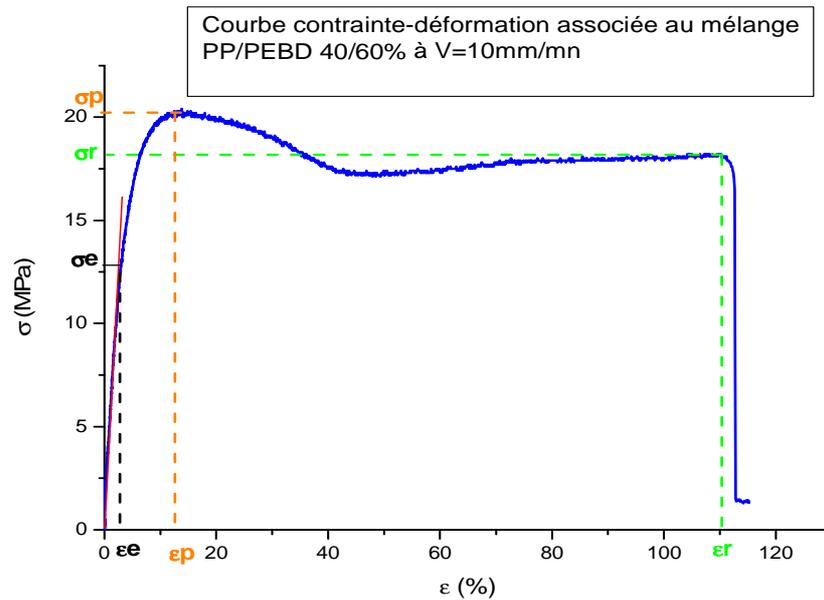


Figure II.6 : Evolution de la courbe contrainte en fonction de déformation lors d'un essai de traction uniaxiale sur une éprouvette de PP/PEBD (vitesse de traction 10mm/mn).

Courbe contrainte – déformation associé au mélange PP/PEBD

(50/50)

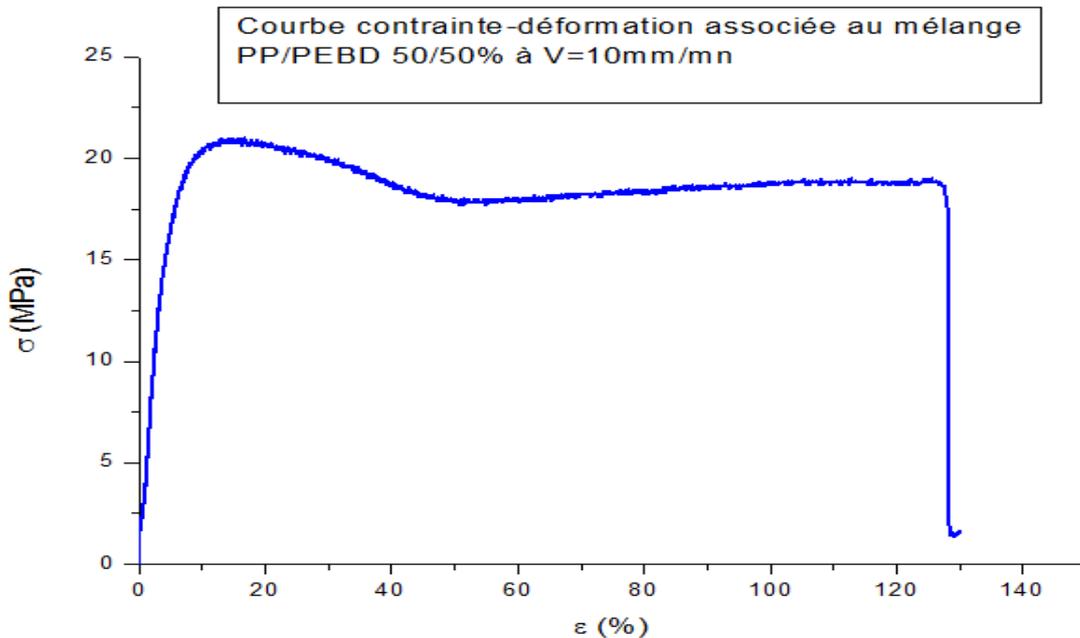


Figure II.7: Evolution de la courbe contrainte en fonction de déformation lors d'un essai de traction uniaxiale sur une éprouvette de PP/PEBD (vitesse de traction 10mm/mn).

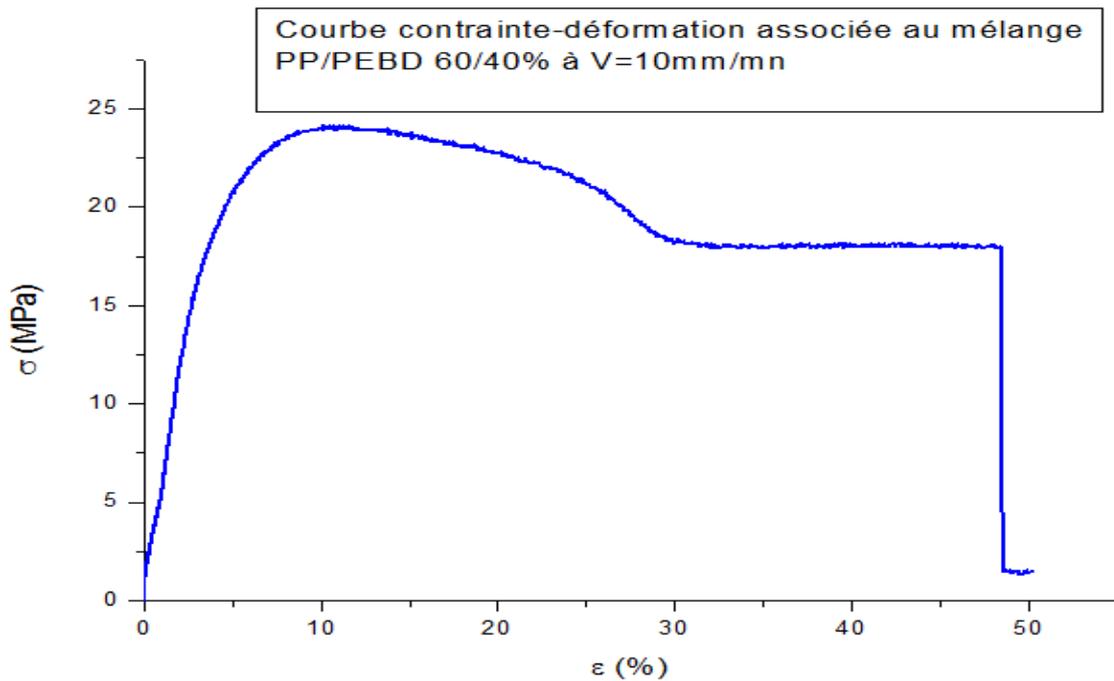
Courbe contrainte – déformation associé au mélange PP/PEBD (60/40)

Figure II.8 : Evolution de la courbe contrainte en fonction de déformation lors d'un essai de traction uniaxiale sur une éprouvette de PP/PEBD (vitesse de traction 10mm/mn).

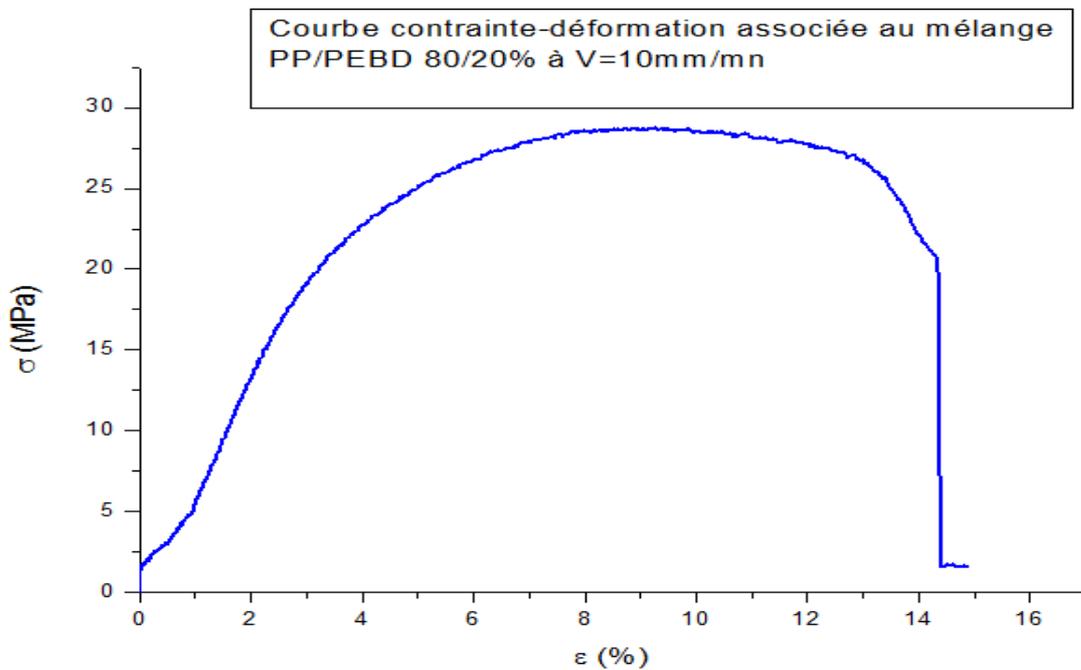
Courbe contrainte – déformation associé au mélange PP/PEBD (80/20)

Figure II.9: Evolution de la courbe contrainte en fonction de déformation lors d'un essai de traction uniaxiale sur une éprouvette de PP/PEBD (vitesse de traction 10mm/mn).

