

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ MOULOU D MAMMÉRI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DE GÉNIE DE LA CONSTRUCTION
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE



Mémoire de Fin d'Études

En vue de l'obtention du diplôme du Master Professionnel en Génie Mécanique

Spécialité : Génie Mécanique

Option : Fabrication Mécanique et Productique

Thème

**Valorisation des déchets thermoplastique :
Régénération via une ligne d'extrusion mono vis**

Proposé et dirigé par :

M^r : SALHIA

Réalisé par :

M^r. BEKHTAOUI Samir

M^r. AIT SAADI Massinissa

Promotion : 2020/2021

Remerciements

*En premier lieu, on remercie ALLAH, nôtre créateur
qui nous a
offert la force et le courage pour accomplir ce
modeste travail. Je remercie M^rSALHIAHMED, notre
encadreur ainsi que les membres du jury.*

*On remercie également tous les membres de nos
famille et tout l'ensemble des enseignants du département
génie mécanique et tous nos collègues de l'université pour
leurs soutiens.*

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents qui m'ont toujours soutenu.

A mes très chers frères et sœur.

*A tous mes amis et tous ceux qui sont de loin et de près n'ont pas cessé
de m'apporter leur soutien pendant mes années d'études.*

*En fin à tous ceux que je connais ou qui me connaissent que je n'ai
pas pu citer.*

BEKHTAOUI SAMIR

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents qui m'ont toujours soutenu.

A mes très chers frères et sœur.

*A tous mes amis et tous ceux qui sont de loin et de près n'ont pas cessé
de m'apporter leur soutien pendant mes années d'études.*

*En fin à tous ceux que je connais ou qui me connaissent que je n'ai
pas pu citer.*

AIT SAADI MASSINISSA

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I **Généralité sur les polymères**

Introduction	2
I.1. Historique	2
I.2. Définition et origines de la matière plastique	3
I.2.1 Définition de la matière plastique	3
I.2.2 Origine de la matière plastique	3
I.3 Différents types des matières plastiques	4
I.3.1 Les thermodurcissables	4
I.3.2 Les thermoplastiques	5
I.3.3 Les élastomères	5
I.4 Les polymères	6
I.4.1 Définition des polymères	6
I.4.2 Différents types de polymères	6
I.4.2.1 les homopolymères	6
I.4.2.2 Les copolymères	6
I.4.3 Les catégories	8
I.4.3.1 La polymérisation en chaîne	8
I.4.3.2 La Polycondensation	8
I.4.4 Classification des polymères	8
I.4.4.1 Selon leur origine	8
I.4.4.1.1 Polymères naturel	8
I.4.4.1.2 Polymères artificiels	9
I.4.4.2 Selon leurs échelles moléculaires	9
I.4.4.2.1 Homopolymères	9

I.4.4.2 Copolymères	10
I.4.4.2.1 Les copolymères statistiques.....	10
I.4-4-2-2-2 Les copolymères alternés.....	10
I.4-4-2-2-3 Les copolymères à bloc ou séquencés	10
I.4-4-2-3 Les polymères greffés (PS choc).....	10
I.4.4.3 Selon leur structure.....	11
I.4.4.3.1 Polymère amorphe.....	11
I.4.4.3.1 Polymère semi-cristallin	12
I.4.4.3.2 Structure moléculaire.....	12
I.4.4.3.2.1 Polymères linéaires	13
I.4.4.3.2.2 Polymères ramifiés.....	14
I.4.4.3.2.3 Polymères à liaisons transversales	14
I.4.4.3.2.4 polymères réticulés	15
I.4.4.4 Selon l'importance économique.....	15
a- Les polymères de grande diffusion.....	15
b- Les polymères à haute performance	15
c- Les polymères techniques.....	16
I.4.5 Propriétés des polymères	16
I.4.5.1 Propriétés physiques	16
I.4.5.2 Propriétés.....	16
I.4.5.3 Propriétés électriques.....	17
I.4.5.4 Propriétés optiques	17
I.4.6 Généralités sur le comportement thermique des polymères	18
I.4.6.1 Température de transition vitreuse	19
I.4.6.2 Etat vitreuse.....	20
I.4.6.3 Zone de transition.....	20
I.4.6.4 Zone caouatchoutique.....	20

I.4.7 Transformation des polymères	21
a- Les thermoplastiques	21
b- Les thermodurcissables	21
I.4.8 Quelques technique de transformation des polymères	21
I.4.8.1 Injection par moulage	22
I.4.8.2 Injection soufflage.....	22
I.4.8.3 I' extrusion	23
I.4.8.4 Thermoformage	24
I.4.8.5 Le calandrage	25
I.4.9 Principaux polymères	25
A- Le polypropylène PP	25
A-1 Présentation.....	25
A-2 Différents types des polypropylènes	26
A-3 Domaines d'application	26
B-Polyéthylène PE.....	26
B-1 Polyéthylène à haute densité PEHD.....	28
B-1-1 Présentation.....	28
B-1-2 Application du PEHD	28
B-1-3 Avantages du PEHD	28
B-1-4 Inconvénients du PEHD.....	29
B-2 Polyéthylène à base densité PEBD	29
B-2-1 Présentation.....	29
B-2-2 Application.....	29
B-2-3 Avantage du PEBD	29
B-2-4 Inconvénient du PEBD	29
C-Le polyéthylène Téréphtalate PET	31
C-1 Points forts	31

C-2 Points faibles.....	31
D-Polystyrène.....	31
D-1 Points forts.....	31
D-2 Points faibles.....	31
E-Le polyméthacrylate de Méthyle PMMA.....	32
E-1 Points forts.....	32
E-2 Points faibles.....	32
F-Le polycarbonate PC.....	32
F-1 Points forts.....	32
F-2 Points faibles.....	33
Conclusion.....	34

Chapitre II

Mélange des polymères

Introduction.....	35
II. Mélange polymère.....	36
II.1 Définition.....	36
II.2 Classification.....	36
II.3 Type de mélange.....	37
II.3.1 Mélange miscible.....	37
II.3.2 Les mélanges de polymères immiscibles.....	37
II.3.3 Mélange partiellement miscible.....	38
II.4 Les polymères chargés.....	38
II.5 Mélanges de polymères et compatibilité.....	38
II.6 Compatibilisation des mélanges de polymères.....	39
II.6.1 définition.....	39
II.6.2 Objectifs de la Compatibilisation.....	39
II.6.3 Rôle du compatibilisant.....	39
II.7 L'intérêt de mélange de polymères.....	40

II.8 Méthodes de préparation des mélanges polymériques	40
II.8.1 Mélange en solution.....	40
II.8.2 Mélange a l'état fondu.....	40
A. Extrudeuse	40
B. Malaxeur	41
II.9 Thermodynamique des melanges des polymeres.....	42
II.10 Diagrammes de phases	44
Conclusion.....	47

Chapitre III

Vieillissement des polymères

Introduction	48
III. Vieillissement d'un polymère	49
III.1. Dégradation d'un polymère	49
III.2. Dégradation thermique.....	49
III.3. Vieillissement physique et chimique	49
III.3.1 Le vieillissement chimique.....	50
III.3.2 Le vieillissement physique	50
III.3.3 Le vieillissement thermochimique	51
III.3.4 Le vieillissement photochimique.....	51
III.3.5 Le vieillissement hydrolytique	52
III.3.6 Le vieillissement radiochimique	52
III.4 Les coupures statistiques des chaînes	52
III.4.1 La réticulation	53
A. Les réactions de dépolymérisation.....	53
B. Les réactions conservant le squelette macromoléculaire	53
III.5 Mécanismes des vieillissement des polymères	54
III.5.1 Vieillissement thermique des polymères.....	54
III.5.2 La polymérisation en chaîne.....	54

III.5.3 Polymérisation radicalaire	55
III.5.4 Polymérisation anionique	56
III.5.5 Polymérisation cationique	56
III.5.6 Polymérisation par transfert de groupe.....	56
III.6 Le rayonnement UV	57
III.7 Mécanismes de la dégradation par UV	57
III.8 Vieillissement accéléré	58
III.9 Influence des micro-ondes	59
Conclusion.....	60

Partie pratique	Application au recyclage
------------------------	---------------------------------

Introduction	61
IV.1 Sources des déchets plastiques	61
IV.2 Méthodes de valorisation des matières plastiques	61
IV.3 Valorisation mécanique	62
IV.3.1 La collecte.....	62
IV.3.2 Le tri.....	62
IV.4 Valorisation chimique	63
IV.5 Valorisation énergétique.....	64
IV.6 Recyclage du plastique	64
IV.7 Type de recyclage	65
IV.7.1 Conséquence du recyclage pl.....	65
IV.8 Type de plastique.....	65
IV.8.1 Le PET.....	66
IV.8.2. Le PEHD:.....	66
IV.8.3. Le PVC.....	66
IV.8.4. Le PEBD	67
IV.8.5. Le PP.....	67

IV.8.6. Le PS	67
IV.8.7. Autres types de plastique	68
IV.8.8. Les caractéristiques des plastiques.....	69
IV.9. Ligne de recyclage du plastique :.....	69
IV.9.1 Broyeur.....	69
IV.9.2 Lavage.....	70
IV.9.2.1 Bac horizontal:	70
IV.9.2.2 Bac vertical.....	70
IV.9.3 Séchage	71
IV.9.4 Homogénéisation :	71
IV.10 Extrusion.....	71
IV.11 Conditionnement	72
IV.12 Granulé	72
IV.13 System de transport des particules plastiques.....	73
IV.14 Avantages et inconvénients du recyclage	73
IV.14.1 Avantages	73
IV.14.2 Inconvénients	73
Conclusion.....	74
Conclusion générale	75

Liste des figures

Chapitre I

Généralité sur les polymères

Figure I.1 : Différents types de copolymères	7
Figure I.2 : Polymère greffé	11
Figure I.3 : Polymère amorphe.....	11
Figure I.4 : Polymère semi-cristallin.....	11
Figure I.5 : Différents polymères linéaires.....	13
Figure I.6 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).....	14
Figure I.7 : Polymères à liaisons transversales.....	14
Figure I.8 : Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes	15
Figure I.9 : Types de sollicitations mécaniques.....	17
Figure I.10 : Evolution du module d'élasticité d'un polymère amorphe en fonction de la température (macromolécules monodimensionnelles).....	18
Figure I.11 : La courbe représente la variation de volume spécifique en fonction de température.....	19
Figure I.12 : Schéma d'une presse a injection par moulage.	22
Figure I.13 : Schéma d'une injection soufflage.	23
Figure I.14 : l' extrusion	23
Figure I.15 : Thermoformage.....	24
Figure I.16 : Le calandrage.....	25
Figure I.17 : Unité de répétition du polypropylène	26

Chapitre II

Mélange des polymères

Figure II.1 : Interdépendance dans la nomenclature des mélanges polymères.....	37
Figure II.2 : Schéma d'une extrudeuse	41
Figure II.3 : Schéma d'un malaxeur	41
Figure II.4 : Variation de l'énergie libre en fonction de la composition.....	42
Figure II.5 : Diagramme de phase (température-composition) pour un mélange de deux polymères (i) et (j).....	45
Figure II.6 : Diagrammes de phases schématiques pour les mélanges binaires de polymères 46	

Chapitre III

Vieillessement des polymères

Figure III.1 : Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires	52
Figure III.2 : Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel.....	53
Figure III.3 : Les principaux types de réactions conservant le squelette macromoléculaire (a) modification des groupements latéraux, (b) élimination de groupements latéraux et formation de doubles liaisons et (c) cyclisation intramoléculaire.....	54

Figure IV.1 : Cycle circulaire du plastique	62
Figure IV.2 : Symboles des plastiques.....	65
Figure IV.3 : PET ou PETE – Polyéthylène téréphtalate	66
Figure IV.4 : HDPE ou PE-HD = Polyéthylène haute densité.....	66
Figure IV.5 : PVC = Polychlorure de vinyle.....	66
Figure IV.6 : LPE ou PE-BD = Polyéthylène faible densité.....	67
Figure IV.7 : PP = Polypropylène	67
Figure IV.8 : PS = Polystyrène	67
Figure IV.9 : Autres types de plastique = plastiques non répertoriés.....	68
Figure IV.10 : Cycle du recyclage du plastique (PET et PEHD).....	68
Figure IV.11 : Exemple d'un Broyeur	69
Figure IV.12 : Exemple du Bac horizontal	70
Figure IV.13 : Exemple du lavage vertical	70
Figure IV.14 : Exemple d'un Séchage	71
Figure IV.15 : Extrudeuse	72
Figure IV.16 : Granulée plastique	72
Figure IV.17 : Image présenté par SolidWorks du convoyeur à vis	73

Liste des tableaux

Tableau I.1 : les différents types de polymères usuels.....	6
Tableau I. 2 : Comparaison entre les propriétés du PEHD et PEBD.....	30
Tableau IV.1 : Caractéristiques des plastiques triés recyclables.....	69

Introduction générale

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.

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. Les chercheurs ont développé 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). Et méthodes de recyclage.

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 :

Dans le premier chapitre on 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 suivi d'un troisième chapitre sur le vieillissement des polymères.

La deuxième partie : application au recyclage des matières plastique en particulier les polymères on a détaillé le cycle du recyclage ainsi la ligne de recyclage et le matériel utilisé.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES POLYMERES

Introduction

Les matériaux ont de tout temps défini le niveau de développement des différentes civilisations qu'a connues l'homme, les progrès techniques étant en général tributaires de la mise au point de matériaux nouveaux aux performances améliorées. Les polymères s'intègrent dans cette optique

Au cours de ces dernières années, les polymères ont fait l'objet d'un intérêt croissant de la part des industriels. L'objet était d'aboutir à la production et la mise sur le marché de nouveaux matériaux possédant des propriétés thermomécaniques améliorées.

Du bois, du coton jusqu'à un univers sans limite de produits plastiques, l'homme se trouve maintenant dépendant des polymères,

Dans ce chapitre nous allons survoler le monde des polymères, en commençant par la découverte du produit plastique, sa diffusion dans le monde, nous allons donner la définition puis la classification des différents polymères, nous terminerons le chapitre par les procédés de mise en œuvre des différents polymères.

I.1. Historique

Le terme polymère est introduit en 1832 par Berzelius, les premiers polymères synthétiques identifiés sont certains polyesters (1847), le celluloïd (1869), la galalithe (1895). Le XXe siècle voit se succéder les découvertes et les commercialisations : plexiglas (1902), Bakélite (1909), buna (caoutchouc synthétique, 1911), polystyrène (PS, 1930), polychlorure de vinyle (PVC, 1931), nylon 6,6 (1938).

Depuis 1945, il y a une véritable explosion de la chimie et de la physique des Polymères, toute sorte de nouveaux polymères voyant le jour, La production mondiale a atteint les 100Mt/an en 1995 et elle double tous les cinq ans. Le père de la chimie des macromolécules est Hermann Staudinger qui a imposé ce concept en 1924 par l'étude des macromolécules naturelles (soie, cellulose, caoutchouc) et a ouvert la voie aux recherches sur les polymères synthétiques.

En 2000, la production mondiale des polymères (caoutchoucs compris) a été d'environ 151 millions de tonnes alors qu'en 2003 elle atteignait 190 millions de tonnes. En 2007, cette production a augmenté à 260 millions de tonnes [1].

La consommation de ces matériaux ne va cesser de croître comme en témoignent les perspectives, qui estiment que ces chiffres vont doubler 10 fois durant la 1^{ère} moitié du 2^{ème} siècle.[2]

I.2. Définition et origines de la matière plastique

Les matières plastiques font désormais partie de notre quotidien. Certains polymères ont été découverts fortuitement. Une matière plastique ou en langage courant un plastique est un mélange contenant une matière de base (un polymère) qui est susceptible d'être moulé, façonné, en général à chaud et sous pression, afin de conduire à un semi-produit ou à un objet.

Les matières plastiques couvrent une gamme très étendue de matériaux polymères synthétiques ou artificiels.

On peut observer aujourd'hui sur un même matériau des propriétés qui n'avaient jamais auparavant été réunies, par exemple la transparence et la résistance aux chocs.

Généralement, les polymères industriels ne sont pas utilisés à l'état « pur », mais mélangés à des substances miscibles ou non dans la matrice polymère.[3]

I.2.1 Définition de la matière plastique

Le terme « plastique » décrit une grande variété de composés organiques obtenus par synthèse chimique. Produites essentiellement à partir du pétrole, les matières plastiques sont l'un des symboles du XXe siècle, La bakélite (1909) est le plus ancien plastique entièrement synthétique.

Il existe également des plastiques naturels : poix, latex, bitume, brai, résines, laques, ambre, écaille, corne, et des plastiques d'origine animale généralement extraite du lait et utilisé dans la fabrication des produits médicaux.

La matière plastique est composée principalement de polymères, qui a la propriété de se mettre en forme facilement par moulage, extrusion, coulage après un chauffage modéré (100- 300 °C).[3]

I.2.2 Origine de la matière plastique

La matière plastique utilisée par les industrielles sous plusieurs nuances et noms elle est constituée principalement d'un polymère, un adjuvant et un additif.

Ces différents composés sont introduits dans le polymère de base pour améliorer les propriétés mécanique, physiques, chimiques et thermique (résistance aux chocs, résistance au courant électrique, résistance au vieillissement, résistance aux hydrocarbures).

Les dosages des différents composants doivent être précis. L'action de la chaleur assure la transformation vers la matière première définitive.

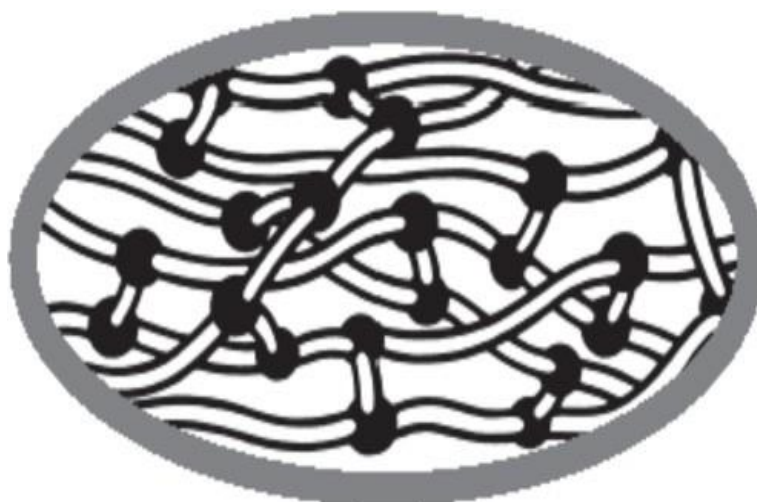
I.3 Différents types des matières plastiques

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 thermodurcissables et les élastomères. [4]

I.3.1 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. [4]



I.3.2 Les thermoplastiques

C'est de loin la famille la plus utilisée : ils représentent près de 90 % des applications des matières plastiques. Ils sont moins fragiles, plus faciles à fabriquer (machine à injecter et cadences élevées) et permettent des formes plus complexes que les thermodurcissables.

Ils existent sous forme rigide ou souple, compacte ou en faible épaisseur, sous forme de feuille très mince (film...), de revêtement, expansé ou allégé...[5]



I.3.3 Les élastomères

Les élastomères sont un type particulier de matériaux polymère, qui possède l'impressionnante faculté de pouvoir supporter de très grandes déformations, il se caractérise aussi par la quasi-recouvrance de ces propriétés initiales quand la sollicitation cesse.