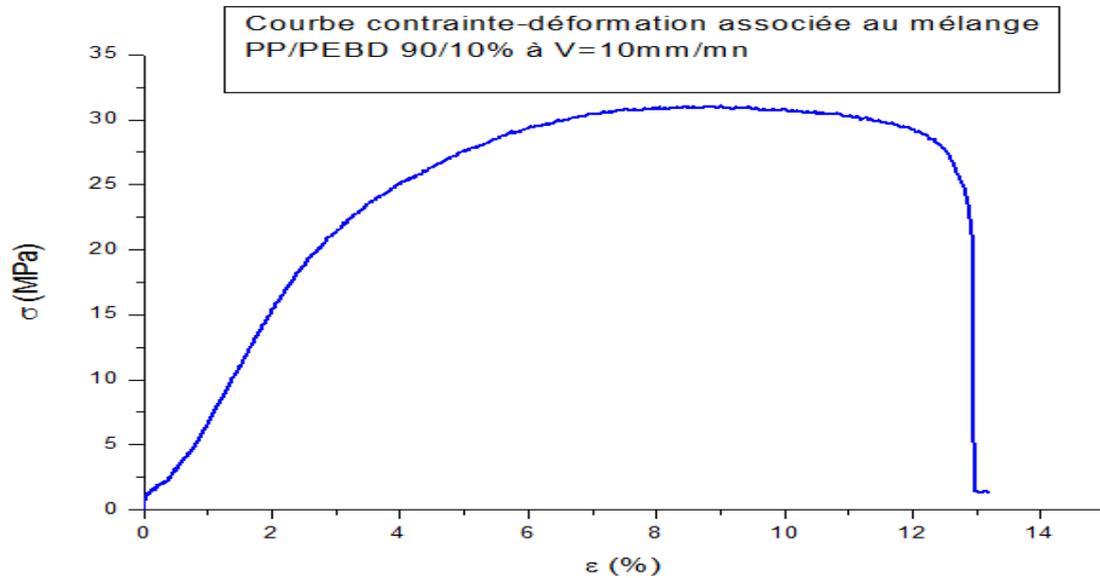
Courbe contrainte – déformation associé au mélange PP/PEBD (90/10)

Figure II.10 : Evolution de la courbe contrainte en fonction de déformation lors d'un essai de traction uniaxiale sur une éprouvette de PP/PEBD (vitesse de traction 10mm/mn).

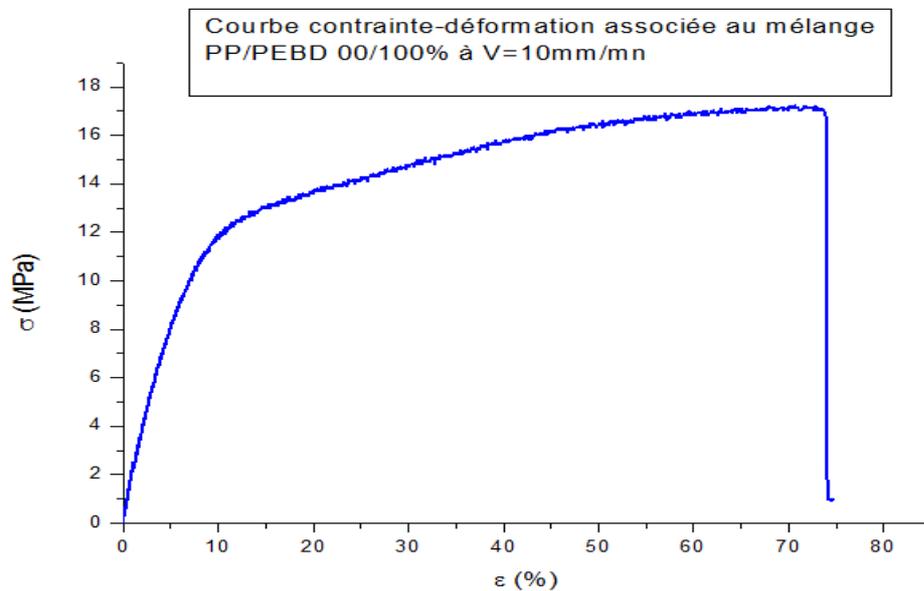
Courbe contrainte – déformation associé au mélange PP/PEBD (00/100)

Figure II.11 : Evolution de la courbe contrainte en fonction de déformation lors d'un essai de traction uniaxiale sur une éprouvette de PP/PEBD (vitesse de traction 10mm/mn).

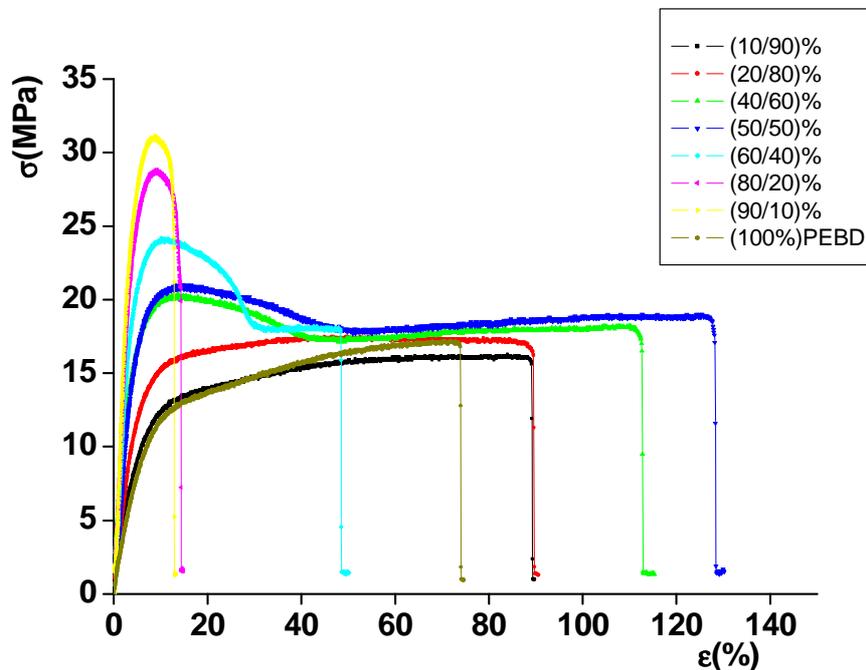
Courbes contraintes – déformations associées aux différents mélanges**PP/PEBD**

Figure II.12: Evolution des courbes contraintes-déformations associées aux mélanges PP/PEBD à différentes concentrations

Comme il fallait s'y attendre, les propriétés mécaniques caractéristiques usuelles diminuent avec la concentration en PEBD. En effet, plus la teneur en PEBD augmente le matériau composite PP/PEBD devient mou et souple. Inversement, plus la concentration en PP augmente plus les mélanges associés présentent une rigidité relative tendant vers la dureté du PP seul.

Ainsi, en jouant sur la composition PP/PEBD, nous pouvons obtenir tout une gamme de matériaux pouvant s'apparenter à la fois au Polyéthylène et au polypropylène.

Sur le plan technologique, il est indéniablement montré qu'il est plus économique d'élaborer des copolymères par mélange physique à chaud en comparaison à la synthèse chimique plus onéreuse et plus complexe et compliquée. De plus, l'élaboration de copolymères par mélange physique à chaud est du domaine de petite et moyenne entreprise/industrie (PME et PMI) au

lieu est place de très grands complexes pétrochimiques difficiles à maitriser sur les plans technique et de gestion.

II.2.7. Propriétés mécaniques et caractéristiques du mélange PP/PEBD

N°	Désignation	Concentration (w/w, %)		Modules de YOUNG E en (MPa)	Contrainte au seuil d'écoulement σ_y (Mpa)	Contrainte plastique σ_p (Mpa)	Contrainte à la rupture σ_r (Mpa)	Déformation à la rupture ϵ_r (%)
1	PP/PEBD (10/90)	10	90	287	6.38	15.8	15.6	88.14
2	PP/PEBD (20/80)	20	80	286	12	17.4	17	89.53
3	PP/PEBD (40/60)	40	60	364	16.4	20.5	18.8	128.3
4	PP/PEBD (50/50)	50	50	398	15	20.4	18	112
5	PP/PEBD (60/40)	60	40	565	15	24.2	17.9	48.5
6	PP/PEBD (80/20)	80	20	620	21.70	28.6	22.2	14.33
7	PP/PEBD (90/10)	90	10	695	28.02	30.9	26.4	12.94
8	PEBD (100)		100	284	8.04	17.1	17.1	73.96

Tableau II.3 : propriétés élastiques, plastique et rupture du mélange PP/PEBD, mesuré en traction uniaxiale, comparées à celle des composants du mélange (10mm/mn).

II.2.8. Evolution des propriétés mécaniques caractéristiques usuelles en fonction du pourcentage de PEBD

Nous présentons aux figure ci-dessous l'évolution des propriétés mécaniques usuelles telles que le module de Young E, la contrainte au seuil d'écoulement (σ_y), la contrainte au plateau de plasticité, la contrainte à la rupture ainsi que les taux de déformation associés. Il reste entendu que la vitesse de sollicitation a été fixée à 10mm/mn.

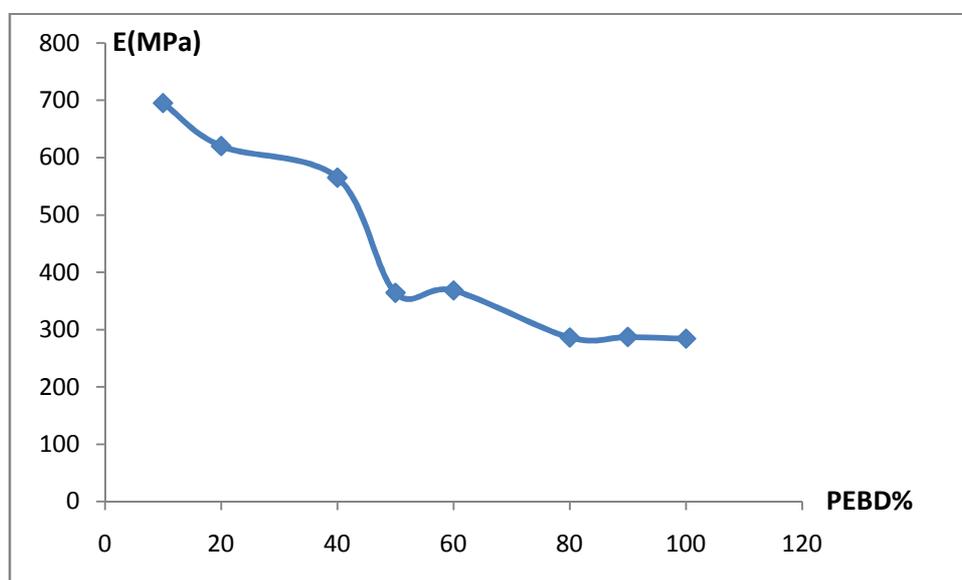


Figure II.13: Evolution du module de Young E en fonction de la composition PP/PEBD à vitesse de sollicitation fixée.

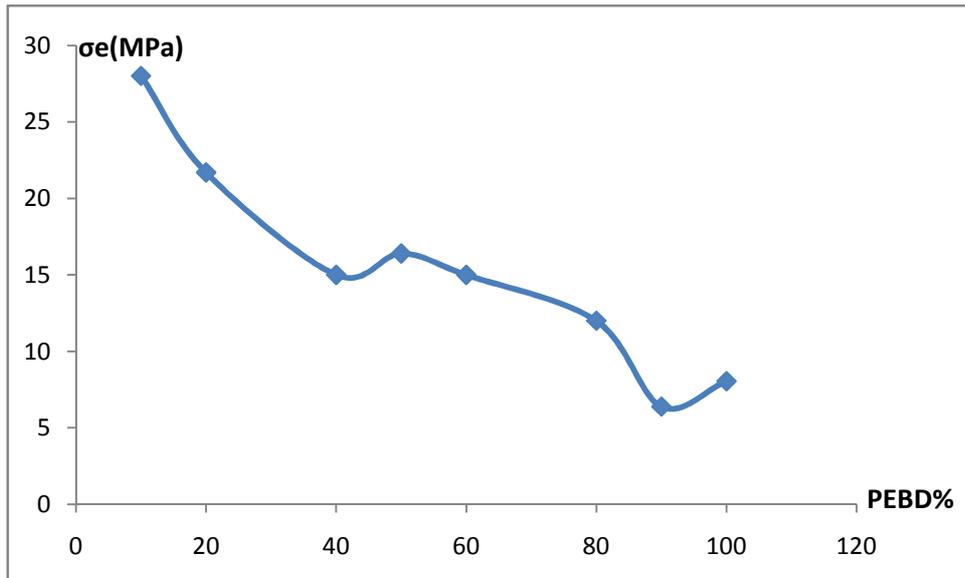


Figure II.14 : Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement (σ_e) en fonction de la composition PP/PEBD à vitesse de sollicitation fixée.

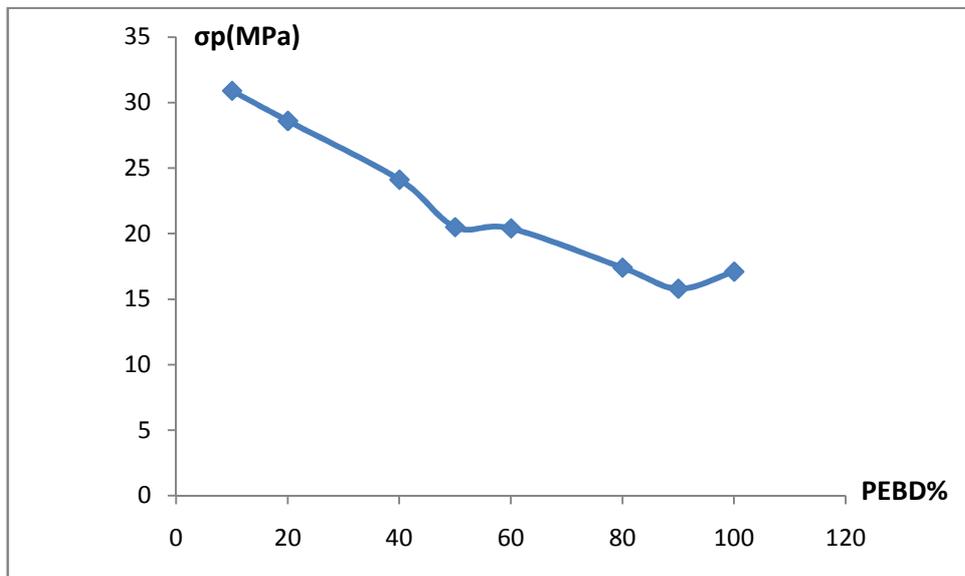


Figure II.15 : Evolution de la contrainte au plateau de plasticité (σ_p) en fonction de la composition PP/PEBD à vitesse de sollicitation fixée.

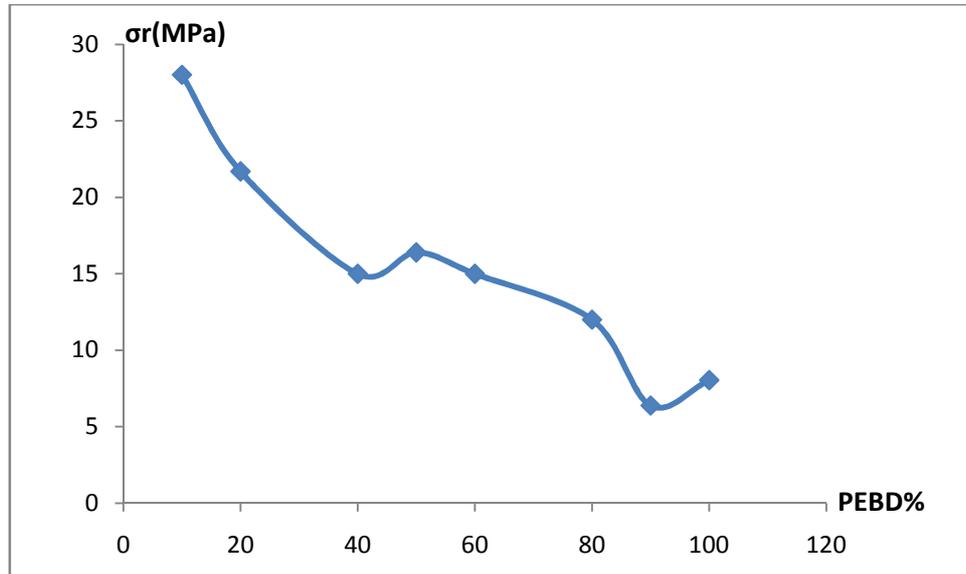


Figure II.16 : Evolution de la contrainte à la rupture (σ_r) en fonction de la composition PP/PEBD à vitesse de sollicitation fixée.

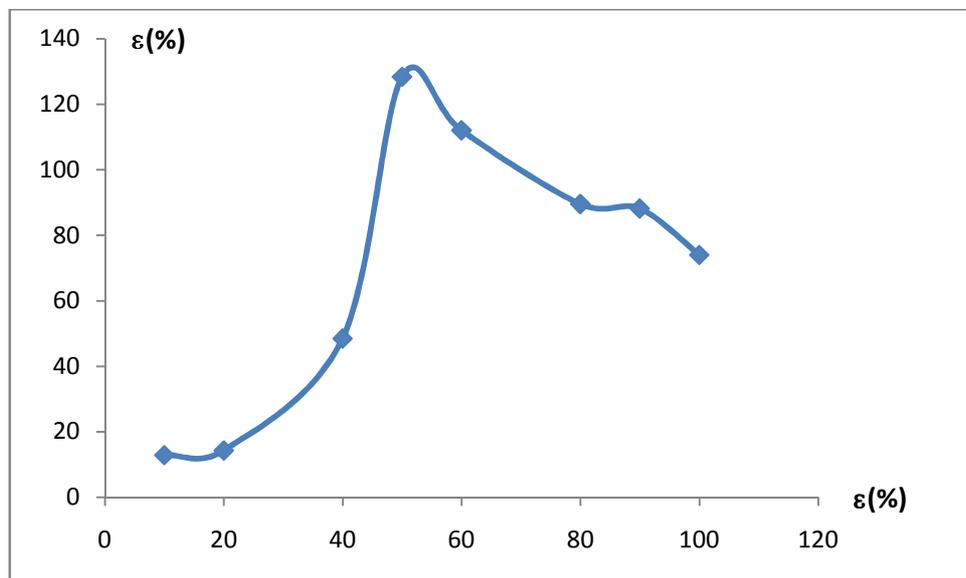


Figure II.17 : Evolution de la déformation à la rupture (ϵ_r) en fonction de la composition PP/PEBD à vitesse de sollicitation fixée.

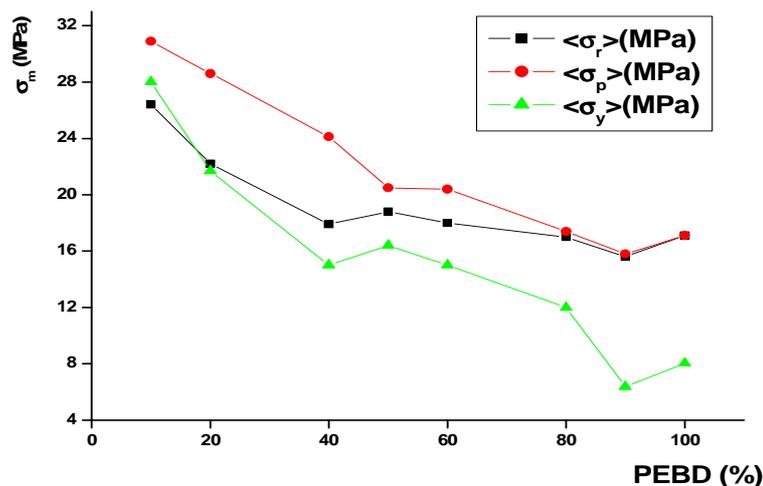


Figure II.18: Graphe des contraintes ($\sigma_r, \sigma_p, \sigma_y$) pour les huit cas.

Les propriétés mécaniques caractéristiques usuelles en fonction de la composition PP/PEBD telles que représentées aux figures ci-dessus sont dépendantes de la teneur en PEBD. En effet, les propriétés mécaniques sont drastiquement affectées par la concentration en PEBD. Plus le taux de PEBD augmente, plus les propriétés mécaniques diminuent graduellement. Cependant, cette variation est non linéaire car nous sommes en présence de mélanges de polymères.