Composé naturel ou synthétique présentant l'élasticité du caoutchouc à sa température d'utilisation, en général proche de la température ambiante.

Ce sont des polymères dont la température de transition vitreuse se situe bien en dessous de la température ambiante. Il possède les propriétés suivantes : il est souple, s'allonge facilement sous l'effet d'une traction, et possède donc un module d'élasticité peu élevé ; il possède une résistance à la rupture importante à son allongement maximal ; il est élastique et retrouve rapidement sa longueur initiale lorsque la sollicitation mécanique cesse ; enfin, il conserve ses propriétés dans un large domaine de températures. Les élastomères sont constitués de chaînes polymères de masse moléculaire moyenne élevée de 100 000 à 500 000 unités monomères par chaînes. On peut citer des exemples d'élastomères. [6]

ABS : Acrylonitrile Butadiène Styrène.

SBR : Styrène Butadiène Rubber.

EPDM : Ethylène Propylène Diène Monomère.

Le tableau suivant représente les différents types de polymères usuels. [7]

Thermoplastique		Thermodurcissable	Elastomère
Amorphe	Semi-cristallin	Amorphe	Silicones, caoutchouc naturel,
PMMA, PC, ABS, PS,	PTFE, PEEK, PE, PP, PVC, Nylon,	Les phénoplastes (PF) noirs ou bruns « bakélite », Les époxydes (EP), Les polyesters (PU), Polyuréthane (PU), Les polyamides (PA),	

Tableau I.1 les différents types de polymères usuels

I.4 Les polymères

I.4.1 Définition des polymères

Polymère est un mot qui vient du grec « pollus » plusieurs, et « meros » partie. C'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), relié les uns aux autres par des liaisons covalentes. Les polymères forment un corps qui peut se présenter sous forme liquide ou solide à température ambiante. Un polymère peut être naturel (ex : polysaccharides, ADN), obtenu par modification chimique d'un polymère naturel (ex : méthyl cellulose), ou bien entièrement synthétisé par voie chimique (ex : polystyrène, polyisoprène) par une réaction de polymérisation. L'enchaînement des monomères peut se faire de façon linéaire (polymères linéaires), présenter des ramifications aléatoires (polymères branchés) ou systématiques et réticulés. [6]

I.4.2 Différents types de polymères

I.4.2.1 les homopolymères

C'est la répétition d'un seul motif dans la macromolécule, ce qui résulte le plus souvent de la polymérisation d'un seul type de monomère.

I.4.2.2 Les copolymères

C'est la répétition de plusieurs motifs différents. On distingue ensuite plusieurs types de copolymères suivant l'organisation entre les différents monomères. Dans le cas le plus fréquent, on a un copolymère statistique, un copolymère séquencé et un copolymère alterné (Figure I.1).

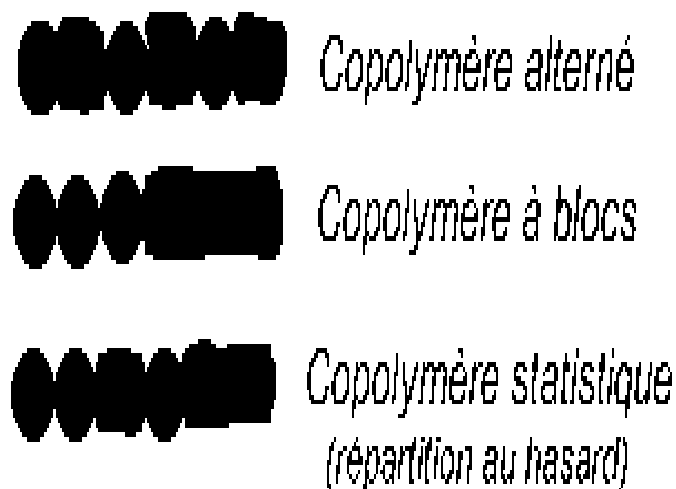


Figure I.1 : Différents types de copolymères

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermomécaniques. Citons notamment : Les thermoplastiques, qui deviennent malléables quand ils sont chauffés ce qui permet leur mise en œuvre. Les thermodurcissables, qui durcissent sous l'action de la chaleur ou par addition d'un additif. Les élastomères, qui sont déformables de manière réversible.

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Le terme désigne des matières abondantes et variées : des protéines les plus ténues aux fibres de kevlar haute résistance. Certains polymères sont utilisés en solution comme par exemple dans les shampoings ; d'autres forment des matériaux solides. Pour ces applications, les polymères sont généralement mélangés à d'autres substances, des charges telles que la silice, des additifs tels que les antioxydants, dans des opérations de formulation. La fabrication des objets eux-mêmes résulte la plupart du temps d'une opération de mise en œuvre dans un procédé industriel qui relève du domaine de la plasturgie.

Pour la préparation des polymères, on distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères : La polymérisation en chaîne, et la polycondensation (polymérisation par étapes). [5]

I.4.3 Les catégories

I.4.3.1 La polymérisation en chaîne

Une réaction de polymérisation en chaîne est une réaction conduisant à la formation de polymères par additions successives de monomères sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire (centre actif not) La « chaîne cinétique » commence par l'élaboration du centre actif qui constitue le site d'amorçage, capable d'attaquer une première molécule de monomère. L'ensemble de ces deux événements constitue la réaction d'amorçage proprement dite. La molécule formée reste porteuse d'un centre actif de même nature et est donc capable d'attaquer une nouvelle molécule de monomère, et ainsi de suite. La chaîne cinétique se poursuit donc par un grand nombre de réactions de cette nature, dites réactions de propagation. Elle se termine par la destruction du centre actif, dite réaction de terminaison. [6]

I.4.3.2 La Polycondensation

Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité ≥ 2). La réaction se produit dans les conditions où réagissent habituellement les fonctions organiques concernées, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable, trois types de réaction de polycondensation sont distingués :

Réactions qui se font avec élimination du produit de condensation.

Réactions sans formation de produit secondaire de réaction.

Réactions par recombinaison des radicaux.

I.4.4 Classification des polymères

Il y a différentes façons de regrouper les polymères et de les classer.

I.4.4.1 Selon leur origine

On peut diviser les polymères en trois familles distinctes : les polymères naturels, les polymères synthétiques et les polymères composites provenant de mélanges des polymères des deux autres familles. [8]

I.4.4.1.1 Polymères naturel

La matière vivante (bois, cuir, coton, soie, laine). Dans les végétaux sous forme de cellulose et d'amidon, dans les cheveux les angles, l'ARN et l'ADN, les protéines, le collagène, sont des exemples de polymères constitutifs du monde vivant.

I.4.4.1.2 Polymères artificiels

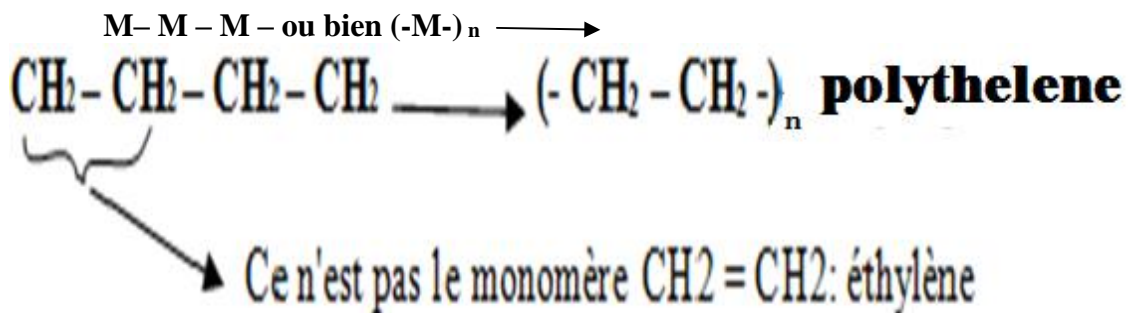
L'industrie chimique pour sa part, fabrique une très grande variété de polymères qui résultent de la modification chimique de macromolécules naturelles sans altération profonde de la structure du squelette, par exemple : la cellulose nitrosée forme suivant le taux le taux de nitrosation des matières plastiques, des peintures, des vernis ou des explosifs. [8]

I.4.4.2 Selon leurs échelles moléculaires

La macromolécule du polymère peut être constituée d'une seule sorte de motif ou de motifs différents. [8]

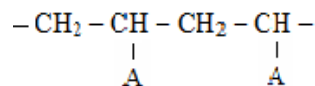
I.4.4.2.1 Homopolymères

Un homopolymère est une chaîne constituée d'un seul type de motif monomère ou, par extension, un réseau constitué d'un seul type d'unité constitutive répétitive (UCR).

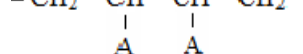


Les réactions de polymérisation qui conduisent à de telles structures procèdent par addition, sur une molécule monomère, d'un centre actif porté par la chaîne polymère en cours de croissance. Il en résulte deux structures possibles pour le nouveau centre actif formé, ce qui correspond à quatre isomères différents pour la séquence formée de deux motifs successifs.

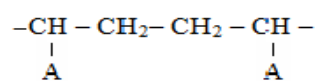
- Enchaînement tête à queue :



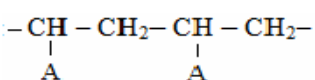
- Enchaînement queue à queue :



- Enchaînement tête à tête :



- Enchaînement queue à tête :

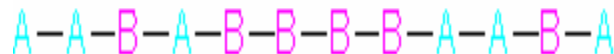


I.4.4.2.2 Copolymères

On appelle copolymère un composé macroléculaire résultant de la polymérisation de deux monomères A et B appelés comonomères selon la disposition relative des motifs A et B.

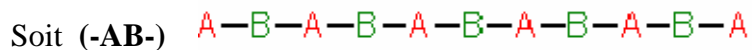
On distingue ensuite plusieurs types de copolymères suivant la manière dont les motifs monomères sont répartis dans les chaînes moléculaires.

I.4.4.2.2.1 Les copolymères statistiques



Pour lesquels, on obtient une répartition aléatoire des motifs A et B le long de la chaîne.

I.4-4-2-2-2 Les copolymères alternés



Qui présentent une alternance régulière des motifs A et B.

I.4-4-2-2-3 Les copolymères à bloc ou séquencés



Correspondant à l'alternance de blocs de polymère (ou séquences) à motif A et de polymère à motif B.

I.4-4-2-3 Les polymères greffés (PS choc)

Correspondant à la fixation de greffons de polymère à motif B sur un tronc de polymère à motif A.

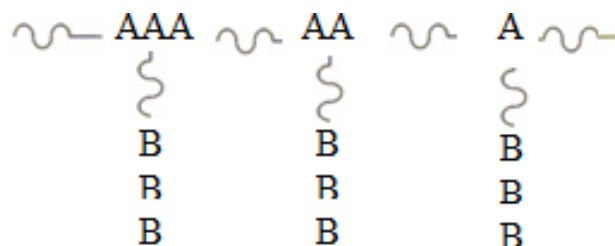


Figure I.2 : Polymère greffé

I.4.4.3 Selon leur structure

Pour les polymères, l'agencement des molécules est un facteur prépondérant quant au comportement du matériau. Cette partie traite donc des différentes façons de disposer les molécules afin d'obtenir des polymères de propriétés et caractéristiques donnée D'un point de vue physique, les polymères peuvent être classés en plusieurs catégories. [9]

I.4.4.3.1 Polymère amorphe

Les polymères de masse molaire élevée, sont souvent des solides amorphes. On ne détecte aucun ordre à l'aide des rayons x, on observe un « halo amorphe ».

Les thermoplastiques amorphes sont des solides au-dessous d'une certaine température que l'on désignera par T_g . Dans un intervalle de température d'une dizaine de degrés autour de T_g leur module de rigidité subit une diminution importante. Ils se comportent alors comme des liquides très visqueux. Ce changement de comportement est appelé « transition vitreuse », elle se traduit par une variation rapide de nombreuses propriétés des matériaux (capacité calorifique, module d'élasticité, viscosité...etc.).

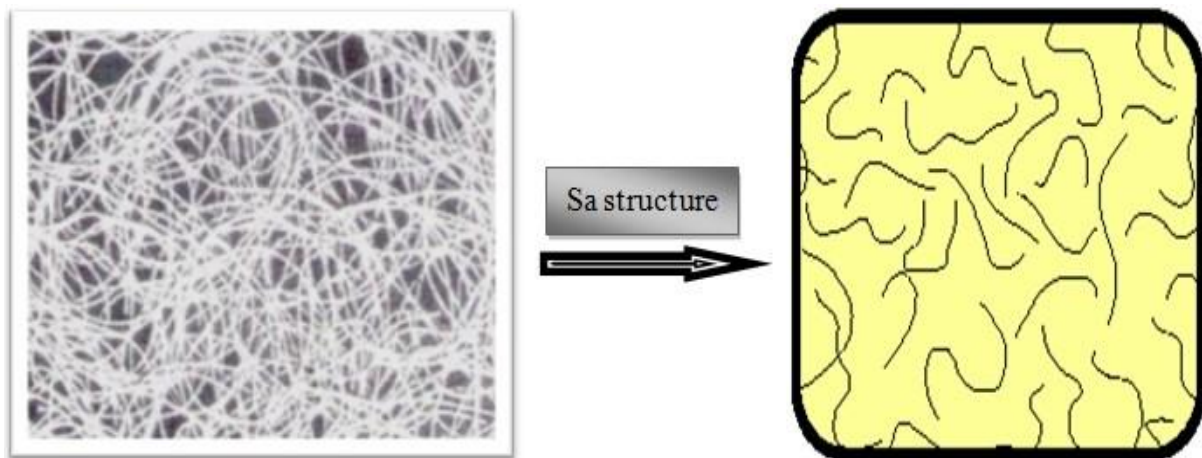


Figure I.3 : Polymère amorphe.

Les thermodurcissables sont généralement amorphes, par exemple les résines polyépoxydes.

Une autre catégorie d'amorphes est constituée par les élastomères. Ce sont des caoutchoucs tels que le polyisoprène (caoutchouc naturel et synthétique) et le polybutadiène. Lorsqu'on tire sur un élastomère, les molécules se déplient et s'allongent, le rôle des nœuds est de les empêcher de glisser et de les ramener dans leur position initiale lorsqu'on relâche la tension.

I.4.4.3.1 Polymère semi-cristallin

Les matières semi-cristallines ont une structure moléculaire hautement ordonnée, avec des points de fusion très précis. Elles ne ramollissent pas à mesure que la température augmente, mais restent dures jusqu'à ce qu'une certaine quantité de chaleur soit absorbée, puis se transforment rapidement en un liquide à basse résistance et de rigidité au-delà de leur température de transition vitreuse (Tg).

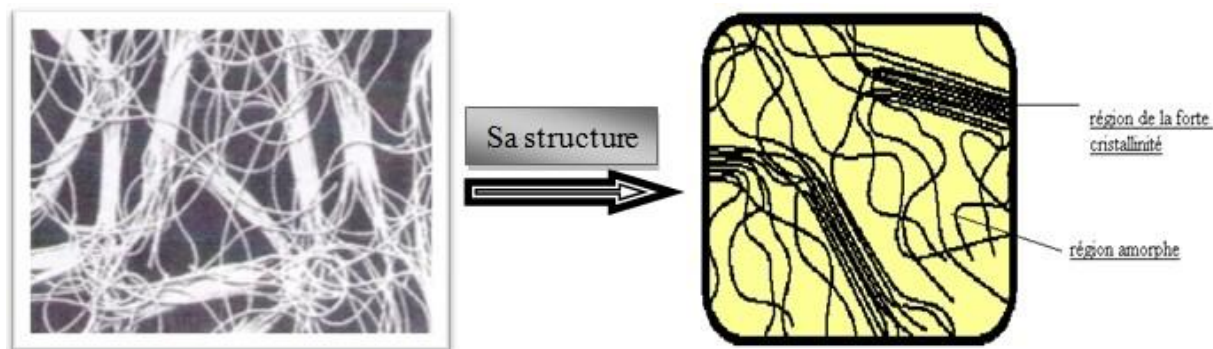


Figure I.4 : Polymère semi-cristallin

Le taux de cristallinité est donné par la relation suivante :

$$X = \frac{\text{Nombre de monomères dans la phase cristalline}}{\text{Nombre total de monomères}}$$

I.4.4.3.2 Structure moléculaire

Les caractéristiques physiques d'un polymère sont liées non seulement à sa masse et à sa forme moléculaire, mais aussi à la structure des chaînes moléculaires. Les procédés modernes utilisés pour la synthèse des polymères permettent de leur conférer des structures variées.

Selon le type d'enchaînement des unités répétitives, les polymères peuvent être classés en :

I.4.4.3.2.1 Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide. Si la température s'élève,

l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

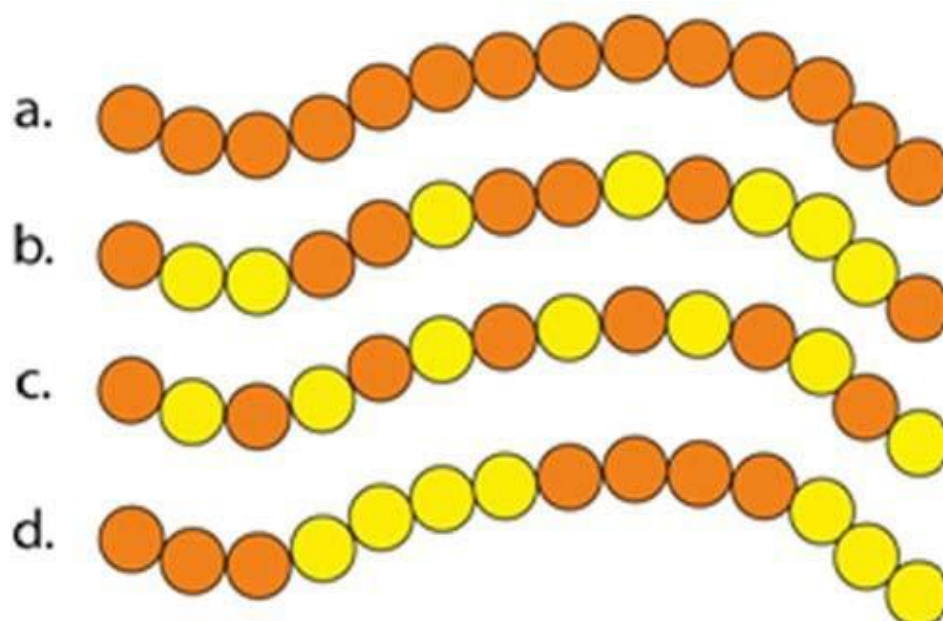


Figure I.5 : Différents polymères linéaires. [10]

I.4.4.3.2.2 Polymères ramifiés

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

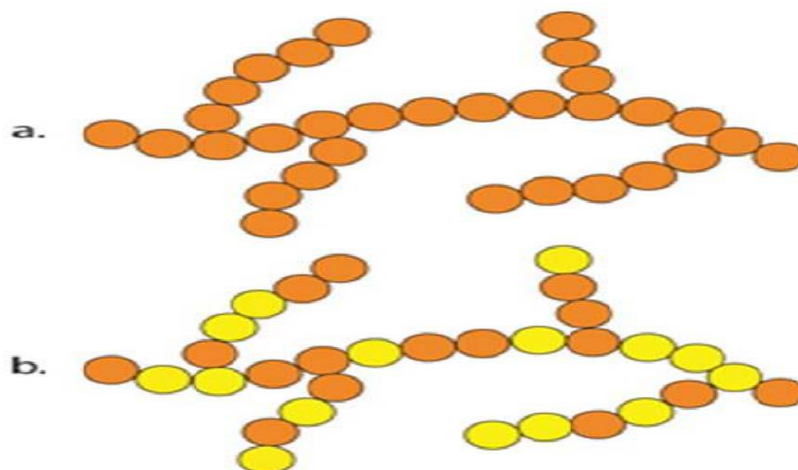


Figure I.6 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).[10]

I.4.4.3.2.3 Polymères à liaisons transversales

Dans les polymères à liaisons transversales, des liaisons covalentes joignent en divers points des chaînes linéaires adjacentes (figure I.7). Ces liaisons transversales apparaissent lors de la synthèse d'un polymère ou à la suite d'une réaction chimique irréversible. De nombreux matériaux élastique en caoutchouc comportent des liaisons transversales.