II.2.9. Conclusion

Les mélanges PP/PEBD élaborés par extrusion mono-vis présentent un comportement hétérogène. En effet, la caractérisation élastoplastique des éprouvettes associées aux différents mélanges présente une diminution des propriétés mécaniques caractéristiques avec la composition PP/PEBD. Ainsi, il est clairement montré que toutes les propriétés mécaniques sont drastiquement affectées par la concentration en PEBD et inversement.

Cependant, dans la zone linéaire, une certaine pseudo-cohérence semble exister au niveau des propriétés mécaniques caractéristiques usuelles telles que les modules de Young, contrainte au seuil d'écoulement, contrainte plateau plastique, contrainte à la rupture et la déformation à la rupture. En effet, on peut aisément prévoir, dans cette zone, le comportement du matériau qui devrait être du type Hookéen.

Par contre, au-delà du seuil d'écoulement, la réponse des mélanges est de type aléatoire. D'où le comportement non linéaire de ce type de mélanges.

II.3. Essais de la microdureté

On s'intéresse, ici, à la détermination de la microdureté des différents mélanges PP/PEBD en vue de mettre en évidence l'influence du PEBD sur le mélange PP/PEBD.

Compte tenu de la nature des matériaux en présence, le choix a été porté sur la dureté Knoop considéré comme la mieux adaptée.

II.3.1. Appareillage

La figure représente le duromètre utilisé dans le cadre de notre travail. Il s'agit d'un microduromètre de type ZWICK/ROELL (agrandissement max 100, force max appliqué est 1Kgf et la durée de pénétration max 60s).



Figure II.19 : Duromètre type zwick /ROELL.

II.3.2.Principe de la microdureté

Le principe du microduremètre consiste à enfoncer un pénétrateur de petite taille (taille de pointe inférieure au micromètre) dans une phase donnée. La charge appliquée est souvent très faible. La mesure de la dimension de l'empreinte se fait à l'aide d'un système de microscopie optique équipé d'une réglette micrométrique.

Après avoir préparé la surface à indenter de la manière décrite précédemment (microscopie optique) en veillant à ce qu'elle soit parfaitement parallèle à la surface de contact, celle-ci est examinée au moyen du système de microscopie, solidaire à l'appareil, pour mettre en évidence les phases en présence. Ensuite, on fixe les paramètres d'expérience à savoir le type de microdureté (Knoop) et la charge à appliquer de sorte que le logiciel utilise ces données pour le calcul de la microdureté après mesure des diagonales de l'empreinte. Ensuite, on choisit la phase à tester et on la ramène sur le point de la réglette. Lorsque l'indentation est lancée, l'objectif du microscope est retiré automatiquement et le pénétrateur vient s'enfoncer dans la phase ciblée. Enfin, le système remet le microscope et permet de visionner l'empreinte et de mesurer ses diagonales. Après validation des mesures, l'appareil calcule automatiquement la dureté correspondante en utilisant la formule adéquate.

Dans notre cas, les mesures ont été réalisées en appliquant une charge de 10g pendant 20 secondes au moyen d'un pénétrateur knoop en diamant : pointe pyramidale à base rectangulaire d'angle au sommet de $172^{\circ}30'$ entre deux faces opposées et 130° pour les deux autres faces.

Les charges appliquées sont inférieures à 1 kgf.

Le pénétrateur laisse une empreinte dont la taille est comprise entre 0,01 et 0,1 mm ($D = 7 d$ et $H = D / 30$).

Si on mesure la longueur et la largeur de l'empreinte à l'aide d'un microscope, la dureté de Knoop (HK) est donnée par la formule suivante :

$$K = \frac{14.229F}{D^2}$$

F : La charge appliquée.

D : la longueur de la plus grande diagonale imprimée.

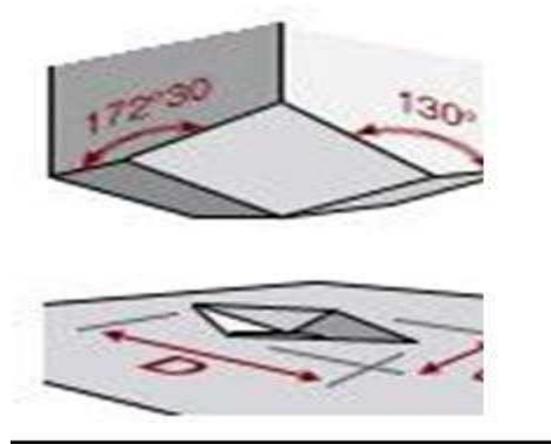


Figure II.20 : l'empreinte de knoop.

II.3.3.Matérialisation de l'empreinte

Le type d'empreinte obtenu lors de la manipulation est représenté à la figure II.21.

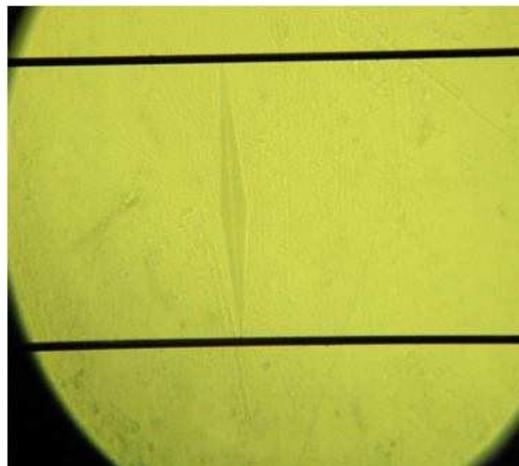


Figure II.21 : Empreinte permettant de mesurer la microdureté Knoop.

II.3.4. Résultats et analyse

Les résultats associés à la microdureté, pour le matériau, sont donnés aux tableaux suivant :

- **Microdureté associé au matériau PP/PEBD**

La dureté Knoop moyenne pour le mélange (10/90) est donnée au tableau suivant :

N° des tests	Mesure de la diagonale (μ)	Dureté Knoop (0.01Kgf)
1	176,9	5
2	158,5	6
3	180,3	4
Dureté Knoop moyenne : 5		

Tableau II.4 : Dureté Knoop du mélange (10/90)%.

La dureté Knoop moyenne pour le mélange (20/80) est donnée au tableau suivant :

N° des tests	Mesure de la diagonale (μ)	Dureté Knoop(0.01Kgf)
1	178,8	4
2	177,3	5
3	176,7	5
Dureté Knoop moyenne : 4.66		

Tableau II.5 : Dureté Knoop du mélange (20/80)%.

La dureté Knoop moyenne pour le mélange (40/60) est donnée au tableau suivant :

N° des tests	Mesure de la diagonale (μ)	Dureté Knoop (0,01Kgf)
1	166,0	5
2	164,6	5
3	196,2	4
Dureté Knoop moyenne : 4,66		

Tableau II.6 : Dureté Knoop du mélange (40/60)%.

La dureté Knoop moyenne pour le mélange (50/50) est donnée au tableau suivant :

N° des tests	Mesure de la diagonale (μ)	Dureté Knoop (0,01Kgf)
1	188,0	4
2	187,1	4
3	199,8	4
Dureté Knoop moyenne : 4		

Tableau II.7 : Dureté Knoop du mélange (50/50)%.

La dureté Knoop moyenne pour le mélange (60/40) est donnée au tableau suivant :

N° des tests	Mesure de la diagonale (μ)	Dureté Knoop (0,01Kgf)
1	154,8	6
2	179,6	4
3	159,3	6
Dureté Knoop moyenne : 5,33		

Tableau II.8 : Dureté Knoop du mélange (60/40)%.

La dureté Knoop moyenne pour le mélange (80/20) est donnée au tableau suivant :

N° des tests	Mesure de la diagonale (μ)	Dureté Knoop (0,01Kgf)
1	155,4	6
2	148,5	6
3	142,5	7
Dureté Knoop moyenne : 6,33		

Tableau II.9 : Dureté Knoop du mélange (80/20)%.

La dureté Knoop moyenne pour le mélange (90/10) est donnée au tableau suivant :

N° des tests	Mesure de la diagonale (μ)	Dureté Knoop (0,01Kgf)
1	132,3	8
2	156,5	6
3	161,1	5
Dureté Knoop moyenne : 6,33		

Tableau II.10 : Dureté Knoop du mélange (90/10)%.

La dureté Knoop moyenne pour le mélange (100%PEBD) est donnée au tableau suivant :

N° des tests	Mesure de la diagonale (μ)	Dureté Knoop (0,01Kgf)
1	206,5	3
2	207,9	3
3	209,6	3
Dureté Knoop moyenne : 3		

Tableau II.11 : Dureté Knoop du mélange (100%PEBD)%.

II.3.5. Evolution des duretés Knoop en fonction du matériau

Le tableau présente l'évolution des duretés Knoop associées à chaque mélange. Ainsi, il a été clairement montré que les mélanges : (80/20) et (90/10) présente une dureté Knoop relativement importante par rapport aux autres mélanges.

N°	Mélange	Dureté Knoop
1	(10/90)%	4
2	(20/80)%	4,66
3	(40/60)%	4,66
4	(50/50)%	5
5	(60/40)%	5,33
6	(80/20)%	6,33
7	(90/10)%	6,33
8	100%PEBD	3

Tableau II.12 : La dureté Knoop moyenne pour chaque matériau.