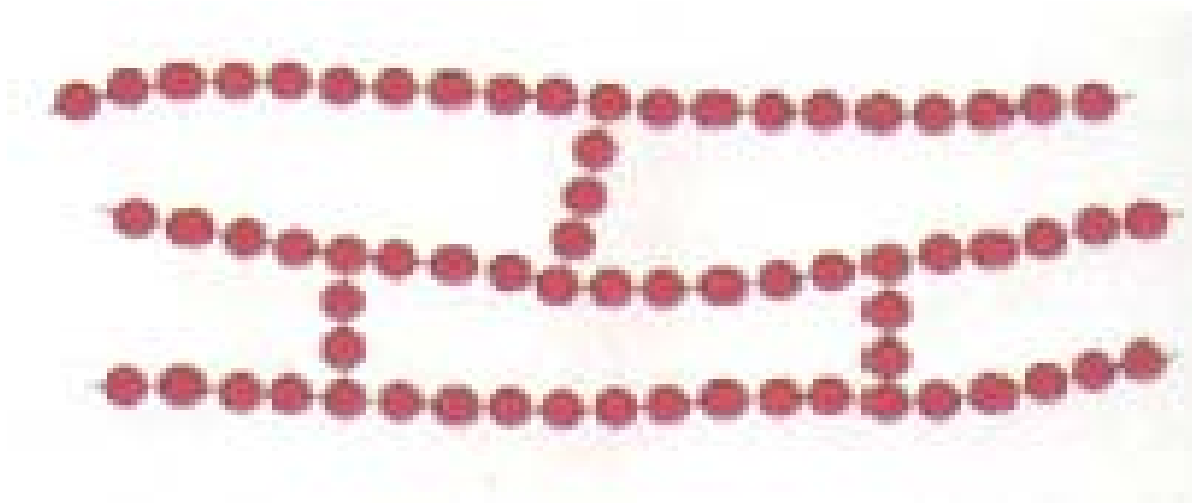


Figure I.7 : Polymères à liaisons transversales.

I.4.4.3.2.4 polymères réticulés

Les monomères trifonctionnels, a trois liaisons covalentes active, forment des réseaux tridimensionnel (fig. I.8) appeler polymère réticuler. Par ailleurs les polymères comportant de très nombreuse liaison chimique suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation d'une polycondensation ou d'une polyaddition.

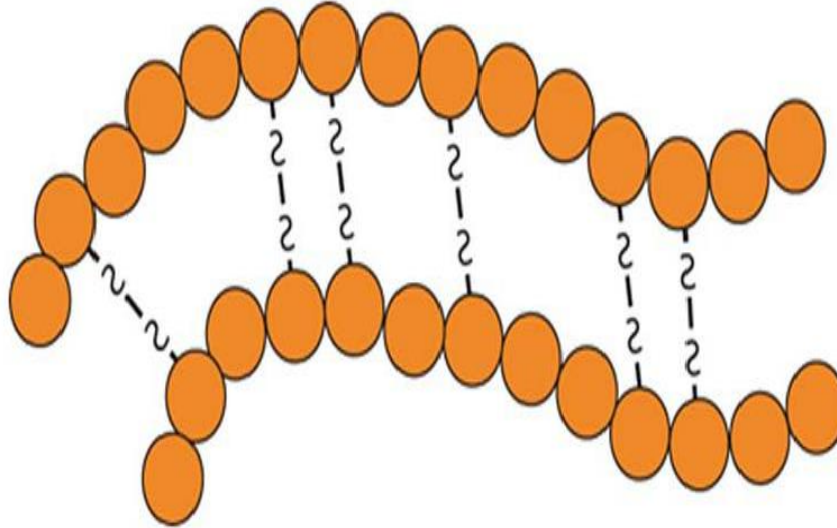


Figure I.8 : Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes

I.4.4.4 Selon l'importance économique :

Pour les polymères comme tout produit industriel, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix. Ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux.

a- Les polymères de grande diffusion:

Dont le volume des ventes et de productions est élevé et dont le prix est faible
Exemple : le Polyéthylène (PE), Polypropylène (PP), Polystyrène (PS), Polychlorure de vinyle (PVC).

b- Les polymères à haute performance:

Dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.

c- Les polymères techniques:

Dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes

Exemple : polyamide.

I.4.5 Propriétés des polymères**I.4.5.1 Propriétés physiques**

En fonction de la structure physique, les polymères sont classés en quatre types d'état :

Etat amorphe, dans lequel les arrangements moléculaires n'ont pas d'ordre prédéfini.

Etat amorphe orienté, où les arrangements moléculaires sont tous orientés dans la même direction.

Etat cristallin, caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte. Le cristal polymère est décrit par son réseau et son motif. Le réseau caractérise la périodicité dans les trois directions de l'espace. Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont une compacité supérieure à celle de la phase amorphe, existence d'un point de fusion, absence de transition vitreuse et une rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.

Etat semi cristallin, qui associe à la fois un arrangement organisé et des zones amorphes.

On rencontre généralement soit des polymères amorphes, soit des polymères semi cristallins. [11]

I.4.5.2 Propriétés Mécanique

Elles décrivent le comportement des matériaux soumis à des sollicitations mécaniques telles que des pressions, des allongements, des torsions, des frottements, des cisaillements, des chocs ou sous l'effet de la pesanteur (figure 5). Elles dépendent fortement du type de contrainte appliquée. [11]

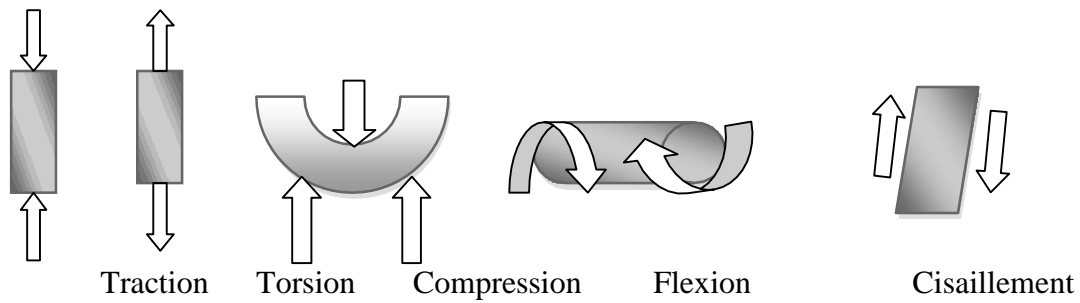


Figure I.9 : Types de sollicitations mécaniques. [11]

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur les propriétés mécaniques des polymères desquels nous pouvons citer : La température, la cristallinité et la masse molaire. [11]

I.4.5.3 Propriétés électriques

Les polymères sont largement utilisés comme isolants électriques, en particulier dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques. Il existe aussi des polymères conducteurs, soit à l'état intrinsèque, soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices.[sssss]

Certaines molécules de polymères, rigides et allongées, sont susceptibles de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique. Cet effet est utilisé dans des dispositifs d'affichage comportant des polymères de structure cristal-liquide. Lorsque le champ n'est pas appliqué, les molécules sont en désordre local, le matériau est opaque et d'apparence laiteuse. Lorsque le champ est appliqué, les molécules s'orientent dans la même direction et laissent passer la lumière. Le matériau devient transparent.

I.4.5.4 Propriétés optiques

La propriété optique d'intérêt pour la lumière visible est la transparence, c'est-à-dire l'absence de diffusion et l'absorption dans le visible seule les amorphes sans additifs de résilience élastomère ni charge minérale peuvent être transparents ; il y a quelques exceptions où la nature chimique du renforçateur de choc a le même indice de réfraction que le polymère principal. L'indice de réfraction dépend de la nature des atomes et des liaisons qui les relie comme pour tous les produits organiques, on peut calculer par addition d'incrément la réfraction moléculaire. [11]

I.4.6 Généralités sur le comportement thermique des polymères

Les propriétés mécaniques des polymères dépendent fortement de la température. À basse température la plupart des polymères présentent un état vitreux, ils sont rigides. Lorsque la température augmente ils passent par un état vitreux : pour une plage spécifique de la température, les chaînes macromoléculaires glissent les unes par rapport aux autres et le polymère se ramollit, cette plage de température est appelée température de transition vitreuse noté T_g . À une température plus élevée le polymère passe à l'état caoutchoutique : son comportement est viscoélastique. À cet état les forces de Van Der Waal et la réticulation entre chaînes servent de force de rappel lorsque l'on déforme le matériau. Enfin lorsque l'on élève la température de polymère peu réticulé, on peut assister à une phase d'écoulement visqueux, correspondant au désenchevêtrement des chaînes. Ce dernier comportement est utilisé pour mettre en forme les matières plastiques.

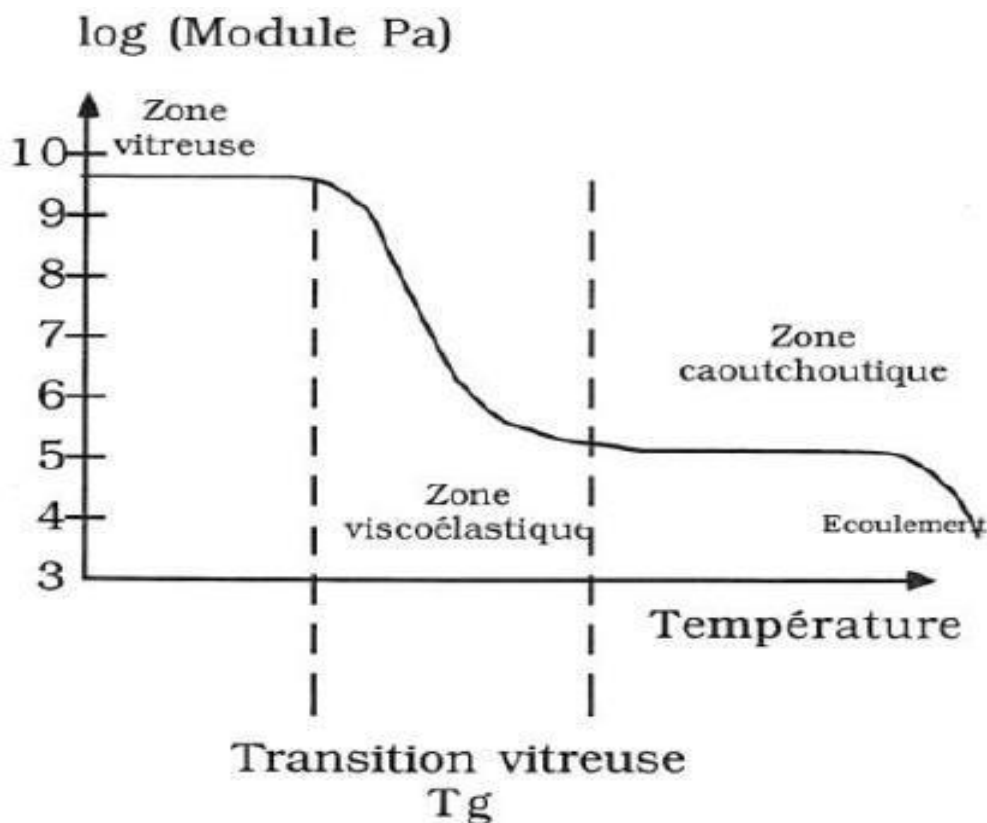


Figure I.10 : Evolution du module d'élasticité d'un polymère amorphe en fonction de la température (macromolécules monodimensionnelles). [12]

I.4.6.1 Température de transition vitreuse

Pour la plupart des polymères il existe une température qui marque la frontière entre deux états fondamentaux ; état vitreux et état caoutchoutique.

Ce phénomène a été observé la première fois sur des élastomères (caoutchouc naturel). Très rapidement a été constaté sur l'ensemble des polymères thermoplastique .la transition est d'autant plus apparente que le matériau est amorphe, car dans un polymère partiellement cristallin seul la partie amorphe concerné par le phénomène. A titre d'exemple, ceci peut être illustré par les variations du volume spécifique en fonction de la température.

[13]

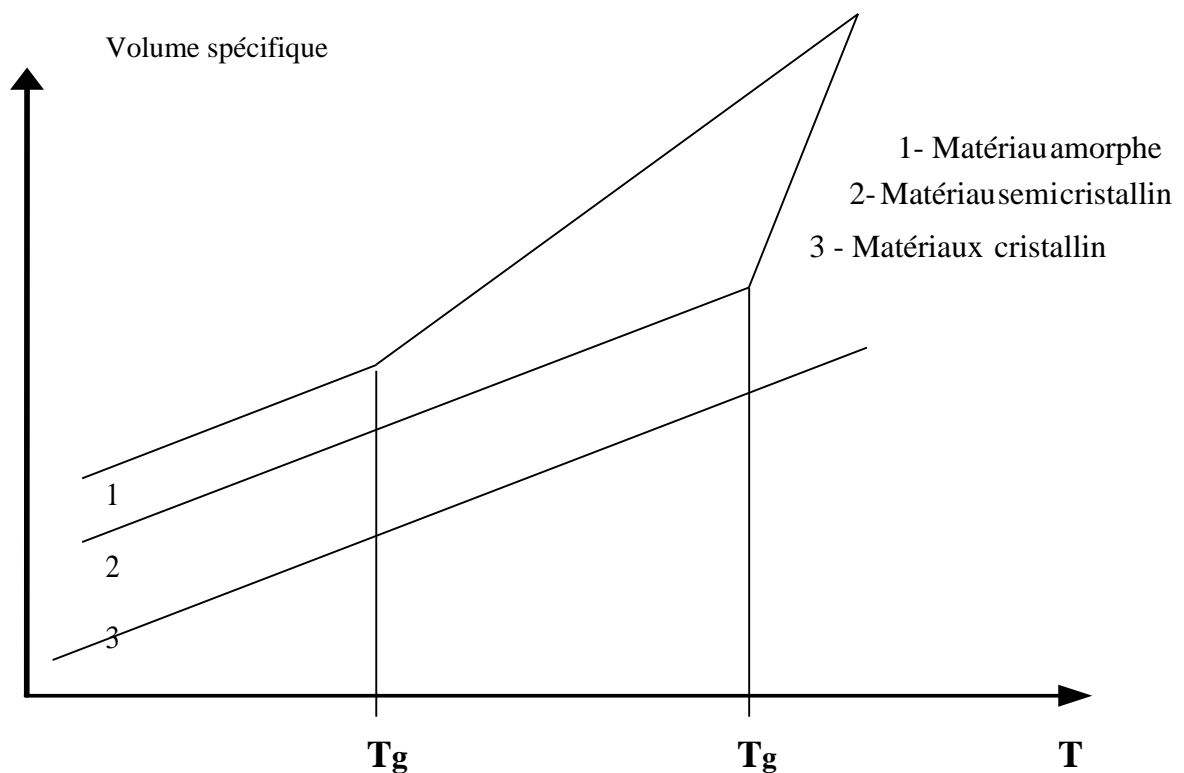


Figure I.11 : la courbe représente la variation de volume spécifique en fonction de température. [13]

Pour un polymère totalement amorphe on voit qu'il y a un changement de pente bien net. Par convention, la température de transition vitreuse correspond à l'intersection des deux pentes. En revanche lorsque le polymère est totalement cristallin on ne remarque aucune variation de la pente de la courbe jusqu'au moment de la fusion, il n'y a pas donc de T_g pour ce type de problème.

I.4.6.2 Etat vitreuse

A l'état vitreux (basse température) les mouvements moléculaires accessibles au polymère ne peuvent pas amorcer le coopératif le long du squelette de la chaîne. Les déformations sont donc faibles et le module de Young est élevé. La déformation élastique est contrôlée par le terme enthalpique de son énergie interne, comme pour les métaux. Le processus de déformation plastique peut être activé à température dite température de transition ductile / fragile, inférieure à la température de transition vitreuse. Le comportement apparent de polymère lorsque 'il est vitreux viscoélastique, viscoplastique, avec une ductilité macroscopique plus au moins développé en fonction de la température et de la vitesse.

I.4.6.3 Zone de transition

La zone de transition, associée à la relaxation vitreuse ou zone viscoélastique marque le moment où des changements de conformation globale, c'est-à-dire des mouvements coopératifs le long du squelette de la chaîne, devient possible. Le module de Young décroît donc rapidement et le comportement est très évolutif. [14]

I.4.6.4 Zone caoutchoutique

Sur la zone caoutchoutique la température est suffisante pour que la chaîne balaye spontanément toutes ses conformations possibles en un temps très court devant le temps représentatif de la sollicitation. Par contre la température est trop faible pour autoriser le désenchevêtrement des chaînes à grande échelle. Macroscopiquement, les chaînes apparaissent donc souples mais l'écoulement est interdit. Le matériau devient progressivement hyperélastique, en fait, visco hyper élastique, s'il n'est pas réticulé. Les processus élastiques cèdent le pas à l'élasticité entropique aux grandes déformations. Le plateau caoutchoutique d'un semi cristallin est plus haut et plus long que celui d'un amorphe. Ces deux points expliquent d'un semi cristallin, tel le PP, PE, peut être utilisé au-dessous de sa transition vitreuse, tandis d'un amorphe, tel le PS, sera limité à son plateau vitreux, pour utiliser un amorphe au-delà de sa transition vitreuse il faut le réticuler.

Un polymère semi cristallin reste donc visco élastique, avec un durcissement structurel et/ou endommagement, sur son plateau caoutchoutique. [14]

I.4.6.5 Zone fluide

La zone fluide apparaît quand le désenchevêtrement devient probable. Les chaînes apparaissent statiquement indépendantes les unes des autres. La sollicitation pourra donc très facilement les déplacer les unes par rapport aux autres. Le comportement devient majoritairement visqueux, mais reste visqueux élastique. [14]

I.4.7 Transformation des polymères

a- Les thermoplastiques

Sont transformées couramment par les procédés suivants :

- Injection, injection-soufflage
- Extrusion
- Calandrage
- Thermoformage

b- Les thermodurcissables

Les principaux procédés de transformation des thermodurcissables sont les suivants :

- Compression
- Pultrusion
- Stratification
- Chaudronnerie

I.4.8 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. [15]

I.4.8.1 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.