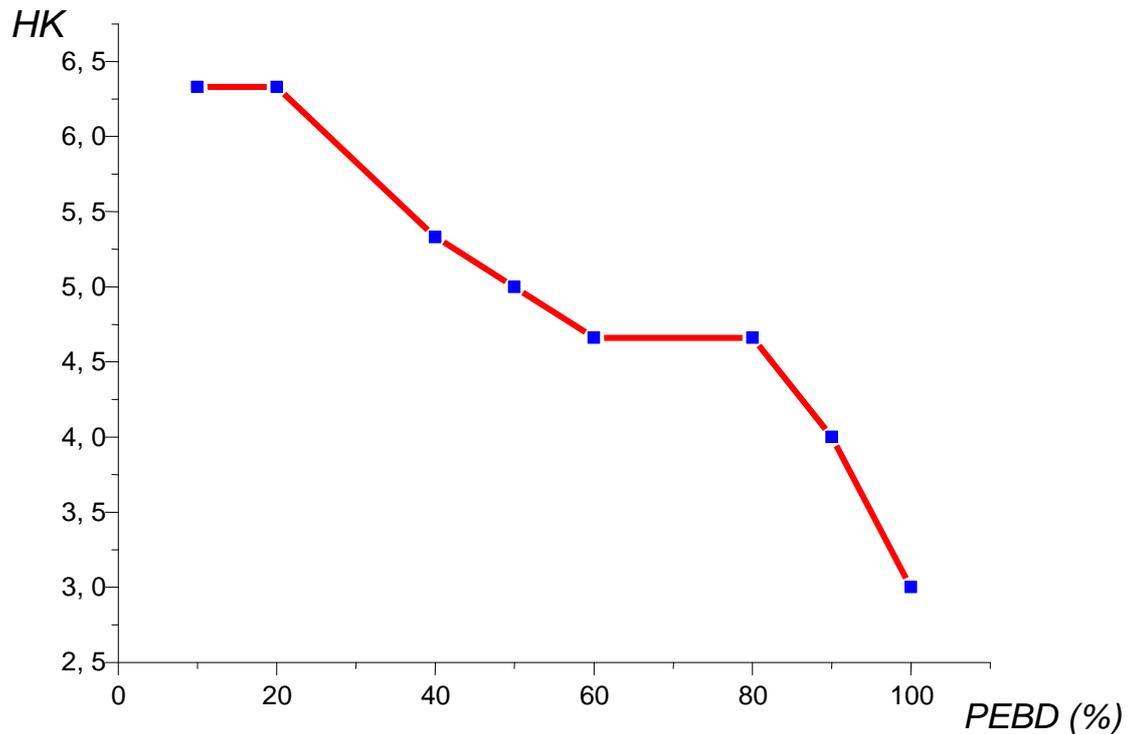


Figure II.22 : Courbe de dureté Knoop en fonction de la concentration PEBD.

Comme il fallait s'y attendre, l'évolution de la dureté Knoop suit celle des propriétés mécaniques caractéristiques usuelles. En effet, la dureté Knoop diminue avec la composition PP/PEBD. Cependant, il semblerait que ce type de dureté est inadapté pour de tels mélanges qui présenteraient des domaines relativement macroscopiques par rapport aux dimensions de l'outil de caractérisation. De plus, pour apprécier la grandeur de la mesure, il faudrait que l'opérateur soit initié aux mélanges de polymères.

Par conséquent, compte tenu du cas spécifique des matériaux polymères, nous préconisons la dureté shore.

II.3.6. Conclusion

La caractérisation microdureté des mélanges a clairement montré un aspect prononcé de l'élastoplasticité des mélanges PP/PEBD. En effet, plus la teneur en PP augmente, plus les mélanges présentent une tendance vers la fragilité. Inversement, plus la concentration en PEBD augmente, plus les mélanges présentent une tendance vers la souplesse. Ainsi, en jouant sur la composition, il est possible d'élaborer toute une gamme de matériaux à usage spécifiques.

II.4. Essais de résilience

La résilience, de symbole général K, caractérise la capacité d'un matériau à absorber les chocs sans se rompre. Elle est mesurée sur des machines du type Charpy (éprouvette sur deux appuis) ou Izod (éprouvette encastrée).

L'essai, qui est un essai **comparatif** entre matériaux, mesure l'énergie qu'il faut fournir à un pendule pesant pour briser une éprouvette entaillée du matériau à tester.

L'essai se réalise sur une machine du type Izod. On mesure la résistance au choc du matériau.

II.4.1. Les éprouvettes utilisées

L'effet de la forme de l'éprouvette sur l'énergie de rupture est très prononcé. La fig. II.23 montre la forme et dimensions géométriques d'éprouvettes standardisées.

D'une entaille **V** à 45° et d'une épaisseur de **2.5 mm**. Elles ont toutes une longueur de **63.5 mm** et une section nominale de **12.7×12.7 mm**.

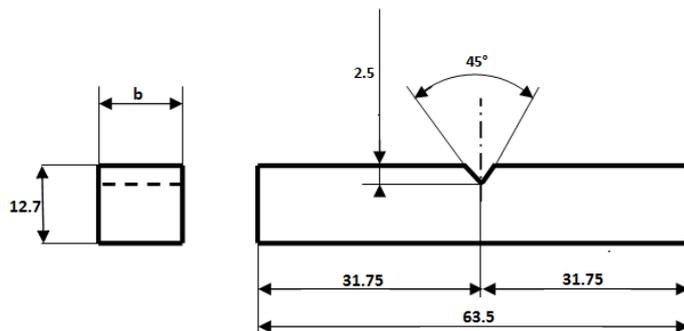


Figure II.23 : Epreuve d'une forme V



Figure II.24 : l'emplacement de l'éprouvette sur la machine de type Izod (Zwick).

II.4.2. Présentation de la machine de résilience

L'appareil d'essai se compose d'un socle massif en fonte. Les pendules interchangeables permettant une capacité de fonctionnement échelonnée sont stockés sur deux cotés. On élimine ainsi les vibrations qui faussent la mesure lors du choc.



Figure II.25: la machine de type Izod (Zwick).

II.4.3.Principe de fonctionnement

L'éprouvette ayant une face entaillée est fixée de sa moitié au niveau de l'entaille. Pour mesurer le choc, on détruit cette éprouvette en lui donnant un coup de marteau a sa face entaillé d'une vitesse de 3.35m/s avec l'angle correspondant a la pesée sera de 150°.

Le point ou s'exerce le choc est à 22mm et la valeur de l'énergie requise pour que la machine a essayer le choc détruit l'éprouvette par un coup (Kg.f.cm).divisée par la largeur de l'éprouvette (dimension de long de l'entaille cm) (Kgf.cm).

La pesée de la machine à essayer est de 5 Kgf.cm, 10 Kgf.cm ,20 Kgf.cm ,40 Kgf.cm, 80 Kgf.cm et 150Kgf.cm.

La valeur de choc Izod (a_{Ki}) est donnée par la formule suivante :

$$a_{Ki} = \frac{E}{b} \text{ (Kgf.cm/cm)}$$

E:énergie requise pour détruire l'éprouvette (Kgf.cm).

b : largeur de l'entaille de l'éprouvette (cm).

II.4.4.Résultats obtenus

Les résultats associés à la résilience, pour les mélanges PP/PEBD, sont donnés aux tableaux suivant :

N°	Désignation	Concentration (w/w, %)		a_{Ki} (Kgf.cm/cm)
1	PP/PEBD (10/90)	10	90	2.80
2	PP/PEBD (20/80)	20	80	1.20
3	PP/PEBD (40/60)	40	60	0.336
4	PP/PEBD (50/50)	50	50	0.641
5	PP/PEBD (60/40)	60	40	0.361
6	PP/PEBD (80/20)	80	20	0.28
7	PP/PEBD (90/10)	90	10	0.417
8	PP/PEBD (00/100)	00	100	3.20

Tableau II.13: Résultats associés à la résilience pour les mélanges PP/PEBD.

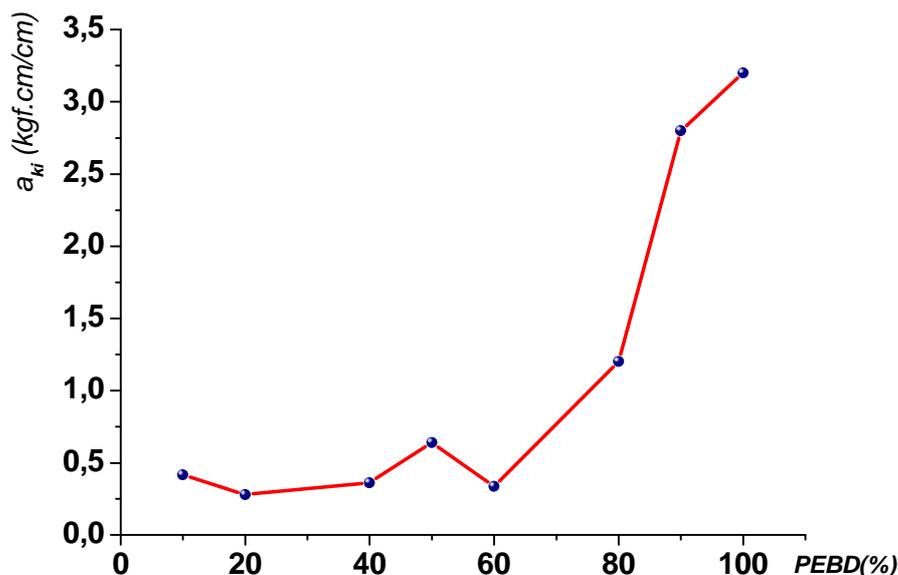


Figure II.26 : Courbe de résilience en fonction de la concentration PEBD.

Les résultats présentés au tableau (II.13) et à la figure (II.26) sont en accord avec ceux de la caractérisation mécanique en traction, de la microdureté et de la morphologie ! Ainsi, les résultats associés à la résilience en conformité avec la composition PP/PEBD. En effet, plus la teneur en PEBD augmente plus les matériaux deviennent souples et résistants aux chocs. Par conséquent, ce type de mélanges pourraient être destinés à la réalisation de pare-chocs automobiles.

II.4.5. Conclusion

La caractérisation microdureté des mélanges a clairement montré un aspect prononcé de l'élastoplasticité des mélanges PP/PEBD. En effet, plus la teneur en PP augmente, plus les mélanges présentent une tendance vers la fragilité. Inversement, plus la concentration en PEBD augmente, plus les mélanges présentent une tendance vers la souplesse. Ainsi, en jouant sur la composition, il est possible d'élaborer toute une gamme de matériaux à usage spécifiques.

Chapitre III
Etude Morphologique des
Mélanges

III.1. Introduction

L'étude de la morphologie dans les mélanges de polymères n'est pas un problème simple, car il faut d'abord identifier le mode d'organisation des phases (nodulaire, Co-continue, fibrillaire ...). La microscopie utilisée dans cette étude pour essayer de caractériser la morphologie des mélanges étudiés, avec pour objectif la détermination fine de la distribution des tailles de particules et éventuellement la caractérisation de l'interface entre les phases. Le pouvoir séparateur d'un microscope est théoriquement imposé par la longueur d'onde du faisceau incident. Pratiquement, deux limites très importantes sont induites par l'échantillon : la limite de contraste et la résistance limite du matériau à la dégradation.