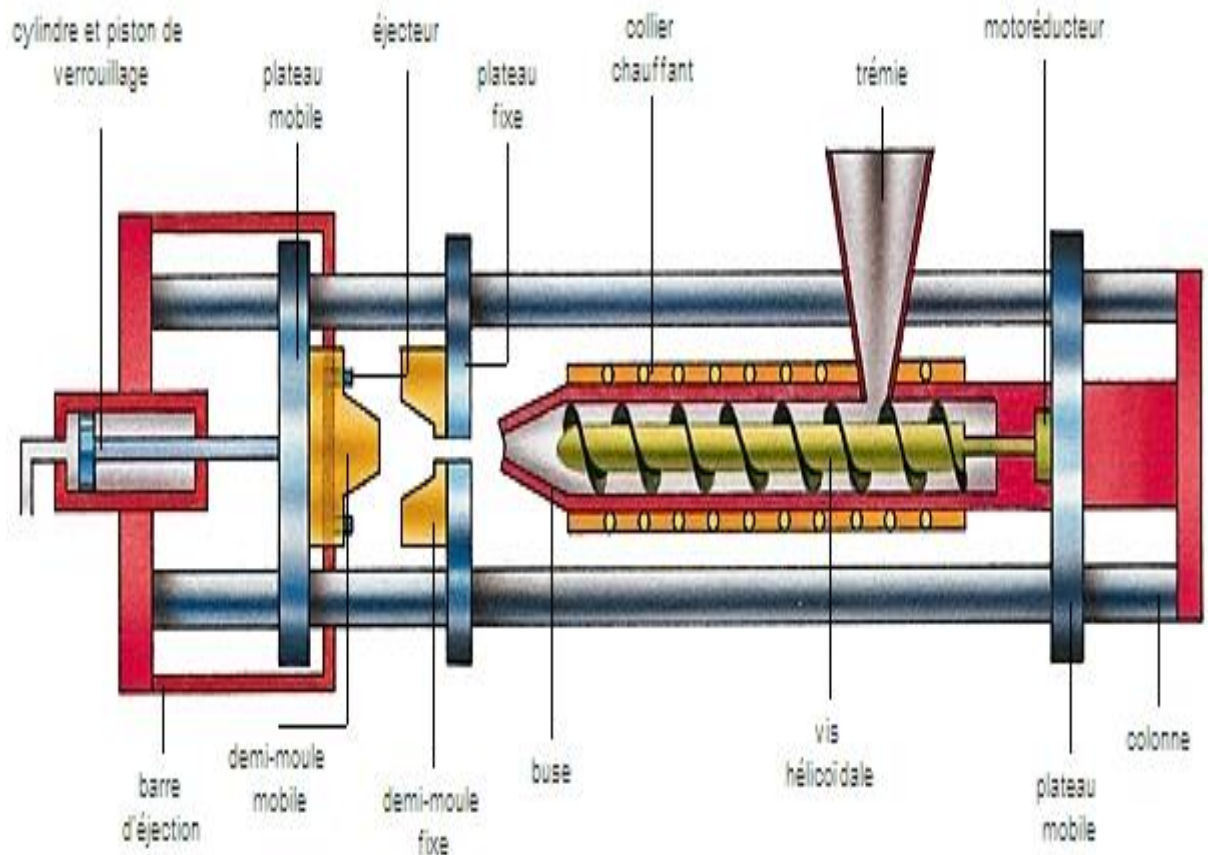


Figure I.12 : Schéma d'une presse à injection par moulage.

I.4.8.2 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.

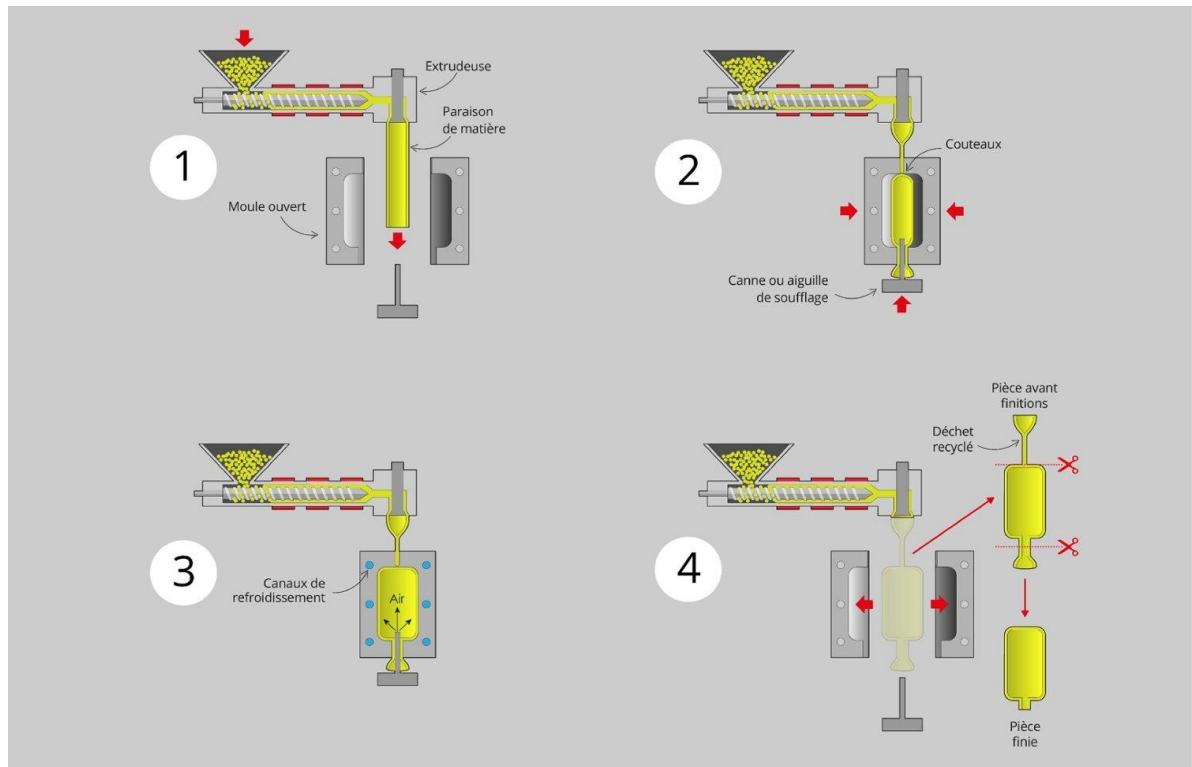


Figure I.13 : Schéma d'une injection soufflage.

I.4.8.3 I' extrusion

L'extrusion est une technique de transformation des matières thermoplastiques permettant d'obtenir des produits longs : profilés, films, tuyaux, joints d'étanchéité, câbles etc. Le matériau polymère qui sort d'une extrudeuse est appelé "extrudât".

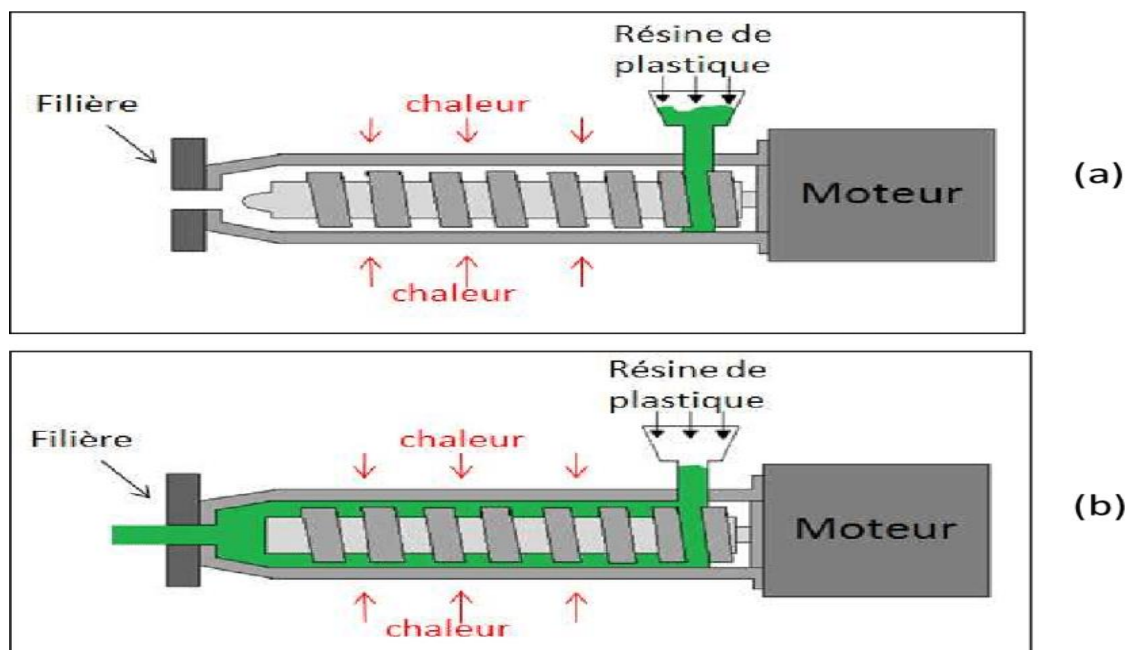


Figure I.14: I' extrusion

I.4.8.4 Thermoformage

C'est un procédé de seconde transformation (sous vide le plus souvent, ou sous pression) ; La matière arrive sous forme de plaques, feuilles, tubes ou profilés, puis est ramollie par chauffage avant d'être mise en forme par application sur un moule géométrique simple (à profiter de cette ductilité pour le mettre en forme avec un moule). Cette technique est utilisée pour produire toutes sortes d'objets aux formes creuses, comme les pots de yaourts ou le nez du TGV.

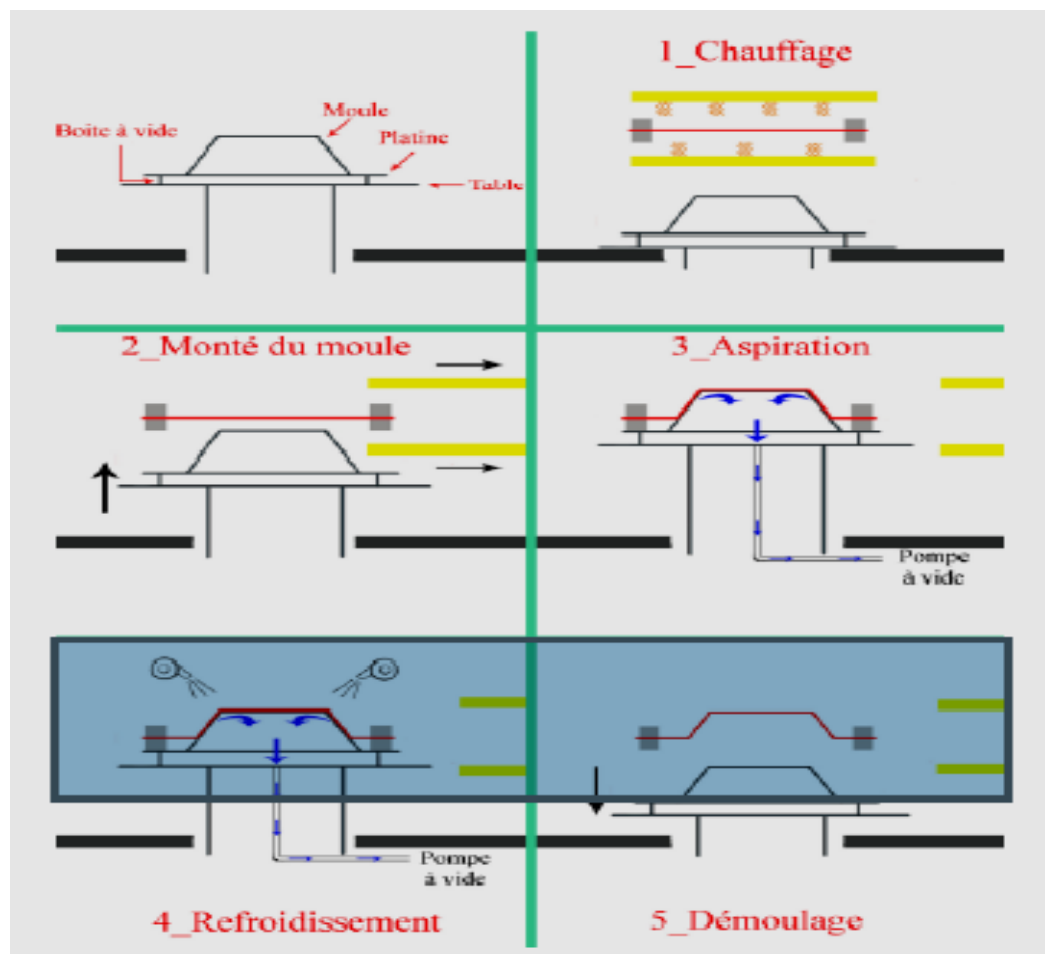


Figure I.15 : Thermoformage.

I.4.8.5 Le calandrage

Équivalent du laminage pour les matières plastiques, est une opération qui consiste à faire passer un matériau entre deux cylindres pour le lisser ou le lustrer (le rendre brillant), ou pour produire un film ou une feuille. Des matériaux de plus faible épaisseur (produits semi-finis, feuilles, plaques, films, crêpes) peuvent être obtenus par calandrage d'un système thermoplastique ou élastomère entre des cylindres éventuellement chauffants.

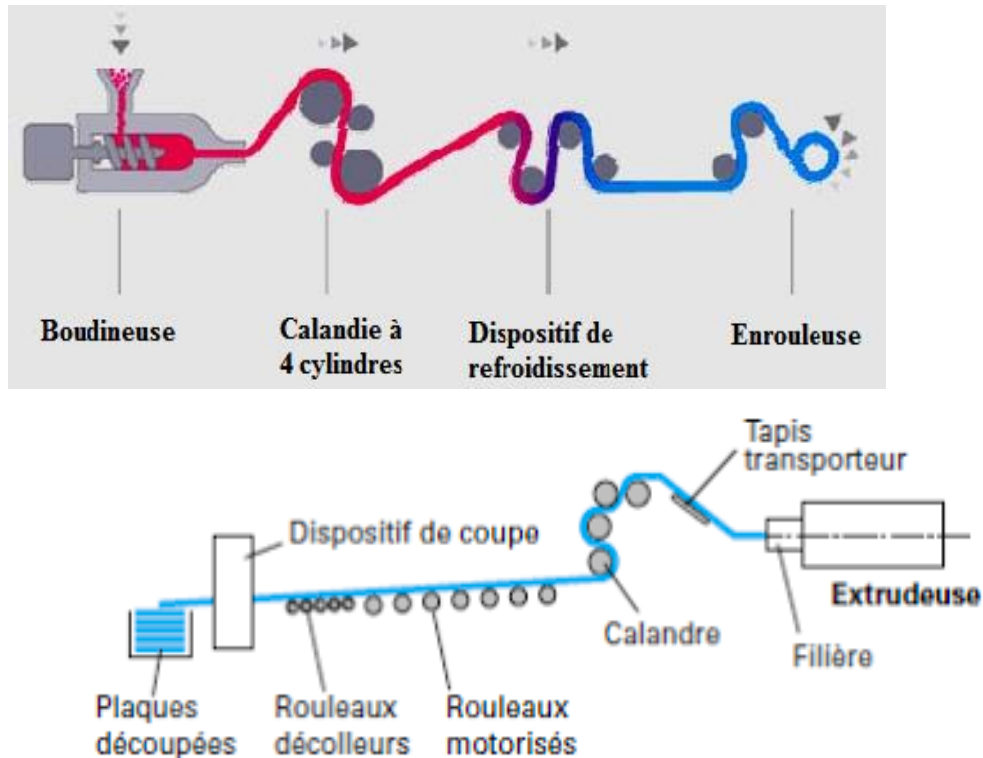


Figure I.16 : Le calandrage.

I.4.9 Principaux polymères

A- Le polypropylène PP

A-1 Présentation

Les polypropylènes PP sont des matériaux polymères thermoplastiques semi-cristallins obtenu par polymérisation du propylène.

Les polypropylènes sont obtenus par polymérisation du propylène (conduisant aux homopolymères) ou par copolymérisation du propylène avec de l'éthylène (conduisant aux copolymères), à l'aide de catalyseurs stéréospécifiques de type Ziegler-natta, à une pression modérée de 1 à 5 MPA et une température de 50 à 110 C.

Le polypropylène est formé de chaînes linéaires constituées des motifs propylène (CH₂=CH-CH₃) (le monomère) répétés par la polymérisation dont la formule générale (polymère) est représentée sur la figure II-1.

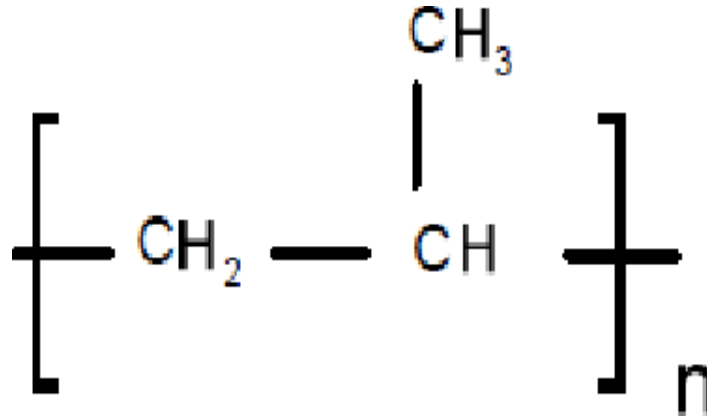


Figure I.17 : Unité de répétition du polypropylène [12]

A-2 Différents types des polypropylènes

Les catalyseurs et les procédés actuels permettent la fabrication de trois types de polypropylènes :

- Les homopolymères.
- Les copolymères.
- Les compounds.

A-3 Domaines d'application

Ce matériau sert à fabriquer des boîtes à aliments ; Le polypropylène est aussi utilisé dans la fabrication de fibres synthétiques (tapis, moquettes, cordes, ficelles) mais aussi pour les emballages alimentaires.

B- Polyéthylène PE

C'est en 1963 que l'on réussit pour la première fois à obtenir un polyéthylène solide par polymérisation directe de l'éthylène sous haute pression. La majeure partie du polyéthylène produit industriellement est aujourd'hui encore fabriquée d'après le même procédé. On découvrit plus tard de nouveaux procédés permettant la polymérisation sous basse pression au moyen de catalyseur d'un nouveau type.

En 2008, la quantité produite de plastiques synthétiques a été de 245 millions de tonnes.

Le polyéthylène à lui seul représente un quart de cette production en raison de son

faible coût de fabrication et de ses bonnes propriétés physiques et mécaniques. De plus ce polymère permet une mise en forme généralement aisée telle que l'extrusion ou l'injection. Il possède également d'excellentes propriétés d'isolation électrique et de résistance aux chocs et présente une grande inertie chimique et biologique (contact alimentaire).

Le polyéthylène ou polythène est un des polymères les plus simples et les moins chers.

C'est un plastique inerte, sous forme de granulés. Son nom vient du fait qu'il est le polymère obtenu par polymérisation des monomères d'éthylène gazeux. La combustion du PE ne présente pas des produits toxiques. [16]

- Par définition le polyéthylène est un hydrocarbure : ces molécules sont constituées par des chaînes d'atomes de carbone dont les valences libres sont saturées par des atomes d'hydrogènes Le procédé pression primitif fournit un polyéthylène à chaînes ramifiées.
- Le procédé basse pression fournissent des polyéthylènes à peine ramifiées, c'est – à dire à structure essentiellement linéaire.

Le tassement des molécules dépend du degré de ramification. Les chaînes ramifiées ne permettent pas d'obtenir la même capacité que les chaînes non ramifiées. Par conséquent, le polyéthylène ramifié est de densité faible ou moyenne et le polyéthylène linéaire est caractérisé par une densité élevée.

Polyéthylène est un nom générique utilisé afin de décrire les polyoléfines issues de la polymérisation de l'éthylène. Ce sont probablement les polymères les plus couramment utilisés, en effet ils sont employés pour la fabrication des sacs plastiques, des bouteilles d'emballage et de certains jouets. Il en existe de nombreux types mais ceux-ci sont généralement classés dans deux grandes familles qui se définissent en fonction de leur masse volumique :

Polyéthylènes à basse densité ou PE-BD : $0,92 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,94 \text{ g/cm}^3$.

Polyéthylènes à haute densité ou PE-HD : $0,95 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,97 \text{ g/cm}^3$. [17]

B-1 Polyéthylène à haute densité PEHD

B-1-1 Présentation

Le PEHD est un thermoplastique blanc, moins translucide et plus rigide que le PEBD. La molécule de PEHD est un long assemblage linéaire de 500 à 1000 molécules de l'éthylène pratiquement sans ramifications qui se cristallise pour donner un solide rigide.

Le polyéthylène haute densité (PEHD) est obtenu par la polymérisation cationique catalysée de l'éthylène. On utilise principalement les catalyseurs Ziegler-Natta et les catalyseurs à base de chrome (procédé de Philips) réduits et activés à haute température (400°C-800°C) [18].

Le PEHD, polyéthylène haute densité synthétisé sous faible pression par le procédé Ziegler (catalyse organométallique supportée base titane). Il se présente sous la forme d'une chaîne macromoléculaire linéaire régulière. Quelques irrégularités restent présentes (1%0 carbone) et se manifestent sous la forme de courtes ramifications. Sa masse volumique est la plus importante de tous les polyéthylènes et varie entre 0.955 et 0.970 g/cm³ polyéthylènes

haute densité ou PEHD : $0,95 \text{ g/cm}^3 < \delta < 0,97 \text{ g/cm}^3$

B-1-2 Application du PEHD

Bouteille de lait, bidon d'huile, flacons détergents solides et liquides, bidons produits sanitaires, bidons produits chimiques, réservoirs à essence, réservoirs casiers seaux, ménage bouteilles...

B-1-3 Avantages du PEHD

- Mise en œuvre aisée, injection, extrusion, films.
- Excellentes propriétés d'isolation électrique.
- Grande inertie chimique.
- Qualité alimentaire.
- Résistance aux chocs.
- Perte du caractère perméable des PE que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures.

B-1-4 Inconvénients du PEHD

- Sensible en présence d'oxygène.
- Sensible à la fissuration sous contrainte.
- Mauvaise tenue à la chaleur.
- Collage important. [19]

B-2 Polyéthylène à base densité PEBD

B-2-1 Présentation

Ce polymère thermoplastique de grande consommation est obtenu par polymérisation radicalaire de l'éthylène (éthane) en opérant sous haute pression à environ 200°C.

Le PEBD est produits sous haute pression (82_276MPa) et sous haute température (132_332°C) avec un initiateur de radical libre (tel que le peroxydes et l'oxygène) et contient quelques longues et courtes branches. Dans le PEBD serait une chaine complètement ramifiée de groupement (-CH₂-). Cette structure donnant ainsi une densité plus faible et une flexibilité plus grande à celle quand peut obtenir dans le cas de PEHD. [20]

B-2-2 Application

Emballage industriel Emballage alimentaire Emballage produits hygiéniques
Isolation câbles d'énergie et de télécommunications Gainage câbles téléphoniques Articles ménagers Bouchons/Couvercles Poignées Sacs cabas Transport de l'eau Emballage du lait Revêtement de pipe-line. [21]

B-2-3 Avantage du PEBD

- Solidité, résistances aux chocs et à l'abrasion, même à frios.
- Inerte chimique, et non toxique pour usage alimentaires.
- Résistance à la corrosion et à l'oxydation.
- Adaptabilité.
- Sécurité.

B-2-4 Inconvénient du PEBD

- Pas résistant au feu.
- Résistance à la température de l'eau limitée.
- Rapide propagation de fissures.
- Ne peut ni se coller ni se visser.
- Les extrémités ont tendance à se ferme.

B-3 Remarque

Le PEBD est plus ramifié que le PEHD, ce qui signifie que les chaînes ne s'assemblent pas bien entre elles. Les forces intermoléculaires de type force de Van der Waal sont donc plus faibles. Il en résulte une plus faible densité, une plus grande malléabilité et une biodégradabilité plus rapide. [22]

Dans le tableau suivant une comparaison entre le PEHD et le PEBD :

Dénomination des différentes propriétés	PEBD	PEHD
Physiques et chimiques		
Masse volumique	0.915-0.935	0.945-0.960
Taux de cristallinité	65-70%	65-80%
Masse molaire moyenne	10 000 g/mol	jusqu'à 8 million de g/mol
Indice de poly moléularité	faible	faible
Mécaniques		
Structure	branchée	linéaire
Caractéristiques principales	souplesse transparence soudabilité	Rigidité résistance mécanique résistance chimique
Contrainte au seuil (rupture)	10-13 MPa	24-30 MPa
Module de traction	200-300 MPa	800-1200 MPa
Module de flexion	60-400 MPa	1150-1500 MPa
Thermiques		
Température de fusion	110-120°C	128-135°C
Transition vitreuse	environ -110°C	environ -110°C
Plage de t° de résistance	de -70 à +60°C	de -70 à +90°C
Retrait au moulage	1.5/3.5%	1.3/3%
Conductivité thermique	faible	faible
Point de Fusion	125°C	135°C
Température de transition vitreuse	110°C	110°C
Absorption d'eau	Néant	Néant
Conductivité thermique	0,48 W/m*°C	0,48 W/m*°C

Tableau I. 2 : Comparaison entre les propriétés du PEHD et PEBD.

C. Le polyéthylène Téréphtalate PET

Le PET est un thermoplastique semi-cristallin transparent. Il est utilisé dans de nombreux secteurs dont : les bouteilles d'eau, les emballages agroalimentaires, la cosmétique...

C-1 Points forts

- Résistance à la déchirure.
- Résistance chimique.
- Alimentaire.
- Transparence.
- Propriétés mécaniques.

C-2 Points faibles

- Faible tenue température.
- Soudage haut fréquence impossible.

C- Polystyrène cristal PS

Le PS est un thermoplastique transparent avec une structure amorphe. Il est particulièrement utilisé pour la vaisselle jetable, les éléments décoratifs, le boitage économique...

D-1 Points forts

- Bonne rigidité mais cassant.
- Bel aspect brillant.
- Surface dure de bel aspect.
- Coût réduit.

D-2 Points faibles

- Mauvaise tenue température.
- Cassant.
- Très mauvaise résistance chimique.
- Electrostatique.

D- Le polyméthacrylate de Méthyle PMMA

Le PMMA est un thermoplastique amorphe. Couramment appelé Plexiglas, il est apprécié pour sa très bonne transparence. Ses utilisations sont principalement dans l'optique, l'automobile, la menuiserie, le médical....

E-1 Points forts

- Bonne tenue aux UV.
- Brillance et dureté remarquable.
- Bonnes caractéristiques.
- Très bonne transparence.

E-2 Points faibles

- Fragilité.
- Rayable et cassant.
- Tenue à la chaleur limitée.

E- Le polycarbonate PC

Le PC est un thermoplastique transparent de structure amorphe. Ce plastique est notamment utilisé dans l'électroménager, l'automobile, les boîtiers pour l'électronique.

F-1 Points forts

- Bonne résistance aux chocs.
- Bon isolant électrique.
- Plastique alimentaire.
- Bonne tenue à la température.
- Transparent.

F-2 Points faibles

- Sensible à la fissuration.
- Mauvaise résistance aux produits chimiques.

Conclusion

Les polymères représentent une branche de la chimie à part entière car avec des molécules dont la chimie est proche (les dérivés vinyliques avec la double liaison C=C), on obtient des polymères avec des propriétés physico-chimiques très différentes.

Donc dans ce chapitre, nous avons fait une synthèse bibliographique associée aux généralités sur les polymères. Ainsi, les polymères sont classés comme des matériaux complexes en comparaison aux matériaux issus de petites molécules. Est aussi nous avons passé en revue toutes les techniques de transformation des polymères. Ainsi, nous avons décrit succinctement l'extrusion, l'injection, le thermoformage, calandrage.

CHAPITRE II

MELANGE DES POLYMERES

Introduction :

L'objectif de cette partie est de faire un résumé général des connaissances concernant les mélanges de polymères. Pour cela, les problèmes de miscibilité sont d'abord évoqués par l'étude de la thermodynamique des mélanges. Ensuite, une partie développant les mélanges incompatibles et leurs voies de comptabilisation est présentée. Enfin, une troisième partie est consacrée à mettre en évidence l'importance de la morphologie et à souligner les facteurs régissant l'établissement de celle-ci lors de l'élaboration du mélange.

Les mélanges de polymères constituent actuellement un point fort de l'innovation et du développement dans le domaine des matériaux plastiques. En effet, les polymères conventionnels ne suffisent souvent pas à répondre aux exigences des utilisateurs. Pour répondre aux besoins de matériaux à propriétés multiples ou plurifonctionnels, les chercheurs ont développé toute une gamme de mélanges de polymères.

La réalisation de mélanges de polymères apparaît depuis quelques années comme un moyen d'accéder à des matériaux offrant des propriétés souvent inaccessibles par la synthèse directe d'homopolymères ou de copolymères. Depuis le début des années 1980, le nombre de mélanges de polymères commercialisés n'a cessé de croître alors que pendant la même période, très peu de nouveaux polymères de base sont apparus. Cette croissance des mélanges repose essentiellement sur des raisons économiques, la structure industrielle requise pour leur production étant plus légère que celle requise pour la production d'une nouvelle molécule. Dans son principe même, la mise au point de mélanges permet souvent de mieux approcher le rapport performance/coût nécessaire aux applications.

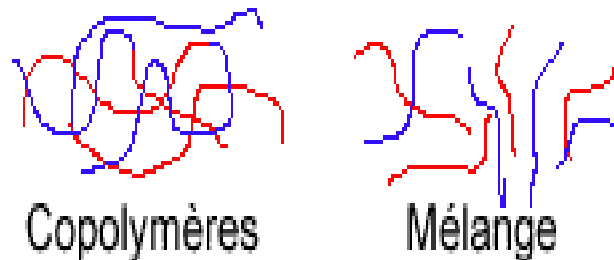
Donc mélanger des polymères de nature chimique différente avec, pour perspective, l'élaboration de matériaux polymères originaux est une démarche a priori très séduisante. La science des matériaux offre, en effet, maints exemples d'alliages en particulier de métaux dont les propriétés sont bien supérieures à celles des composés de départ. De plus, élaborer un matériau original à partir d'un mélange de polymères semble, au premier abord, moins coûteux et moins aléatoire que synthétiser un polymère inconnu à partir d'un nouveau monomère.

II. Mélange de polymère :

II.1 Définition

On appelle un mélange de polymère tout mélange d'au moins deux polymères ou copolymères. Ces polymères peuvent être miscibles ou non miscibles. Ce sont des mélanges de polymères de natures chimiques différentes. Ils obéissent principalement à des systèmes multiphasiques dont la structure dépend de la composition et des conditions de transformation. Ils peuvent être classifiés suivant leur miscibilité et la méthode de préparation.

Le mélange polymère est physique, au contraire des copolymères dont la liaison est chimique :



Le mélange est moins cher, mais n'est possible que si la chimie des deux polymères est relativement proche, sinon le matériau délamine. Les deux polymères doivent donc être pseudo compatibles (deux polyamides ou PE-PPRO par exemple). [23]

II.2 Classification

Les mélanges de polymères peuvent être divisés en trois catégories :

- Mélanges non miscibles de polymères (mélanges hétérogènes de polymères) : c'est la catégorie la plus fréquente. Un mélange constitué de x polymères à x températures de transition vitreuse ;
- Mélanges miscibles de polymères (mélanges homogènes de polymères) : un mélange de polymères ayant une structure monophasée. Dans ce cas, une seule température de transition vitreuse est observée quel que soit le nombre de polymères composant le mélange ;

N.B : Un mélange à miscibilité métastable de polymères c'est un mélange de polymères qui présente une miscibilité métastable. [24]

II.3 Type de mélange :

On rencontre sur le marché essentiellement deux types de mélanges :

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). [24]

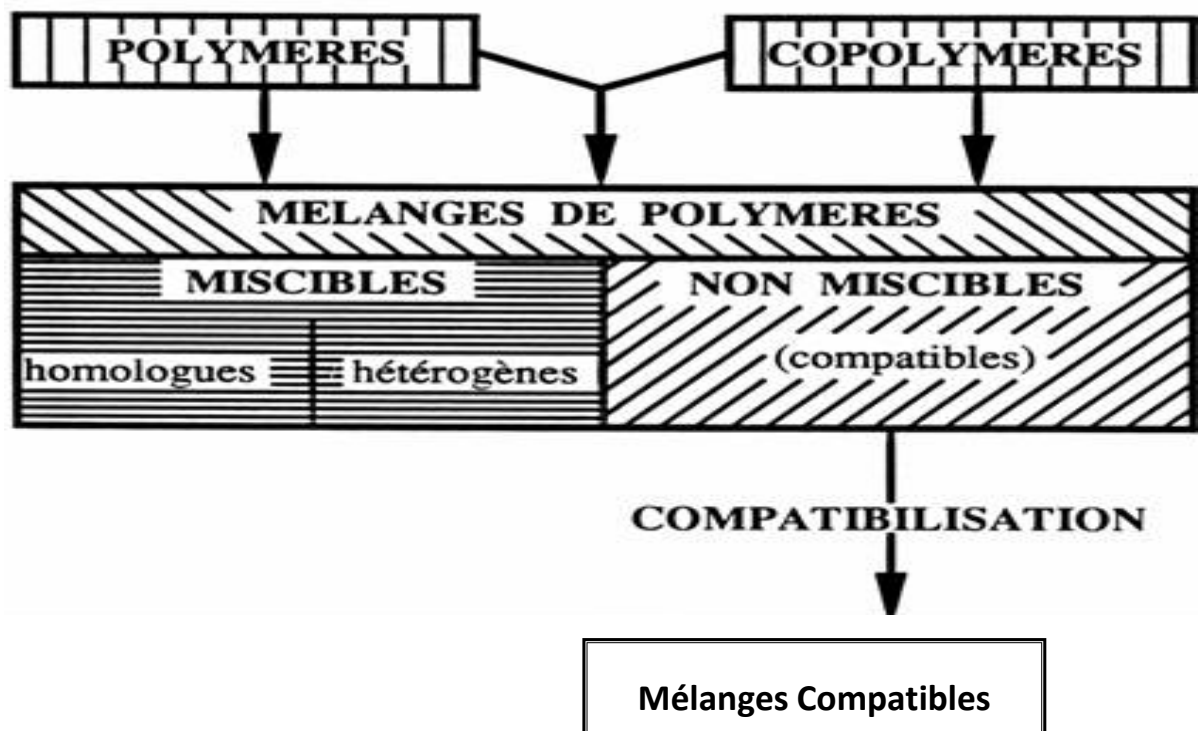


Figure II.1 : Interdépendance dans la nomenclature des mélanges polymères.

II.3.2 Les mélanges des polymères immiscibles

Les propriétés des mélanges de polymères du produit fini sont des combinaisons plus ou moins favorables des propriétés des polymères constitutifs. Ces mélanges sont obtenus par mélange à l'état fondu de deux polymères et souvent d'un troisième composant jouant le rôle de compatibilisant nécessaire pour le développement d'une morphologie contrôlée permanente. On peut rencontrer des morphologies dispersées où l'un des deux constituants, le plus souvent le composant minoritaire, forme des petites gouttelettes noyées dans une phase continue de l'autre constituant ou des morphologies Co-continues où les deux phases apparaissent continues et interpénétrées. Il existe également quelques mélanges de polymères miscibles. [24]

II.3.3 Mélange partiellement miscible

Un mélange dit partiellement miscible s'il sépare en deux phases, dont chacune est enrichie en l'un des deux constituants.

II.4 Les polymères chargés

Ils sont obtenus par dispersion lors de la phase de mélangeage d'agglomérats de particules solides (fibres, noirs de carbone, silices, argiles...) dans une matrice de polymère ou de mélange de polymères. Ces charges sont utilisées principalement pour leurs propriétés renforçant, conductrices ou colorantes, mais elles peuvent également être utilisées dans un but économique pour réduire le coût d'un polymère. Selon les propriétés attendues du produit fini, on cherchera à avoir différents états de dispersion des charges (taille plus ou moins grande des agglomérats, répartition homogène des charges dans la matrice polymère ou encore formation de réseaux localisés dans un des constituants ou à l'interface). [24]

II.5 Mélanges des polymères et compatibilité

Dans la plupart des cas, les polymères ne sont pas miscibles, par conséquent, leurs mélanges donnent souvent des matériaux peu résistants et cassants (fragiles).

Les faits expérimentaux infirment malheureusement cette vision simpliste car, dans la majorité des cas, la règle qui prévaut dans le domaine des polymères est celle de l'immiscibilité des entités macromoléculaires de nature chimique différente. L'incompatibilité des polymères entre eux provoque leur démixtion et se trouve être la cause principale des propriétés médiocres qui caractérisent la plupart des mélanges de polymères. Tout au plus, peut-on attendre des mélanges incompatibles qui possèdent des propriétés intermédiaires à celles des constituants... [25].

-La miscibilité des composants du mélange peut être améliorée par :

1. L'addition d'un « agent comptabilisant »,
2. Le mélange des composants à travers un procédé transformation approprié,
3. La modification chimique des composants du mélange. A l'échelle macroscopique, la compatibilité du mélange est synonyme de son homogénéité.

II.6 Compatibilisation des mélanges des polymères

II.6.1 définition

C'est un procédé physique ou chimique, modifiant les propriétés inter faciales des mélanges de polymères non miscibles, et la compatibilisation d'un mélange de polymères immiscibles est de loin la méthode la plus appropriée pour la conversion d'un système hétérophasique en un alliage hautement performant, caractérisé par des propriétés stables et reproductibles. Aussi, puisque les performances d'un matériau dépendent non seulement de ses constituants et de leurs concentrations mais, aussi de la morphologie.

Différents auteurs ont fait le point à un instant donné sur les méthodes utilisées pour la Compatibilisation des mélanges de polymères. [25]

II.6.2 Objectifs de la Compatibilisation

Les principales raisons de la Compatibilisation sont la génération et la stabilisation d'une morphologie optimale, pour maximiser les performances du produit. La compatibilité doit permettre :

- L'optimisation de la tension inter faciale.
- La stabilisation de la morphologie contre les fortes contraintes lors de la transformation.
- L'amélioration de l'adhésion entre les phases à l'état solide.

II.6.3 Rôle du compatibilisant

Un compatibilisant efficace mène à une réduction de la taille des particules de la phase dispersée et à une dispersion plus fine d'une phase dans l'autre. D'autre part, un compatibilisant augmente l'adhésion inter faciale en couplant les phases ensemble et stabilise la phase dispersée afin d'éviter la coalescence. En résumé les aspects recherchés par l'utilisation du compatibilisant sont :

- Diminution de la tension inter faciale pour faciliter la dispersion, et pour assurer une fine dispersion ;
- Stabilisation de la morphologie afin d'éviter son évolution au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre ;
- Amélioration de l'adhésion inter faciale entre phases pour favoriser le transfert de contraintes entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques.