III.2. Microscope électronique à balayage (M E B)

III.2.1.Principe et performances

Le microscope électronique à balayage est une technique microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière permet d'obtenir des images de surfaces ; pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ. Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar).

Les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques mm (Particules) à une dizaine de cm de diamètre, ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. La préparation est en général simple.

Le MEB à pression contrôlée (dit environnemental ou low vacuum) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés), voire en présence de liquide. Equipé de détecteurs appropriés, le MEB permet de faire entre autres de la microanalyse X, analyse élémentaire locale.

III.2.2.Fonctionnement simplifié

L'image MEB est une image reconstituée : une sonde, le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal.

Le MEB est constitué d'une source d'électrons qu'un jeu de lentilles "condenseur" focalise sur un diaphragme, Une deuxième lentille "objectif" refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (<15 à 200 Å). Un jeu de bobines de déflexion permet de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon. Ceci forme la sonde.

Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a essentiellement :

- rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie;
- émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant des couches externes des atomes de l'échantillon ;
- émission de rayons X, concurrentiellement avec les électrons Auger;
- émission de photons UV-visible,
- écoulement d'un courant vers la masse.

Tous ces signaux peuvent servir à former une image. Le détecteur de base du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon- objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire, du matériau observé. D'autres détecteurs permettent de discriminer les électrons secondaires des électrons rétrodiffusés.

Le contraste (la variation locale de l'émission électronique) de l'image provient d'effets topographiques, chimiques et structuraux, régissant la rétrodiffusion et l'émission secondaire. Les aspects topographiques sont en général l'élément pris en compte en premier :

-effet d'inclinaison de la surface par rapport au faisceau incident (a): l'intensité d'émission secondaire est minimale à la normale du faisceau, maximale en incidence rasante;

-effet d'arête et de pointe (b, c): l'émission secondaire est plus intense sur des pointes et des arêtes fines et il apparaît une surbrillance de celles-ci;

-effet d'ombrage : le détecteur étant monté latéralement sur le microscope, toutes les parties de l'échantillon ne le "voient" pas sous le même angle, et la probabilité pour les électrons rétrodiffusés d'atteindre le collecteur est plus faible pour les parties "à l'ombre";

-effet de composition de l'échantillon : un élément de numéro atomique élevé rétrodiffuse davantage les électrons primaires, et ceux-ci excitent sur leur trajet de sortie un surplus d'émission secondaire. Ce contraste est visible si le contraste de relief est suffisamment doux ou si la différence de numéro atomique est suffisamment grande.

Le grandissement est déterminé par le rapport entre la surface balayée sur l'échantillon (un rectangle de dimension variant entre quelques mm et une fraction de micromètres de côté), et la dimension du document final sur l'écran d'observation. Plutôt que de parler de grandissement, il peut être judicieux de parler de la taille du champ observé.

L'image en électrons secondaires se caractérise par une très bonne définition, jusqu'à des grandissements compris entre $\times 20.000$ et $\times 50.000$ en conventionnel, et >500.000 en haute résolution, avec des résolutions latérales limites de 10 à 200 Å,

L'image en électrons rétrodiffusés a une résolution latérale au mieux de l'ordre de 0.1 mm. L'utilisation d'un détecteur spécialisé (à semi-conducteur ou à scintillateur) permet de faire ressortir un contraste qui est fonction du numéro atomique des éléments présents. Un élément lourd donnera un signal intense et donc une zone claire; un élément léger donnera un signal faible et donc une zone sombre, en quelque sorte une cartographie de numéro atomique.

Ce mode de fonctionnement nécessite une surface plane pour minimiser le contraste dû au relief.

III.3.Types d'utilisation du MEB et les instruments spécialisés en conséquence

- L'imagerie "de base", prolongement naturel de la microscopie optique, couvrant des grandissements de $\times 25$ à $\times 10.000$, avec un maximum occasionnel de $\times 30.000$ à $\times 50.000$. (géologie, métallographie, polymère, granulométrie, etc.).
- l'imagerie en mode "Löv vacuum", pour des échantillons aqueux, gras, à fort dégazage ou isolants (biologie, agroalimentaire, papier, géologie, etc.). Les grandissements sont du même ordre que pour l'imagerie "de base".
- l'imagerie dite "haute résolution", où tout l'instrument est optimisé pour atteindre la résolution ultime et faire facilement des observations dans des grandissements de $\times 50.000$ à $\times 400.000$,. Ce type d'instrument permet des observations à très faible énergie primaire, ce qui donne une grande richesse de détails, déjà à des grandissements faibles ($\times 2000$ à $\times 10.000$).

III.3.1. Protocole d'observation en MEB

L'appareil étant prêt au fonctionnement et sous vide :

- Introduire l'échantillon ;
- Choisir la distance de travail ;
- Choisir l'énergie primaire et l'enclencher dès que le vide l'autorise ;
- Mettre la tension sur le photomultiplicateur

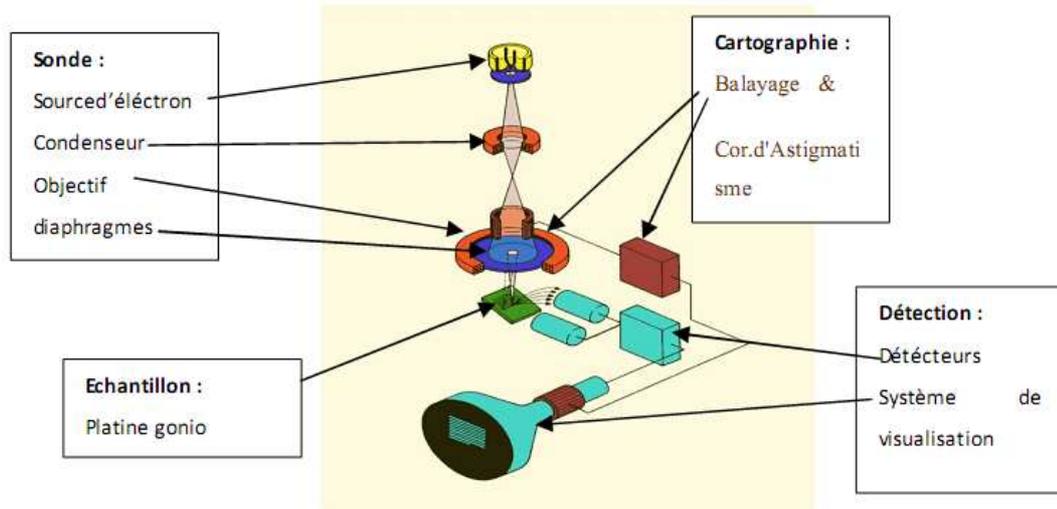


Figure III.1 : dispositif du MEB

III.4. Pour prendre une photo

- Veiller à ce que le filament soit bien réglé pour éviter les fluctuations pendant la prise de vue. En FEG, veiller que le courant d'extraction soit stable pendant le temps de la prise de vue.

- Régler courant et diaphragme aux valeurs optimales pour le grandissement choisi (voir ci après). - Régler la mise au point et l'astigmatisme à un grandissement au moins double de celui choisi pour la photo.

- Régler le contraste et la brillance selon les indications du fabricant de l'appareil.

- Ne pas faire bouger la colonne pendant la prise de vue. En haute résolution et à fort grandissement, ne pas parler, particulièrement les voies graves.

III.5. Avant de sortir l'échantillon

- Eteindre le filament et la H.T.
- Si ce n'est pas automatique, couper la tension du PM, particulièrement s'il n'y a pas de sas.
- Remettre les mouvements X, Y, Z et les rotations à leur "zéro".
- Remettre le grandissement au minimum et le courant condenseur à une valeur moyenne.
- Baisser l'éclairage de l'écran (écran analogique).

III.6. Préparation et montage des échantillons

- Découpage des échantillons de 5mm.
- Nettoyage des échantillons à l'aide d'une scie électrique 230V.
- Les échantillons se montent en général sur des plots en laiton ou en dural de forme imposée par le microscope.
- La position en hauteur doit être ajustée avec un gabarit, pour avoir le plan objet à la bonne hauteur dans le microscope.

(Le montage sur ce plot peut se faire à l'aide de colles diverses ou par blocage mécanique par des vis et des languettes.)



Figure III.2 : Microscope électronique à balayage(MEB).

III.6. Morphologies des surfaces et faciès de rupture obtenue par microscope électronique à balayage du mélange PP/PEBD

La caractérisation morphologique via la microscopie électronique à balayage nous a permis de mettre en évidence l'aspect binaire des mélanges PP/PEBD compte tenu de leur incompatibilité, d'une part, et la nature de la rupture d'autre part. En effet, compte tenu de la fragilité relative du PP, nous remarquons sur les différents faciès de rupture des échantillons la nature ductile du PEBD, d'où l'observation d'un phénomène d'orientation fibrillaire du PEBD caractérisé par sa souplesse.

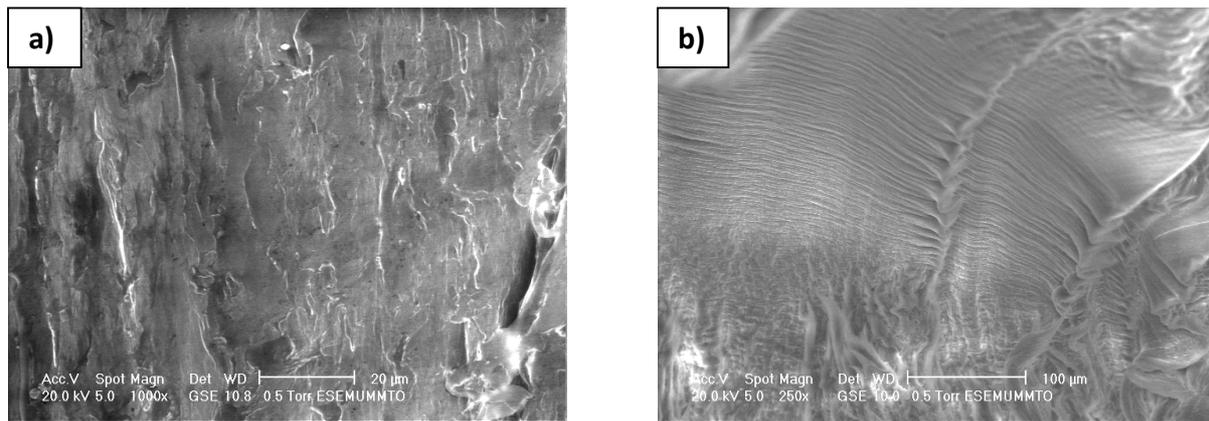


Figure III.3: Micrographie (a) : mise en évidence de l'hétérogénéité du mélange à 2 phases ;
Micrographie (b) : Morphologie du faciès de rupture du type élastoplastique observé par
microscopie électronique à Balayage pour le mélange PP/PEBD (10/90)%.