II.7 L'intérêt de mélange des polymères :

En plus de l'intérêt purement scientifique et du challenge que représente la miscibilité des polymères, il y a d'autres raisons, notamment :

- 1) **Des raisons technologiques** : recherchent de « nouveaux matériaux » et de nouvelles propriétés,
- 2) **Des besoins industriels** : « polymères modifiés » pour des applications spécifiques nouvelles,
- 3) **Raisons économiques** : recherche de matériaux moins coûteux, obtention de « nouveaux » matériaux à partir de polymères déjà préparés et disponibles,

Des considérations environnementales : diminuer la pollution par le recyclage et la réutilisation des matériaux plastiques en général....

II.8 Méthodes de préparation des mélanges polymériques

Un mélange polymérique peut être effectué soit en solution, soit à l'état fondu.

II.8.1 Mélange en solution

La préparation des mélanges polymériques en solution est réalisée à partir des solutions des deux polymères dans un même solvant. Le mélange peut être récupéré à partir de la solution, par précipitation ou par évaporation du solvant. Cette méthode est fréquemment utilisée dans des études académiques à l'échelle de laboratoire et moins appropriée à l'échelle industrielle vu le coût élevé et la non disponibilité des solvants et, en particulier, la difficulté d'enlèvement d'immense quantité des solvants organiques parfois toxiques. [26]

II.8.2 Mélange à l'état fondu

Les procédés les plus couramment utilisés pour le mélange de polymères sont, sans aucun doute, l'extrusion et le malaxage comme montre les figures. Cette technique est la plus utilisée dans la transformation des polymères dans l'industrie et qui présente un intérêt pratique. La dégradation thermomécanique des polymères est la principale limitation de cette technique. [27]

A. Extrudeuse

Est formée d'une trémie qui permet l'introduction des polymères sous forme de granulés, d'un fourreau à l'intérieur duquel se trouve une vis sans fin qui permet de mettre en forme le polymère.

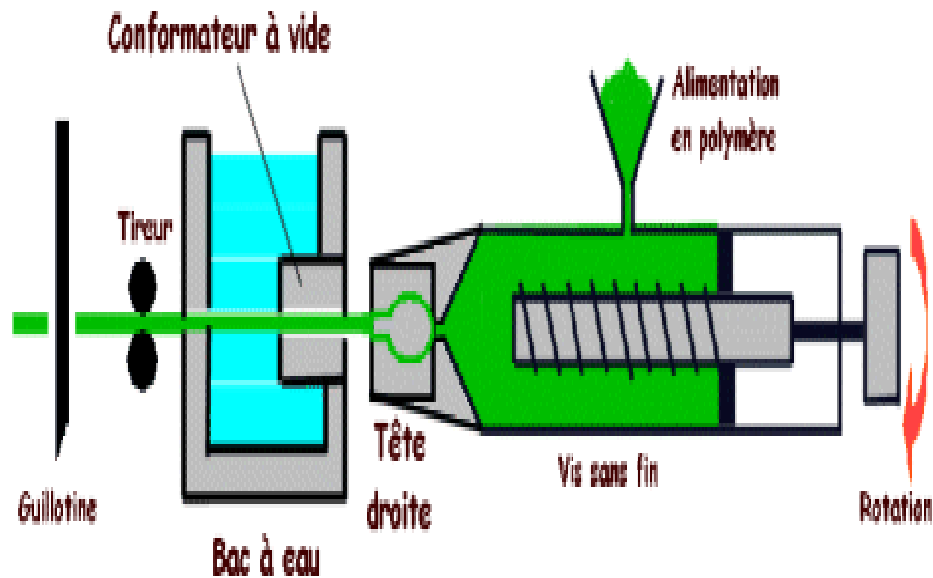
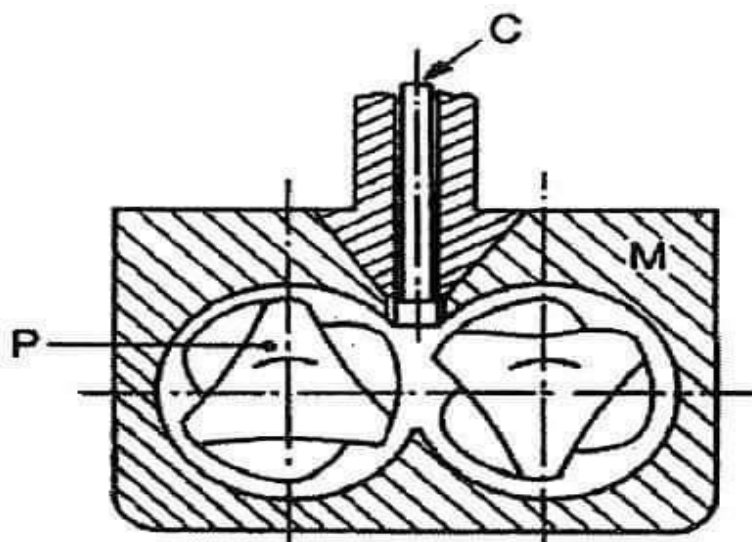


Figure II.2 : schéma d'une extrudeuse. [28]

B. Malaxeur

Il existe aussi de nombreux types de malaxeur, des malaxeurs verticaux ou horizontaux, du plus simple, formé d'une chambre dans laquelle tournent deux rotors en forme d'hélices figureII-2, au plus compliqué avec plusieurs chambres dans lesquelles tournent des hélices aux profils variés. Le volume total des chambres peut varier de 0.5 L à 1600 L.



C cheminée d'introduction du polymère en poudre
M malaxeur à température régulée
P pales tournant à vitesse constante

Figure II.3: schéma d'un malaxeur. [29]

Tous ces malaxeurs possèdent des systèmes chauffants permettant de fondre les polymères, ils sont en général situés sur la paroi arrière, la plaque frontale et la chambre du malaxeur.

II.9 Thermodynamique de mélange des polymères

La principale difficulté rencontrée dans la préparation des mélanges de polymères aux propriétés intéressantes, est la non miscibilité quasi-générale des polymères de structure chimique différente. Il est donc essentiel de cerner le phénomène de démixtion. D'un point de vue fondamental, les théories les mieux établies concernent les mélanges composés de deux polymères. Le but poursuivi est d'établir leurs diagrammes de phases.

La miscibilité de deux composants est une notion thermodynamique. Elle est donc gouvernée par l'énergie libre de mélange de Gibbs, ΔG_m qui est définie comme :

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

Où ΔH_m est la variation d'enthalpie de mélange et ΔS_m est la variation d'entropie de mélange et T la température absolue.

La Figure II.4, montre trois dépendances possibles, pour lesquelles l'énergie libre de mélange peut varier avec la composition du mélange binaire, exprimée en fraction volumique Φ d'un des constituants.

Dans le cas (A), l'énergie libre de mélange est toujours positive et les deux composants ne sont jamais miscibles, quelles que soient les proportions.

Dans le cas (B), c'est l'inverse qui se produit et les composants sont complètement miscibles en toute proportion.

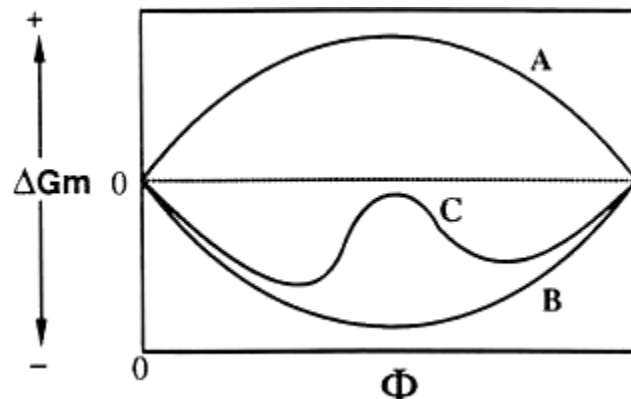


Figure II.4: Variation de l'énergie libre en fonction de la composition [30]

Néanmoins, une énergie libre de mélange négative est une condition nécessaire, mais insuffisante, pour qu'un mélange homogène ne démise pas, comme l'illustre le cas (C). Dans cette configuration, le mélange peut développer des niveaux d'énergies faibles en se séparant en deux phases ; ceci résulte de la miscibilité partielle pour certaines valeurs de la composition. Le critère complet pour avoir une miscibilité totale devient :

$$\Delta G < 0 \text{ et } \left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi^2} \right]_{T,P} > 0$$

(Équation II.2)

L'expression (II.2) doit être vérifiée sur toute la gamme de composition. La deuxième inégalité permet de s'assurer de l'absence de point d'inflexion sur la courbe.

L'une des théories qui permet d'interpréter le comportement thermodynamique des mélanges binaires de polymères est celle de Flory-Huggins. Cette théorie admet un certain nombre d'hypothèses simplificatrices :

- ◆ Chaînes idéales et iso moléculaires.
- ◆ Système incompressible.
- ◆ Fluctuations spatiales de concentration négligées.
- ◆ L'interaction effective entre espèces chimiques différentes est constante.

Le modèle de réseau de Flory-Huggins appliqué au mélange, dans le cas le plus général donne pour l'énergie libre :

$$\Delta G_m = R T \left(\frac{\Phi_A}{V_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{V_B} \ln \Phi_B \right) + \Lambda \Phi_A \Phi_B$$

(Équation II.3)

Où Φ_i sont les fractions volumiques des composants, et V_i leur volume molaire (représentatifs du degré de polymérisation) ; Λ est le paramètre d'interaction effective entre séquences.

Si les polymères ont des masses molaires élevées, ce qui est le cas des polymères entrant dans la composition des mélanges, les deux termes du premier membre de l'équation (II.3) deviennent négligeables. Ceci revient à négliger les variations de l'entropie de mélange, car du fait de la taille des chaînes, le nombre de complexions est faible et une valeur positive, même faible de la chaleur de mélange, provoque la démixtion :

$$\Delta S_m = - R \left(\frac{\Phi_A}{V_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{V_B} \ln \Phi_B \right) \text{ (Equation II.4)}$$

La condition de miscibilité sous sa forme simplifiée se réduit à : $\Lambda < 0$ (interactions attractives). Donc de faibles variations dans la structure chimique des polymères peuvent avoir de grandes conséquences sur la stabilité du système.

Si les interactions sont du type London- Van Der Waals, Λ peut alors être évalué par les paramètres de solubilité :

$$\Lambda = \chi_{A,B} = (\delta_A - \delta_B)^2 \text{ (Equation II.5)}$$

Dans des conditions de température et de pression fixées, dans le cas où $\Delta H \geq 0$, plus les paramètres de solubilité δ sont proches, plus la miscibilité est probable.

En conclusion, la faible entropie de mélange des grandes molécules est à l'origine de la non miscibilité des polymères ; les interactions répulsives conduisant à une chaleur de mélange endothermique responsable de la démixtion. En revanche, des paramètres tels que des masses molaires faibles (entropie plus grande) et des interactions Van Der Waals de faible intensité (chaleur de mélange faiblement positive) favorisent la miscibilité entre polymères.

II.10 Diagrammes des phases :

Pour certains couples de polymères, le mélange est thermodynamiquement stable à haute température et cela, quelles que soient leurs concentrations relatives Φ_i (Figure II.5).

A ces températures, le milieu est homogène à l'échelle des interactions moléculaires. Lorsque, pour une composition donnée, on abaisse la température en deçà d'une certaine valeur, le milieu se sépare en deux phases. Le point représentatif de cette température, décrit en fonction de la composition, une courbe appelée bi nodale ou de coexistence. Il existe deux mécanismes de séparation :

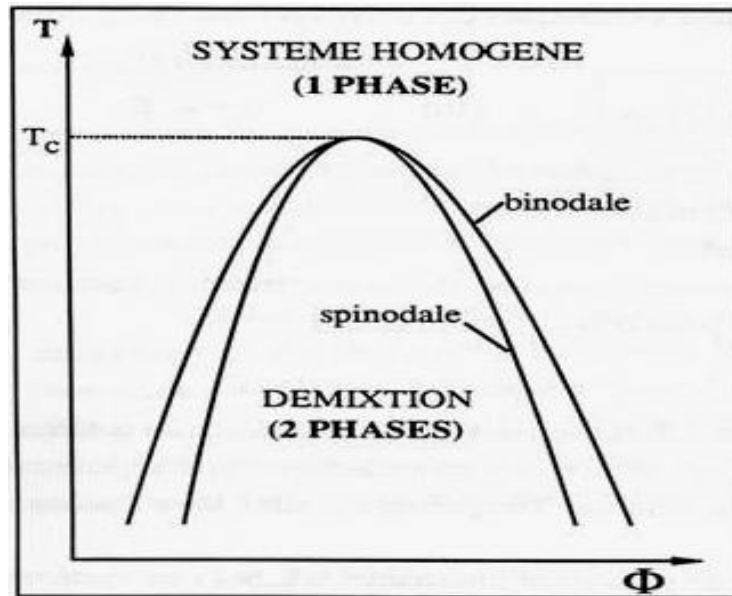


Figure II.5 : Diagramme de phase (température-composition) pour un mélange de deux polymères (i) et (j).

a) Au voisinage du bi nodal, dans une zone comprise entre le bi nodal et une courbe dite spinodale, il apparaît par nucléation et croissance, une phase finement dispersée dans une phase continue. Cette structure est métastable.

b) Au contraire, pour les points représentatifs situés en dessous de la spinodale, il y a séparation spontanée de phases ; on parle de décomposition spinodale.

Bi nodale et spinodale sont tangentes. Pour une température critique (T_c), au sens thermodynamique du terme. La démixtion peut avoir lieu si les potentiels chimiques des deux composants sont égaux dans les deux phases et l'approche thermodynamique de la miscibilité des systèmes binaires conduit aux conditions de miscibilité suivantes :

$$\Delta\mu_A = \Delta\mu'_A \quad \text{et} \quad \Delta\mu_B = \Delta\mu'_B \quad (\text{Équation II.6})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi^2} \right)_{P,T} = 0 \quad (\text{Équation II.7})$$

$$\left(\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \Phi^3} \right)_{P,T} = 0 \quad (\text{Équation II.8})$$

Dans lesquelles μ_i et μ'_i sont les potentiels chimiques des polymères (i) dans les phases en équilibre :

$$\mu_i (T, P) = \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_i} \right)_{T, P} \quad (i = A, B) \quad (\text{Équation II.9})$$

n_i est le nombre de moles du composant i .

Φ les fractions volumiques des polymères .

G l'énergie libre de GIBBS .

Les solutions des équations (II.7) déterminent alors la courbe de coexistence, l'équation (II.8) définit alors la spinodale et l'équation (II.9) le point critique.

Remarques :

Le cas décrit dans la Figure 2.3, correspond à celui où le bi nodal présente un maximum; le comportement du mélange est du type à température critique supérieure de démixtion (U.C.S.T : Upper Critical Solution Température). Mais bien d'autres cas peuvent se présenter (Figure 2.4) :

- Systèmes à température critique de démixtion inférieure (L.C.S.T) ou systèmes à [(L.C.S. T) et (U.C.S.T)].
- Systèmes pour lesquels les bi nodaux se coupent.
- Systèmes pour lesquels la binodale est une ligne fermée.

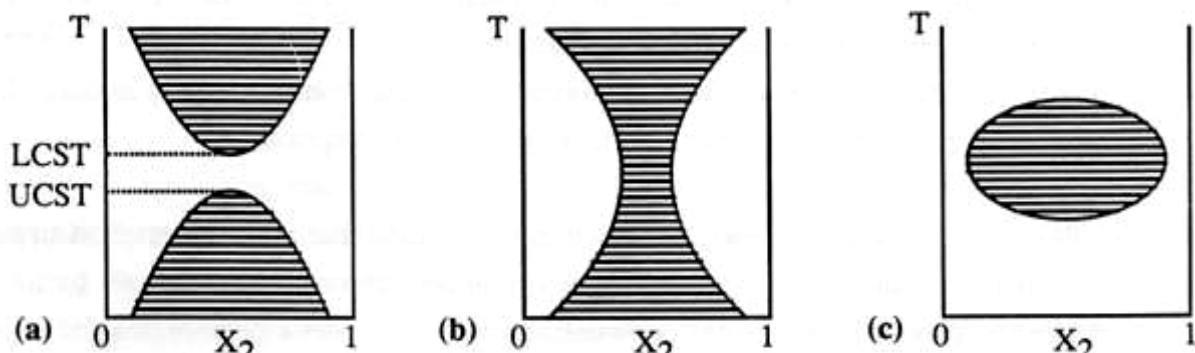


Figure II.6 : Diagrammes de phases schématiques pour les mélanges binaires de polymères.

Conclusions

Les Mélanges des Polymères différents sont de plus en plus utilisés pour créer de nouveaux matériaux. Nous avons discuté des diverses techniques utilisées pour modifier et optimiser la morphologie des mélanges hétérogènes.

CHAPITRE III

VIEILLISSEMENT

DES

POLYMERES

Introduction

Le vieillissement est un phénomène qui conduit à l'altération lente et irréversible des propriétés physico-chimiques d'un matériau. Il peut être dû à l'instabilité propre du matériau et/ou aux effets nocifs de l'environnement dans lequel il se trouve . Tout matériau vieillit avec le temps, plus ou moins rapidement selon sa structure, les conditions d'utilisation et l'environnement extérieur. Les industriels ont tout intérêt à prendre en compte ces phénomènes de vieillissement dans l'évaluation de la durée de vie de leurs produits. La fin de vie est atteinte lorsque, après altération des propriétés du matériau, celui-ci ne peut plus assurer la fonction requise pour laquelle il a été créé. Cependant, afin de modéliser l'effet combiné de plusieurs facteurs d'environnement généralement synergétiques, cette évaluation se base très souvent sur des résultats empiriques.

L'étude du vieillissement des matériaux et la compréhension des différents mécanismes liés font l'objet de très nombreuses recherches scientifiques. Le matériau subissant au cours de son exploitation des contraintes de natures différentes, une approche multidisciplinaire est souhaitable pour appréhender les vieillissements thermique, électrique et mécanique qui opèrent simultanément.

La plupart du temps, les scientifiques classent le vieillissement des polymères en deux catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Nous allons décrire plus en détail ces deux phénomènes qui sont susceptibles d'avoir lieu dans notre matériau d'étude. [31]

III. Vieillessement d'un polymère

Nous le verrons ultérieurement, plusieurs facteurs peuvent provoquer la dégradation d'un polymère. Toutefois, peu importe le déclencheur de cette dégradation, le premier phénomène mis en jeu est la rupture de liaison. Pour qu'il y ait rupture, il faut un apport d'énergie. Cette énergie peut être d'origine variée : thermique, mécanique, lumineuse, chimique... etc.

III.1. Dégradation d'un polymère

La dépolymérisation d'un polymère débute par une phase d'amorçage. La scission primaire est habituellement d'origine photochimique ou thermique.

Elle peut se produire à une extrémité comme à un endroit quelconque de la chaîne. La scission initiale se produit au niveau d'une zone d'affaiblissement du polymère, comme par exemple l'existence de liaisons faibles aux extrémités.

La dépolymérisation se poursuit par l'étape dite de dépropagation. On caractérise l'importance de cette étape par la longueur cinétique de chaîne en dépropagation. Ce facteur renseigne sur le nombre de monomères produits par la chaîne en cours de dépolymérisation.