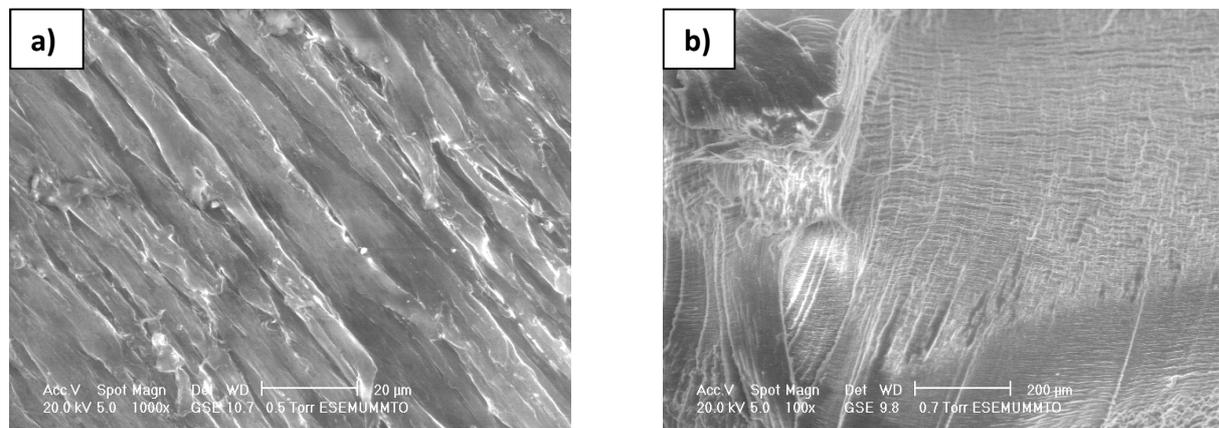


Figure III.4: Micrographie (a) : mise en évidence de l'hétérogénéité du mélange à 2 phases ;
Micrographie (b) : Morphologie du faciès de rupture du type élastoplastique avec
l'augmentation de la teneur en PP observé par microscopie électronique à Balayage pour le
mélange PP/PEBD (20/80)%.

En comparant les morphologies des mélanges PP/PEBD (10/90) et PP/PEBD (20/80), il est clairement montré que l'évolution du faciès de rupture du mélange dopé à 20% de PP présente une rupture plutôt fragile en comparaison à un dopage de 10%.

Ainsi, d'une manière générale, plus le teneur en PP augmente, l'aspect fragile de l'éprouvette est prépondérant telle qu'il est clairement montré par les micrographies représentées aux figures ci-dessous.

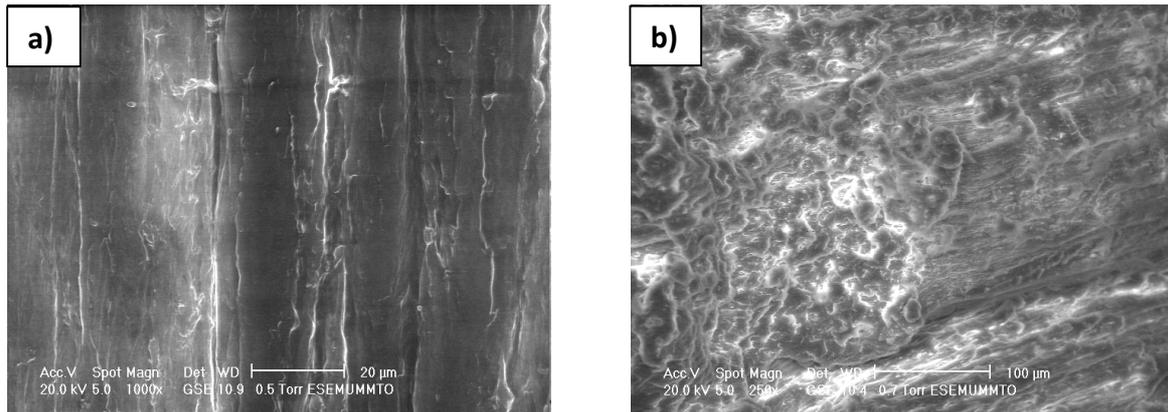


Figure III.5: Micrographie (a) : mise en évidence de l'hétérogénéité du mélange à 2 phases ; Micrographie (b) : Morphologie du faciès de rupture du type élastoplastique avec l'augmentation de la teneur en PP observé par microscopie électronique à Balayage pour le mélange PP/PEBD (40/60)%.

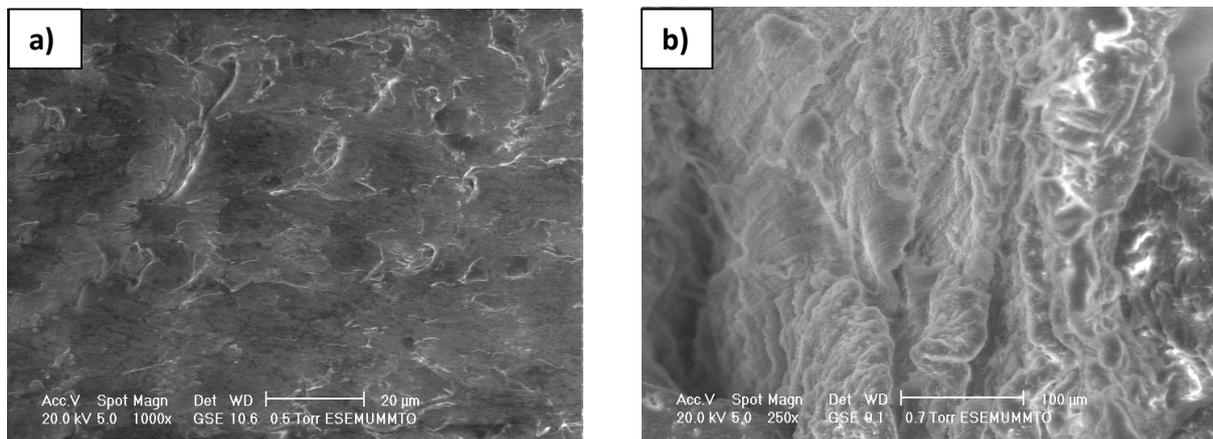


Figure III.6: Micrographie (a) : mise en évidence de l'hétérogénéité du mélange à 2 phases ; Micrographie (b) : Morphologie du faciès de rupture du type élastoplastique avec l'augmentation de la teneur en PP observé par microscopie électronique à Balayage pour le mélange PP/PEBD (50/50)%.

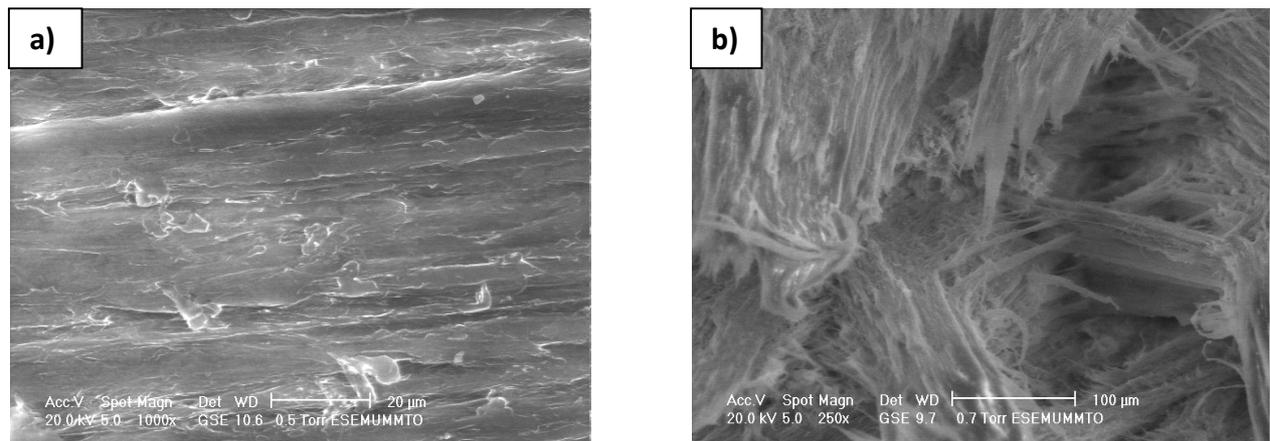


Figure III.7: Micrographie (a) : mise en évidence de l'hétérogénéité du mélange à 2 phases ;
Micrographie (b) : Morphologie du faciès de rupture du type élastoplastique avec
l'augmentation de la teneur en PP observé par microscopie électronique à Balayage pour le
mélange PP/PEBD (60/40)%.

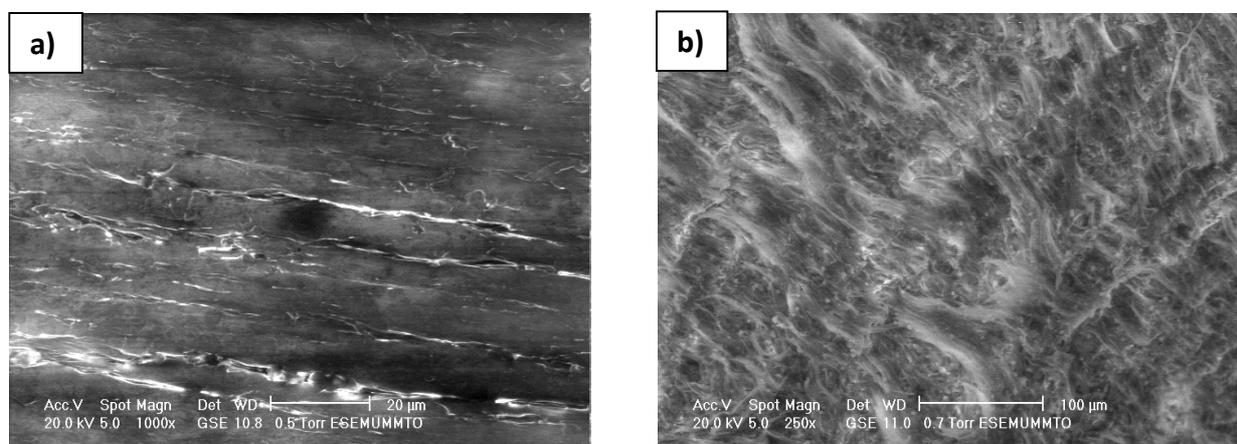


Figure III.8: Micrographie (a) : mise en évidence de l'hétérogénéité du mélange à 2 phases ;
Micrographie (b) : Morphologie du faciès de rupture du type élastoplastique avec
l'augmentation de la teneur en PP observé par microscopie électronique à Balayage pour le
mélange PP/PEBD (80/20)%.

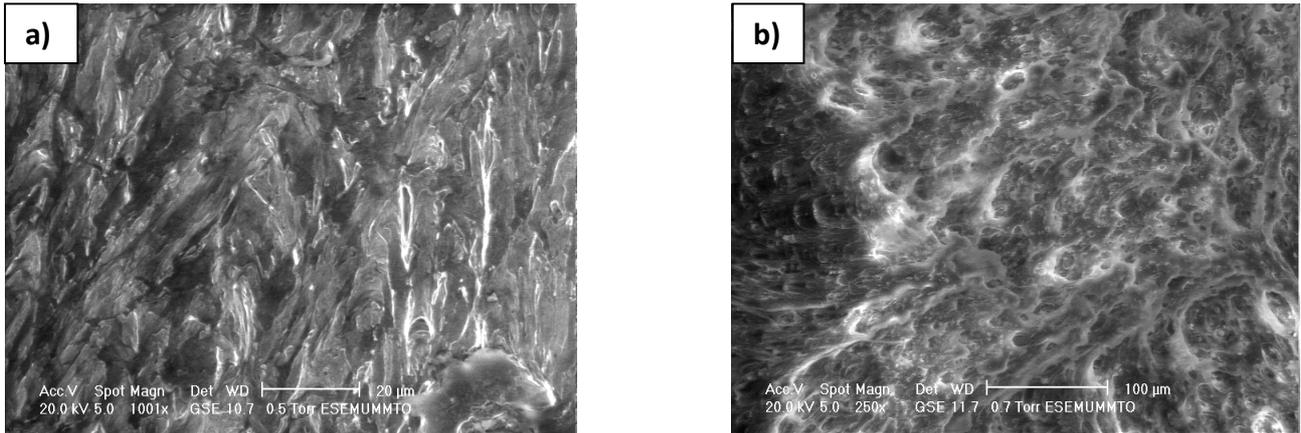


Figure III.9: Micrographie (a) : mise en évidence de l'hétérogénéité du mélange à 2 phases ;
 Micrographie (b) : Morphologie du faciès de rupture du type élastoplastique avec
 l'augmentation de la teneur en PP observé par microscopie électronique à Balayage pour le
 mélange PP/PEBD (90/10)%.

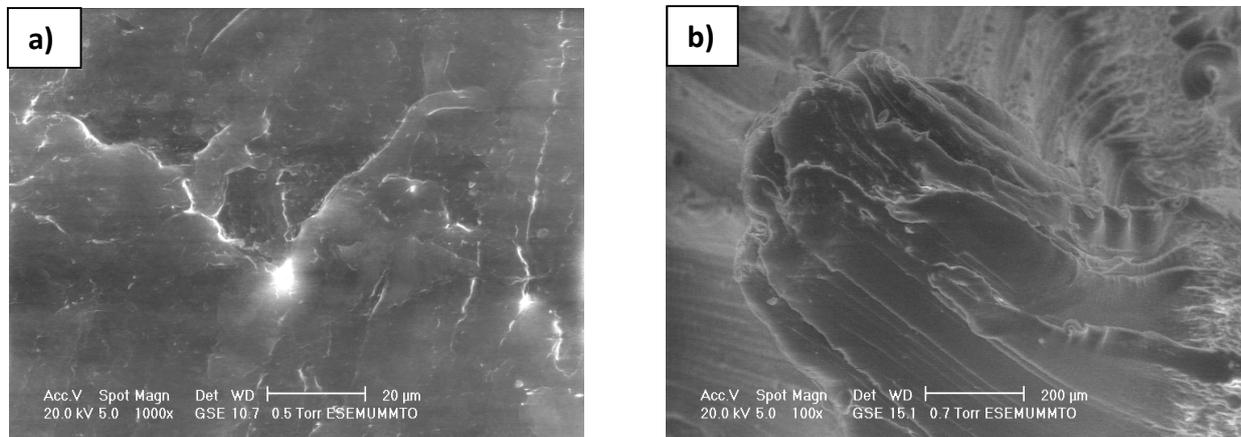


Figure III.10: Micrographie (a) : mise en évidence de l'hétérogénéité du mélange à 2
 phases ; Micrographie (b) : Morphologie du faciès de rupture du type élastoplastique avec
 l'augmentation de la teneur en PP observé par microscopie électronique à Balayage pour le
 mélange PP/PEBD (00/100)%.

III.7.Conclusion

La caractérisation microstructurale des mélanges a clairement montré un aspect prononcé de l'élastoplasticité des mélanges PP/PEBD. En effet, plus la teneur en PP augmente, plus les mélanges présentent une tendance vers la fragilité. Inversement, plus la concentration en PEBD augmente, plus les mélanges présentent une tendance vers la souplesse. Ainsi, en jouant sur la composition, il est possible d'élaborer toute une gamme de matériaux à usage spécifiques.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Dans le cadre de la préparation de notre mémoire de fin d'études nous avons entrepris une étude portant sur la caractérisation mécanique et morphologique de mélanges de polymères obtenus par une voie industrielle dans une usine de transformation de matières plastiques.

Les résultats obtenus sont satisfaisants et sont en accord avec certaines références dans le domaine. De plus, ces résultats présentent une cohérence significative entre les différents tests expérimentaux mis en œuvre dans cette étude. Par conséquent, compte tenu de la convergence de ces résultats, nous sommes en mesure de dire que les phases d'élaboration et de caractérisation sont réussies.

En guise de perspective, nous proposons de continuer le travail de caractérisation mécanique en dynamique, de rhéologie, spectrale.

Enfin, nous espérons que cette modeste contribution soit prise en considération du point de vue industriel.

Références
Bibliographiques

[01] :M. Fontanille et Y. Gnanou, "Chimie et physico-chimie des Polymères"
,Dunod, Paris,(2002).

[02] : Dossier Enseignant. « VOYAGE EN INDUSTRIE » CAP SCIENCES
2006.

[03] : A.Bellel, " Traitement de surface de polymères par décharge couronne et
plasma", *Thèse de doctorat*, Université Mentouri, Constantine (2004).

[04] :C. Zhong, Y. Jiang, F. Guo, P. Liu, W. Wu, J. Liao, "Effect of Humidity
on Transport Mechanism in Ag/7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane
Bilayer Films", *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 45, No. 4A, P.
2722–2725, (2006).

[05] : Michel Fontanille., Yves Gnanou., Chimie et Physico-chimie Des
Polymères (cours), 2e et 3e cycles. Dunod, Paris, 4-8, (2005).

[06] : J.Mertin et al ; „*traité des matériaux*□ ; tome 14, (2001).

[07]: Internet

-<http://fr.Wikipedia.org/wiki/polymers>

-www.chimie-sup.fr

-fichier thermoformage.jpg

- <http://fr.Wikipedia.org/wiki/transformation>

- <http://fr.Wikipedia.org/wiki/recyclage>

-Techno-science.net

- http://upload.Wikipedia.org/Wikipedia/Commons/c/ce/styrène_3D.pn

[08] : Maurice reyne,les plastiques ,technologie des plastiques ,3eme edition
revue et augmentée,1998 ,hermes science publications

[09] : Michel Biron Aide-mémoire Transformation des matières plastiques

- [10] : thèse-Nadir-Lebaal-pdf, version 1-2Doc2008
- [11] :Tpthermoformage.pdf,mastergéniémécanique
(<http://www.allinckx.com/thermoformage.htm>)
- [12]: technique de l'ingénieur, Doc AM3700
- [13] :L.P. M.C.A Module Plasturgie D.GRIDAINE 2009-2010
- [14] : B.jaquot, société Francophone de bios matériaux 2009-2010 ;
- [15] : Mesures physique Annecy-Philippe Galez-2011, Polymères et composites
- [16] :.Mertin et al ; „*traité des matériaux*“ ; tome 14, (2001).
- [17] : SFIP-SIA,Les Matériaux polymères en carrosserie automobile, congres international SFIP-SIA, Octobre 2000
-] Internet :
- [http://fr .wikipedia .org/wiki /polymère](http://fr.wikipedia.org/wiki/polymère)
 - www .chimie-sup .fr
 - fichier thermoformage.jpg
 - [http://fr .wikipedia .org/wiki /transformation](http://fr.wikipedia.org/wiki/transformation)
 - [http://fr .wikipedia .org/wiki /recyclage](http://fr.wikipedia.org/wiki/recyclage)
 - thechno-science.net
 - [http://upload .wikipedia .org/wikipedia /Commons /c/ce/styrène_3D.pn](http://upload.wikipedia.org/wikipedia/Commons/c/ce/styrène_3D.pn)
- [19] : Ehring j.R, plastic recycling Product and processes, carl Hanser, new York, 1992
- [20] : Cours de polymères organiques, SPE PCI-Picardie, 2002/2010, fichier pdf sur internet
- [21]:Hans-hewing Kusch, Christopher jhon phimmer, nicole hymans, pierre decroly, matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques, press polytechniques et universitaires romandes, suisse 2001.