Enfin, l'étape de dépolymérisation s'achève par la terminaison. [31]

III.2. Dégradation thermique

Pour caractériser la dégradation thermique d'un polymère, on peut définir la notion de température de demi-vie ($T_{1/2}$). Il s'agit de la température pour laquelle la moitié d'un échantillon de polymère est dégradée après une durée de chauffe de 30 minutes. On la calcule grâce à la formule empirique proposée en Équation 1 [Mercier and Maréchal, 1993].

III.3. Vieillessement physique et chimique

Le vieillessement d'un matériau correspond à la modification lente et irréversible de sa structure chimique.

Le vieillessement intervient sous la pression de différents évènements :

- de par la nature même du polymère, lui conférant une certaine instabilité intrinsèque
- sous l'influence de facteurs de l'environnement avec lequel il interagit : humidité, température, rayonnements UV...
- sous l'effet des sollicitations extérieures appliquées au matériau : compression, flexion, étirement, etc.

Équation 1 : Calcul de la température de demi-vie d'un polymère

$$T_{1/2} = 1,6 E + 140$$

Où E correspond à la valeur de l'énergie de rupture de la liaison chimique impliquée dans la scission primaire. E exprimé en kJ.mol⁻¹.

Il existe deux principaux types de vieillissement selon l'importance des remaniements et modifications subies par le polymère : le vieillissement chimique et le vieillissement physique.

III.3.1 Le vieillissement chimique

Implique une modification profonde de la structure avec notamment, des remaniements au niveau des groupements fonctionnels.

III.3.2 Le vieillissement physique

Appelé aussi relaxation structurale, consiste en un réarrangement spatial des molécules sans atteinte à la structure chimique. C'est un phénomène naturel qui affecte significativement les propriétés physiques de la phase amorphe dans des polymères vitreux ou partiellement vitreux. Les effets du vieillissement physique débutent aux alentours de la température de transition vitreuse (T_g) et on considère généralement que ces phénomènes sont thermoréversibles.

On peut observer des phénomènes de cristallisation. Cela a pour conséquence une diminution du volume libre de par la croissance de la partie cristalline et donc une diminution de la mobilité des chaînes de polymères les unes par rapport aux autres. Cette baisse de la mobilité entraîne ainsi une diminution des propriétés mécaniques du matériau (Acioli-Moura and Sun, 2008).

Du fait de l'expansion de la partie cristalline, il se crée au sein du matériau des tensions qui participent à des phénomènes de ruptures intra et inter-chaînes.

La plupart des études chimiques sur la dégradation thermique sont en accord avec les réactions de dégradation purement thermiques causées par la température seule (dans le vide ou dans un gaz inerte), les réactions thermo-oxydatives en présence d'oxygène atmosphérique ou d'ozone, ou les réactions hydrolytiques causées par la présence d'eau.

Trois domaines de température peuvent au moins être distingués clairement [Le Huy-92] :

A très haute température typiquement supérieure à la T_g (température de transition vitreuse), il est généralement reconnu que la thermolyse joue un rôle prédominant dans le procédé de dégradation et le taux dépend initialement des énergies de dissociation des liaisons les plus faibles.

A faible température, inférieure à T_g , les processus chimiques sont généralement trop longs et le vieillissement physique est la cause initiale des changements au niveau des propriétés des matériaux.

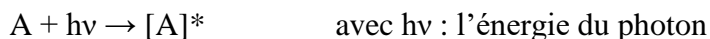
Dans la gamme de température intermédiaire, l'oxydation par l'oxygène de l'atmosphère joue généralement le rôle clé. L'oxydation conduit à une perte de masse et à la variation de différentes propriétés mécaniques, électriques, chimiques, etc. Pour la plupart des thermodurcissables, le phénomène de post-réticulation peut dominer dans un premier temps le vieillissement. Il est assez difficile de faire une synthèse sur les mécanismes de dégradation thermo-oxydatifs rapportés, puisque la formulation des résines peut changer d'un auteur à un autre et les irrégularités structurales peuvent entrer en jeu. [32]

III.3.3 Le vieillissement thermo-chimique

Qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse : décomposition chimique par la chaleur) ou dans l'air (thermo-oxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse (décomposition chimique par l'action de la chaleur).

III.3.4 Le vieillissement photochimique

C'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante A à l'état excité $[A]^*$, c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental.



La grande majorité des polymères n'absorbent pas dans l'UV c'est-à-dire à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Le vieillissement photochimique est alors lié à la réactivité de défauts de structure et d'impuretés absorbantes qui induisent celle du polymère. [32]

III.3.5 Le vieillissement hydrolytique

S'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une dégradation, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlée par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau.

III.3.6 Le vieillissement radiochimique

Par des radiations ionisantes de forte énergie (X , α , β , γ , neutrons).

D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister. On peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant à des coupures de chaînes (mécano chimique), etc.

Les processus communs à tous les types de vieillissement chimique, sont les suivants :

III.4 Les coupures statistiques des chaînes

Le processus de la coupure dépend de l'énergie de dissociation des liaisons chimiques dans la structure qui correspondent à la création de deux chaînes polymères à partir d'une seule (Figure III.1). [33]

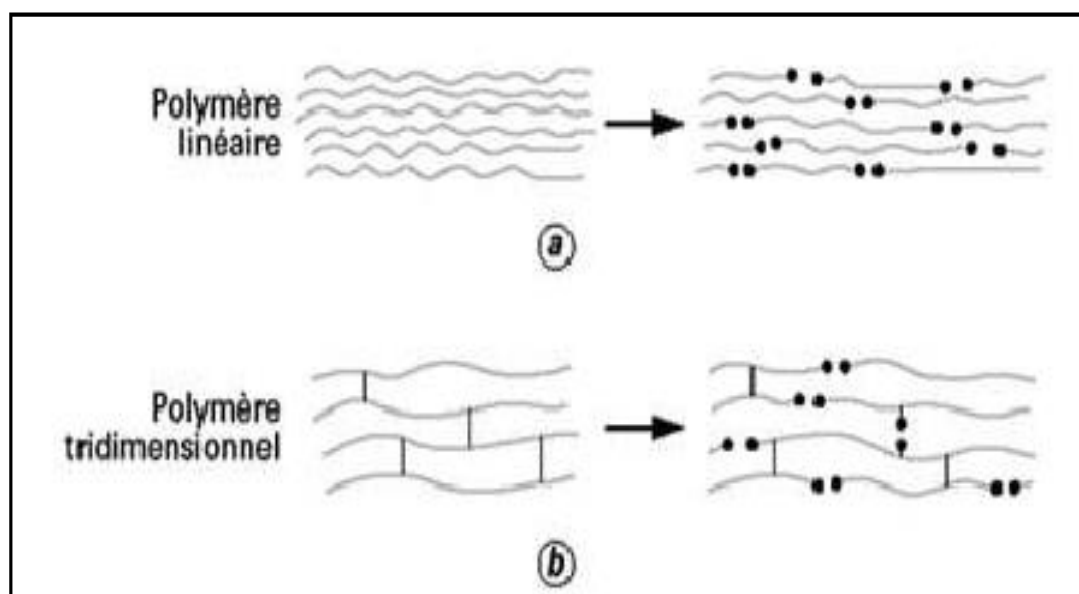


Figure III.1 Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires.

III.4.1 La réticulation

C'est le processus inverse de la coupure de chaînes. Il se traduit par une augmentation de la masse moléculaire à cause de la création d'une seule "grande" chaîne à partir de deux chaînes polymères (Figure III.2).

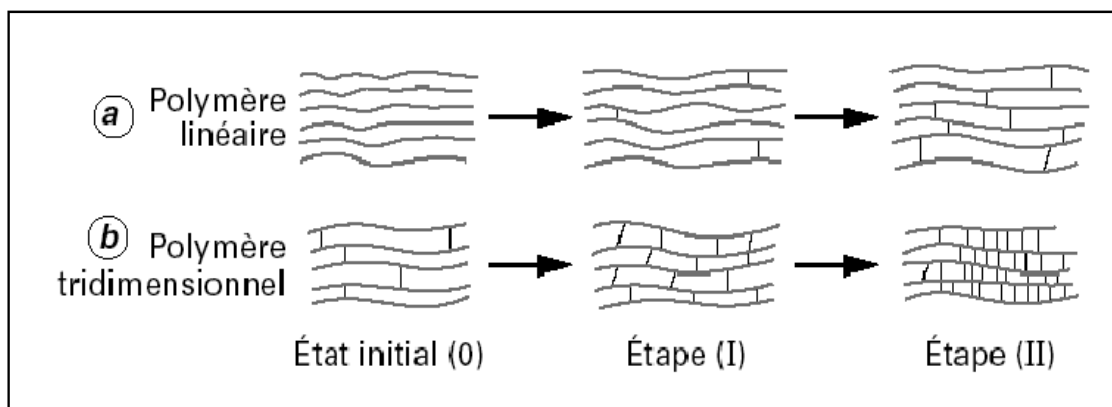


Figure III.2 Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel.

Si certains polymères réagissent essentiellement par coupures de chaînes (poly méthacrylate de méthyle (**PMMA**), polypropylène (PP), polyoxyméthylène (POM)...), d'autres, par contre, peuvent subir simultanément des coupures de chaînes et des réticulations (polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PV), nombreux polymères tridimensionnels). Leurs propriétés évoluent alors en fonction de la part relative de chacun des processus.

A. Les réactions de dépolymérisation

Qui sont, comme leur nom l'indique, l'inverse des réactions de polymérisation. Elles font donc intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère, à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple une extrémité de chaîne) ou résultant d'une coupure statistique.

B. Les réactions conservant le squelette macromoléculaire

Pour des taux d'avancement relativement faibles, ces réactions n'ont pratiquement aucun effet sur les propriétés mécaniques, mais peuvent affecter d'autres propriétés des polymères, essentiellement les propriétés électriques et optiques. Ce type de réactions se produit

essentiellement au niveau des groupements latéraux par leur modification, l'élimination et la formation de doubles liaisons ou par cyclisation intramoléculaire comme la montre la (figure III.3) [33].

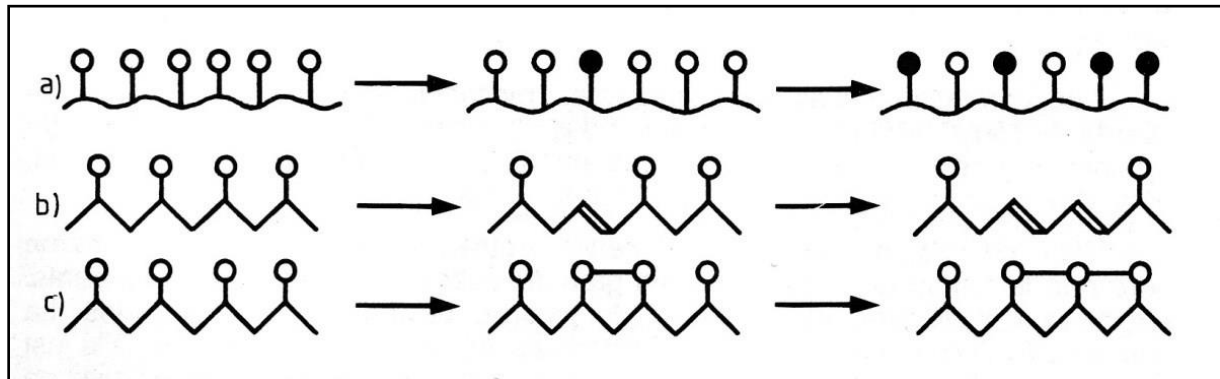


Figure III.3 Les principaux types de réactions conservant le squelette macromoléculaire
 (a) modification des groupements latéraux, (b) élimination de groupements latéraux et formation de doubles liaisons et (c) cyclisation intramoléculaire [19]

III.5 Mécanismes de vieillissement des polymères

III.5.1 Vieillessement thermique des polymères

La thermo-oxydation est une réaction en chaîne amorcée par la chaleur en présence d'oxygène.

III.5.2 La polymérisation en chaîne

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène (Téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne.

Pour décrire cette réaction, il existe ce que l'on appelle un "schéma standard" des mécanismes d'oxydation des polymères, composé essentiellement de trois étapes et qui peut être écrit comme suit [33]

- **L'amorçage** : c'est la formation des centres actifs à partir du monomère,
- **La propagation** : croissance des chaînes de polymère par additions successives,
- **La terminaison** : destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes.

La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active ou la polymérisation par transfert de groupe

III.5.3 Polymérisation radicalaire :

La Polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne et fait intervenir comme espèce active des radicaux ; elle se déroule en trois étapes : amorçage, propagation et terminaison. Dans le cas des polymérisations radicalaires, les plus courantes, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit atactique: il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe. C'est-à-dire que

Les radicaux sont attachés de façon aléatoire d'un côté ou de l'autre de la chaîne principale.

▪ La première phase est la phase d'Amorçage

Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère qui se fait grâce à un amorceur A, le début de l'équation de la polymérisation est de la forme :



Où M^* : est le monomère activé ou centre actif.

▪ La deuxième phase est la phase de propagation

Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères. L'activité de ce monomère est activé à d'autre monomères.

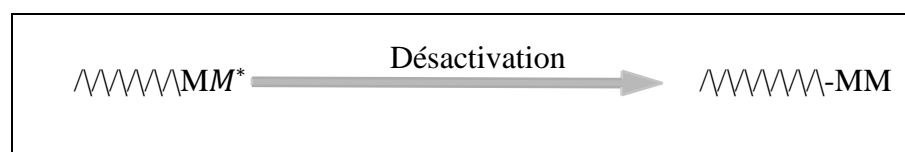


Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :



▪ La troisième phase est la phase de terminaison

Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé au bout de la chaîne et d'une espèce qui désactive le monomère.



III.5.4 Polymérisation anionique

Dans ce type de polymérisation, le centre actif est un carbocation, le groupement R a tendance à être donneur d'électron, exemple : $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\dots$

III.5.5 Polymérisation cationique

Le centre actif est un carbanion, le groupement R a tendance à être accepteur d'électron, exemple : CN , COOR , ...

III.5.6 Polymérisation par transfert de groupe

Cette méthode permet d'obtenir des polymères acryliques [**poly méthacrylate de méthyle (PMMA)** en particulier] iso-moléculaires et de masses molaires prédéterminées. [34]

Un groupe activant dans la molécule initiant le procédé établit une réaction de transfert aux extrémités des chaînes en croissance, et limite ainsi la longueur des chaînes. La télomérisation est par exemple utilisée pour synthétiser les plastiques acryliques. [24] Dans notre travail on s'intéresse au vieillissement photochimique des polymères particulièrement le rayonnement UV.

III.6 Le rayonnement UV

Le rayonnement UV est l'un des principaux facteurs à l'origine de la dégradation des polymères. Le taux de dégradation dépend de la composition du polymère, de l'interaction entre la résine et les espèces photo actives, de l'oxygène et de l'intensité de la lumière.

Les rayonnements ultraviolets peuvent être subdivisés en quatre catégories :

- UVA (315 – 400nm),
- UVB (280 – 315 nm),
- UVC (100 – 280 nm),
- UV du vide (10 – 100 nm).

D'une façon générale, plus la longueur d'onde est courte, plus le rayonnement est énergétique, et plus elle est nocive si elle atteint la terre en quantité suffisante.

Le rayonnement UVA est la forme la moins endommageant des radiations UV et atteint la terre dans les plus grandes proportions. La plupart des rayons UVA passent à travers la couche d'ozone. Le rayonnement UVB peut être plus nocif. La majeure partie du rayonnement UVB du soleil est absorbée par l'ozone. Le rayonnement UVC est

potentiellement le plus préjudiciable parce qu'il est très énergétique.

Heureusement, toutes les radiations UVC sont absorbées par l'oxygène et l'ozone et n'arrivent jamais à la surface de la terre.

Les rayonnements UV ne représentent que 1 - 5 % de l'irradiation totale du soleil mais ils sont plus dégradants en raison de leur forte pénétration dans les matrices organiques. [34]

III.7 Mécanismes de la dégradation par UV

Le principal effet des UV est l'amorçage de la dégradation qui est produite par la présence de chromophores dans le polymère susceptible d'absorber l'énergie des radiations UV tels que : les groupements carbonyles, les résidus de catalyseurs et les traces métalliques puis la formation de radicaux libres qui réagissent ensuite avec la matrice organique provoquant des réactions de dégradation en chaîne. Ces dernières incluent l'oxydation radicalaire, le dégagement de produits volatils, le jaunissement, la réticulation, etc.

Il est bien établi que la photo-oxydation a un rôle majeur dans la dégradation des polymères exposés à la lumière et à l'air atmosphérique. La plupart des polymères n'absorbent pas directement les radiations UV et l'on doit envisager l'existence de groupements chromophores qui sont à l'origine du phénomène de photo-oxydation. Ceux-ci donnent naissance à des radicaux libres qui amorcent la photo-oxydation des matériaux polymères.

Les radicaux primaires formés dans le polymère s'additionnent rapidement à l'oxygène moléculaire en raison de sa réactivité élevée envers ces radicaux en donnant des hydroperoxydes, produits primaires d'oxydation thermique et photochimique.

La décomposition des hydroperoxydes sous l'action de la chaleur ou de la lumière ultraviolette conduit à la formation de produits secondaires d'oxydation des chaînes principales de polymères, provenant des coupures de chaînes et conduit également à des processus de réticulation des chaînes.

Ainsi, la dégradation des matériaux polymères est beaucoup plus rapide en présence d'oxygène et s'accompagne d'une réduction sensible des propriétés physiques et mécaniques des matériaux polymères.

La photo-oxydation ne touche que la couche superficielle dans les matériaux polymères en raison de la faible pénétration du rayonnement ultraviolet. Cette réaction est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans les polymères.

Les polymères acryliques en générale et le PMMA, sont connus pour les caractéristiques exceptionnelles suivantes : la clarté optique, la flexibilité, l'adhésion, la stabilité chimique et en particulier la résistance à la dégradation aux UV. L'exposition aux

rayonnements UV de nombreux polymères

Provoque une série de phénomènes qui ont comme conséquence des changements au niveau du réseaumoléculaire, tels que la scission de chaînes et la formation de radicaux et des groupes fonctionnels. Ces changements moléculaires ont habituellement comme conséquencele changement des propriétés physico-chimiques du matériau. [35]

III.8 Vieillessement accéléré

Pour observer le comportement des matériaux à moyen ou long terme, un vieillissement accéléré est souvent utilisé. Ces méthodes classiquement employées permettent aussi de prédire la durée de vie d'un matériau. Pour ce faire, de hautes températures sont souvent utilisées, et les données recueillies sont extrapolées pour prédire le comportement du dit matériau à des températures classiques d'utilisation.

La méthode de vieillissement accélérée est basée principalement sur la loi d'Arrhenius (Équation 2) qui décrit la variation de cinétique d'une réaction chimique en fonction de la température.

Bien que cette loi soit empirique, elle est majoritairement utilisée pour l'extrapolation des données de vieillissement accéléré.

$$k = A \cdot \exp \frac{-E_a}{R \cdot T}$$

Équation 2 : Loi d'Arrhenius

Où k : le coefficient de vitesse

T : la température en °K (Kelvin)

R : la constante des gaz parfaits (R = 8,31 mol⁻¹.K⁻¹)

E_a : l'énergie d'activation d'Arrhenius donnée en J.mol⁻¹

A : le facteur de fréquence basé sur la fréquence des collisions et des effets stériques

Ce modèle implique que les mécanismes chimiques conduisant au vieillissement ne varient pas avec la température, et ainsi, que E_a ne change pas dans la région d'extrapolation.

Le modèle de Williams, Landel et Ferry (WLF) (Williams et al., 1955)

Il s'applique à divers cas de figures pour évaluer le comportement des élastomères en fonction de divers paramètres : temps, température, pression, fréquence...

Le modèle WLF sera le plus adapté pour de très nombreuses applications où les phénomènes viscoélastiques (fluage, relaxation, etc.) prédominent. Il prend notamment en compte le passage de la transition vitreuse pour les polymères amorphes ou semi-cristallins.

Pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le cas du modèle d'Arrhenius, la méthode WLF de superposition temps-température ne permet en aucun cas de prédire de façon rigoureuse les durées de vie des matériaux étudiés. [35]

III.9 Influence des micro-ondes

En terme d'application du traitement micro-onde à des systèmes polymériques, on trouve dans la littérature plutôt des articles relatifs à la synthèse de polymère induite par micro-ondes.

Il existe en revanche peu de publications traitant de la dégradation des biopolymères au micro-onde. La plupart d'entre elles concernent plutôt les polymères traditionnels (Nerin and Acosta, 2002), et sont souvent relatives au relargage de bisphénol A du contenant vers le contenu, après le scandale sanitaire qui mène aujourd'hui à une modification de la législation. (Aschberger et al., 2010, Ehlert et al., 2008, Kubwabo et al., 2009, Lim et al., 2009, Maragou et al., 2008).

Par ailleurs, il a été montré l'intérêt d'utiliser les micro-ondes pour mettre en évidence ou pour exacerber des réactions organiques au sein d'un système (Cao et al., 2001). L'action du micro-onde est en effet qualifiée de « chauffage interne » et pourrait augmenter de 1240 fois l'apparition de réactions classiques (Shao et al., 2003). En ce sens, utiliser le rayonnement micro-onde n'est pas seulement une façon de tester le matériau en conditions d'utilisation réelles, mais aussi de procéder à un vieillissement accéléré (Chen et al., 2012).

Conclusion

Le vieillissement est un mécanisme complexe résultant de la combinaison d'une multitude de processus élémentaire séquentiels, indépendants, synergiques antagonistes...

Donc l'exigence de plus en plus grande des utilisateurs quant à la qualité et à la fiabilité des matériaux organiques, particulièrement quand les performances élevées sont demandées, donne au vieillissement une place de plus en plus importante. Il doit être pris en considération à tous les niveaux : synthèse, mise en forme et utilisation. La conséquence majeure du vieillissement est la rupture des chaînes moléculaires induisant une baisse de la masse moléculaire. Cette dernière est une donnée essentielle dans le processus de mise en œuvre des polymères et conduit à une révision des formulations de production. Le mélange avec de la matière vierge avec ou sans modifiants peut améliorer les propriétés du polymère. Cela est la solution au vieillissement des polymères recyclés proposée dans la présente étude.

PARTIE PRATIQUE

APPLICATION

AU

RECYCLAGE

Introduction :

Les matières plastiques occupent une partie importante de la vie moderne. Voitures, ordinateurs, biberons, téléphones, vêtements, emballages. La demande des polymères a contribué à une augmentation du coût des matières plastiques utilisées énormément dans l'industrie.

Dans nos jours, les procédés industriels s'évaluent de plus en plus avec l'amélioration des techniques de la technologie, on essaie de trouver une solution efficace à ce manque en matières plastique, alors en faisant le recyclage du plastique.

Dans ce chapitre on va présenter des généralités sur les matières plastiques ; les types et les caractéristiques du plastique on va voir aussi les méthodes de valorisation de la matière plastique et la ligne de recyclage du plastique. [36]

IV.1 Sources des déchets plastiques.

On distingue deux types principales pour les sources de déchets plastiques :

Les déchets récupérer des sous- produits industriels, faciles à collecter car les stocks sont homogènes, non pollués et facilement identifiables ; ils 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. [36]

IV.2 Méthodes de valorisation des matières plastiques. [36]

Une fois utilisés, les polymères entrent dans la composition des ordures ménagères et des déchets industriels banals. Les emballages constituent une part importante des déchets de matériaux plastiques. Ces déchets peuvent être mis en décharge, réutilisés après nettoyage incinérés sans récupération d'énergie, ou valorisés (recyclage). Il existe trois grandes méthodes de valorisation.

IV.3 Valorisation mécanique

Le principe de ce type de valorisation des déchets est plus ou moins complexe et est utilisé 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.

Donc de loin il apparaît comme la meilleure solution pour le traitement des déchets solides puisque toutes les méthodes citées auparavant sont de nature destructive.

Quelques opérations doivent être prévu avant le recyclage mécanique ; il s'agit de la collecte, du tri, de la ségrégation des plastiques, du déchetage, du lavage, du séchage et de la granulation.

IV.3.1 La collecte

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

Les déchets en phase post-consommation sont souvent mélangés et pollués lors qu'on les récupère dans le flux des déchets municipaux. C'est pour cela que des efforts ont été faits pour encourager les consommateurs à séparer les types de déchets plastiques, au moins ceux qui sont faciles à reconnaître. Par exemple de bouteilles ou de sacs de supermarché.

On a plusieurs types de collecte :

-La collecte générale : c'est une collecte multi matériaux ou la phase organique des ordures ménagères est mélangée avec d'autres déchets.

-La collecte par sélection : Son objectif est de sélectionner, au départ des ménages, un ou plusieurs types de matériaux pour faciliter leur valorisation.

-La collecte spécifique : exemple : bouteilles PET transparentes.

IV.3.2 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 clé dans le développement éventuel d'une technologie de recyclage.

C'est 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 souvent 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.

IV.4 Valorisation chimique

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

Lors de la 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 toutefois vraiment au point mais les possibilités récentes sont très prometteuses sur un plan technique.

En 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 à chimio lyse, enfin, qui est la décomposition chimique des matières plastiques en leurs éléments constitutifs d'origine, les monomères.

IV.5 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.

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...).

IV.6 Recyclage du plastique :

Le recyclage du plastique ; consiste à transformer les déchets de matières plastiques en matière première recyclable ; il commence par la séparation en fonction du type de déchets de matières plastiques. Le recyclage du plastique est plus compliqué : les emballages plastiques sont traités selon deux processus, en fonction des contraintes économiques et environnementales.



Figure IV-1 : Cycle circulaire du plastique

IV.7 Type de recyclage :

Il existe trois grandes familles de techniques de recyclage : chimique, mécanique et organique.

- Le recyclage « chimique » : utilise une réaction chimique pour traiter les déchets, par exemple pour séparer certains composants.
- Le recyclage « mécanique » : est la transformation des déchets à l'aide d'une machine, par exemple pour broyer.

- Le recyclage « organique » : consiste, après compostage ou fermentation à produire des engrais ou du carburant tel que le biogaz.

IV.7.1 Conséquence du recyclage plastique

Le recyclage a deux conséquences écologiques majeures :

La réduction du volume de déchets, et donc de la pollution qu'ils causeraient (certains matériaux mettent des décennies, voire des siècles, pour se dégrader).

La préservation des ressources naturelles, puisque la matière recyclée est utilisée à la place de celle qu'on aurait dû extraire.

IV.8 Type de plastique : [37]

Il existe plusieurs familles de plastique recyclable : le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyéthylène (PE), le polychlorure de vinyle (PVC), le polypropylène (PP) et le polystyrène (PS).



Figure IV-2 : symboles des plastiques

IV.8.1 Le PET : (polyéthylène téréphtalate) :

Utilisé habituellement pour les bouteilles d'eau minérale, de jus de fruits, les emballages, pour sa transparence, sa résistance aux chocs, son faible poids et son imperméabilité à l'eau, aux gaz et aux arômes. Potentiellement dangereux pour l'usage alimentaire.



Figure IV-3 : PET ou PETE – Polyéthylène téréphtalate

IV.8.2. Le PEHD: (Polyéthylène haute densité) :

Certaines bouteilles, flacons, et plus généralement emballages semi-rigides. Considéré comme sans danger pour l'usage alimentaire.



Figure IV-4 : HDPE ou PE-HD = Polyéthylène haute densité

IV.8.3. Le PVC : (Polychlorure de vinyle) :

Utilisé pour les canalisations, tubes, meubles de jardin, revêtements de sol, profiles pour fenêtre, volets, bouteilles de détergents, toiles cirées. Potentiellement dangereux pour l'usage alimentaire.



Figure IV-5 : PVC = Polychlorure de vinyle

IV.8.4. Le PEBD : (Polyéthylène basse densité) :

Bâches, sacs poubelle, sachets, films, récipients souples.



Figure IV-6 : LPE ou PE-BD = Polyéthylène faible densité

IV.8.5. Le PP : (Polypropylène) :

Utilisé dans l'industrie automobile (équipements, pare-chocs), jouets, et dans l'industrie alimentaire (emballages).



Figure IV-7 : PP = Polypropylène

IV.8.6. Le PS : (Polystyrène) :

C'est un polymère résultant d'une polymérisation du monomère styrène. Pourvu de nombreuses qualités, le polystyrène est utilisé pour de nombreuses choses comme la fabrication des emballages alimentaires.



Figure IV.8 : PS = Polystyrène

IV.8.7. Autres types de plastique :

Figure IV.9 : Autres types de plastique = plastiques non répertoriés.

En théorie, presque tous les plastiques sont recyclables. Cependant, en pratique, ne sont réellement recyclés que les PETE « les plastiques transparents » et HDPE « généralement opaques ». Les autres, pour des raisons de coût (filiale de tri coûteuses à mettre en place) finissent le plus souvent dans les incinérateurs, En gros, on estime que cela ne « vaut pas le coût » de les trier et de les recycler.



Figure IV.10 : Cycle du recyclage du plastique (PET et PEHD).

8.8. Les caractéristiques des plastiques :

Nom	Température de fusion (transformation)	Densité
PET	260°	1,34
PEHD	220°	0,90
PVC	200°	0,94
PEBD	180°	1,4
PP	170°	0,92
PS	160°	1,04

Tableau I : Caractéristiques des plastiques triés recyclables

IV.9. Ligne de recyclage du plastique : [38]

Le recyclage du plastique est un procédé pour traiter les déchets qui permet de les réutiliser sous une autre forme. Les plastiques propres sont convertis en matières premières granulées par fusion en utilisant la machine à granulé. Les déchets sont alors broyés en paillettes, puis lavés, rincés, séchés et régénérés, jusqu'à obtention de granulés.

IV.9.1 Broyeur :

Les pièces sont broyées et déchiquetées dans des broyeurs de grande capacité productive grâce à un ensemble de lames rotatives, les réduisant en petits morceaux selon le diamètre dutamis. Avec le broyage, nous obtenons une granulométrie homogène du plastique, facilitant ainsi le travail ultérieur du transport, du lavage et du séchage.



Figure IV.11 : Exemple d'un Broyeur

IV.9.2 Lavage

Une fois déchiqueté, le plastique est introduit dans des laveuses industrielles. Des pales remuent l'eau afin que le plastique reste totalement immergé et que les éventuelles impuretés telles que la terre, la pierre, le métal, le carton, le PVC et tous autres matériaux plus denses que l'eau se déposent au fond des laveuses.

IV.9.2.1 Bac horizontal:

Le bac de lavage horizontal sert pour le lavage du PET broyé et à une option de séparation du PET et d'autres composants (papier et bouchons).



Figure IV-12 : Exemple du Bac horizontal

IV.9.2.2 Bac vertical :

Au niveau de ce bac, le lavage sera fini pour passer à une autre étape.



Figure IV-13 : Exemple du lavage vertical

IV.9.3 Séchage :

Ces matières extraites des laveuses passent dans les centrifugeuses qui, en plus des fonctions de séchage, enlèveront complètement toutes les impuretés qui auraient pu encore échapper aux laveuses.

IV.9.4 Homogénéisation :

Une fois déchiquetée, lavée et séchée, la matière plastique est stockée dans un grand silo où elle est mélangée par un procédé mécanique jusqu'à ce que le matériau soit homogène en termes de couleur, texture et comportement, et prêt pour l'extrusion.



Figure IV.14 : Exemple d'un Séchage

IV.10 Extrusion :

Le corps central de l'extrudeuse comprend un long canon qui, grâce à la chaleur et la friction de son axe interne, permet la plastification de toutes les particules créées antérieurement, avec pour résultat une pâte uniforme. Les polymères sont ainsi fondus grâce à la chaleur. C'est à ce moment que l'on ajoute la couleur nécessaire demandée par nos clients pour répondre à leurs besoins.



Figure IV.15 : Extrudeuse

IV.11 Conditionnement

Le plastique sort de la tête de l'extrudeuse sous la forme de mono-filaments ou de fils qui se refroidissent au contact de l'eau placée dans la cuve. Les fils passent par la filière où ils sont coupés par une lame rotative. Ce processus permet d'obtenir le grain ou le granulé adéquat demandé par nos clients, adapté à leurs besoins lors de l'achat de granulés.

IV.12. Granulé

Les granulés sont projetés depuis l'extrudeuse, par la machine de coupe. Ultérieurement et en fonction des besoins que chaque client nous aura définis, le produit est emballé dans des sacs Big Bag ou des sacs de 25 kg.



Figure IV.16 : Granulés plastique

IV.13. System de transport des particules plastiques :

Un convoyeur est un mécanisme ou une machine qui permet le transport d'une charge isolée ou de produit en vrac d'un point A à un point B. Les convoyeurs qui ont été choisis dans cette ligne sont les convoyeurs à bande et des convoyeurs à vis dans les différents postes (horizontalement ou incliné)



Figure IV.17 : Image présentée par SolidWorks du convoyeur à vis

IV.14 Avantages et inconvénients du recyclage**IV.14.1 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

IV.14.2 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.

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 (vieillissement 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.

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 unité de transformation de matières plastiques.

Le vieillissement des polymères est un phénomène naturel inévitable, Le vieillissement influe sur les caractéristiques mécaniques du polymère de deux manières, une influence positive (augmentation de la résistance et de la ductilité) et une influence négative (diminution de la résistance et de la ductilité).

Le recyclage des déchets en général et des déchets plastiques en particulier représente un secteur presque vierge en Algérie. La collecte, le tri, et la valorisation sont trois tronçons qui se succèdent mais qui peuvent être dissociées, ce qui offre des opportunités d'investissement promoteurs pour les jeunes algériens qui désirent se lancer dans ce domaine.

Il faut mettre en place des moyens d'encouragement pour la création d'unités de recyclage qui permettra la réalisation d'un développement économique, sociale et environnementale.

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

Références bibliographique

- [1] : Gohfriedw –Ehrenstein ; Fabienne Montagne ; matériau polymères (structures propriétés et applications) paris 2000.
- [2] : : E. Maréchal ; Polycondensation et polyaddition ; Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; A M 3 041.
- [3] : Internet
« Commission européenne-Ministère de L'écologie, de L'énergie, du durable et de la Mer ».
- [4]: J.Rietsch, B. Bouette. The compression yield behaviour of polycarbonate over a wide range of strain rates and temperatures ,(1 990).
- [5]: J. Richeton, S. Ahzi, L. Daridon, Y. Rémond, A formulation of the cooperative model for the yield stress of amorphous polymers for a wide range of strain rates and temperatures. Polymer, 46, 6035-6043,(2005).
- [6] : Polymérisation; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040).
- [7] : Internet
-<http://fr.Wikipedia.org/wiki/polymers>
-www.chimie-sup.fr
- [8]: PASCAL FRAJMAN, JEAN-MARC URBAIN; Chimie Organique et Polymères;
- [9] : J P trotignon ;
“ Matière plastique”, édition Nathan ,2006 Paris
- [10] : : Philippe GALEZ-Mesures Physiques Annecy-Polymères et composites-(2011).
- [11] : ABDOULAYE SEYNI ; Propriétés Physico-chimiques et D'usage de Matériaux
- [12] : B, Lotz. Structure cristalline des polymères, de la maille aux structures sur orientées, Kluwer Académique Publisher, Dordrecht (2000), 351-385.
- [13] J, Rault. Les polymères solides. Amorphes, élastomères, semi-cristallins, Cépaduès-Editions, Toulouse (2002).
- [14] J, M. Haudin. Structures et morphologies des polymères semi-cristallins », in C. G'Sell et J.M. Haudin (éditeurs), Introduction à la mécanique des polymères, Presses de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (1995) pp 97-115.
- [15] : 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

- [16] : Dimitris, Kottas. Architecture et construction : Le plastique . s.l. : Link, 1996.
- [17] : D.C.Miles et J.H.Briston. Technologie des polymères . Paris : Dunod Edition , 1968.
- [18] : C.Peru. Polyéthylène haute densité PEHD , Techniques d'Ingénieur . Paris : s.n., 2008. AM3315.
- [19] :R.Dossogne. Polyéthylène haute densité , Technique d'Ingénieur. France : s.n., 1996.
- [20] :Comparaison entre les polyéthylènes haute et basse densité . www.polyéthylène haute densité. [En ligne] [Citation : 17 4 2018.]
- [21] J.Bost. Matière plastique . France : 2ème Edition , 1985.
- [22] : Matières plastiques. M.Carrega. Paris : s.n., 2005-2009.
- [23]: Olivier.albeng.pagesperso-orange.fr/par-site/sit-mat/polym/pol-gen.htm
- [24]: [fr.wikipedia.org/wiki/mélange de polymères](http://fr.wikipedia.org/wiki/mélange_de_polymères)
- [25]: prof. Djafer Benachour. Les mélanges de polymère : une nouvelle classe de matériaux
Faculté de science de l'ingénieur université : Ferhat Abbas Setif
- [26] Z. Horák, I. Fortelný, J. Kolařík, D. Hlavatà and A. Sikora, « Polymer Blends », In: «Encyclopedia of Polymer Science and Technology», Vol. 1, Ed: John Wiley & Sons, NewYork, (2005), pp 1-59.
- [27] I. Debbah, « Etude de la compatibilité et des propriétés des mélanges de polyoléfinés et polyéthylène terephthalate », Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, (2010).
- [28] « rose plastique présent dans le monde entier ». Consulté le 27/06/2018
- [29] B. SWOBODA. « Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliage PET/PCrecyclés. UNIVERSITE MONPELLIER II», France,2010
- [30] D.R. Paul and J.W. Barlow, «Polymer Blends: Introductory and Future Development», In: «Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practices», Ed: Taylor & Francis Group, New York, (1982), pp 1-24.
- [31] C. Jacquot, M. Jacquot, S. Desobry. Vieillessement des biopolymères. Industries Alimentaires et Agricoles (IAA), Dossier spécial Emballages, Novembre/Décembre2011

- [32] C. Jacquot, M. Jacquot, S. Desobry. Vieillissement des biopolymères. CFIA. Metz, France, octobre 2011.
- [33] VERDU J. Vieillissement physique des plastiques. In: Techniques de l'ingénieur. 1990. p. 150 : 1-17.
- [34] J. Mercier. Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites. Ecole des Mines de Paris; 2006.
- [35] Yue Zhao. Chimie des polymères. Université De Sherbrooke Faculté Des Science.
- [36] GAUTRON P, Valorisation et recyclage des déchets. 2001.
- [37] DUVAL C, Les matières plastiques et l'environnement. Ed, DUNOD, Paris, 2004.
- [38] Site internet : GABIRAULT, Etude de valorisation des déchets plastiques de déchèterie.(Www.Exeltys.fr)