

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : TECHNOLOGIE
Département : GENIE DES PROCÉDES
Domaine : Sciences et technologies
Filière : Industrie pétrochimique
Spécialité : Génie pétrochimique

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master
Thème :

Etude de l'effet du noir de Carbone sur les propriétés du
polyethylene haute densité grade TR-402 au niveau du
CP2K

Présenté par : *Achari Naila*
Moukas Roukaya

Encadrant : *Chelghoume Nadjet* MAB UBMA

Jury de Soutenance :

Zabat Nassira	Professeur	UBMA	Président
Chelghoum Nadjat	Docteur	UBMA	Encadrant
Ghodbane Ilhem	Docteur	UBMA	Examineur

Année Universitaire : 2022/2023

Dédicaces

A mes très chers parents, qui, sans leurs sacrifices et encouragements, je ne serai pas ce que je suis maintenant,

A mes grands-parents qui ont toujours cru en moi,

A mon frère Minou qui a toujours été là pour moi,

A mon oncle Walid, mes tantes : Ryma, Halima, Imane et Nedjela pour leurs aide et encouragements,

A mes cousins,

A mes meilleures amies : Roukaya, Imene, Saoussen, Rihen , et Chahinez.

Naila

Dédicace

Je dédie ce modeste travail, fruit de mes années d'étude et de patience, A celui qui m'a offert la vie et à ce que je dois réussir, source de sagesse, et de tendresse qui m'a appris le respect et le sens du devoir et qui a tout sacrifié pour me voir heureuse. A toi Mon cher père

A ma chère mère, que Dieu accorde la paix à son âme

A Mes chères sœurs

A Mon seul frère et ses enfants

Mes Tantes et mes cousines

*A toute la famille **MOUKAS** et **ALLOUI** sans exception.*

*A Mon binôme qui a partagé avec moi ce travail : **NAILA***

*Et a toute sa famille **ACHARI***

*A Ma zème famille, Mes amies : **NAILA, IMEN, SAOUSSEN, RIHANE** et*

MALAK

A tous ceux que j'ai oublié de mentionner leurs noms.

MOUKAS ROUKAYA

Remerciements

Nous adressons nos vifs remerciements à notre encadreur Mme N. Chelghoum, qui a bien voulu diriger ce travail, pour sa compréhension, sa patience, sa gentillesse, et ses remarques qui nous ont été précieuses, et qui a toujours été disponible pour nous. Nous espérons être à la hauteur de sa confiance.

Nous tenons à remercier Mme Zabat qui nous a fait l'honneur de présider ce jury, et notre profonde gratitude à Mme Ghodbane d'avoir bien voulu accepter d'examiner ce modeste mémoire et de participer à ce jury.

Nos remerciements s'adressent également à tous les ingénieurs, techniciens et personnels de l'unité CP2K de Sonatrach Skikda, et en particulier Mme BOUROUIS Douniazed, responsable du laboratoire qui a répondu patiemment à nos questions, et de nous avoir fournis toutes la documentation demandée.

Nous souhaitons également remercier toutes les personnes qui nous ont aidées de près ou de loin au cours de ce travail en particulier Mme Rahab Rana et ma tante Atailia Imane maitre de conférence à l'école supérieur des sciences de l'aliment et des industries agro-alimentaires (ESSAIA) d'Alger.

Résumé :

Le polyéthylène haute densité (PEHD) est un polymère largement utilisé dans de nombreuses applications industrielles telles que la fabrication des pipes de gaz et d'eau potable.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'influence du noir de carbone (NC) sur les propriétés des composites à base de PEHDTR-402 avec différents taux de NC (0 à 5%), effectué au niveau du complexe CP2K SKIKDA, ALGERIE, afin d'examiner l'effet de la teneur de cet adjuvant sur la qualité des composites PEHD TR-402/NC ; des analyses physiques, thermiques et mécaniques ont été réalisées. Cette étude démontre que l'ajout de noir de carbone améliore certaines propriétés du composite, notamment l'indice de viscosité, la dureté, la limite d'élasticité et la résistance à la rupture. Cependant, le taux 2,5% en poids de NC donne les meilleures caractéristiques à ce grade de PEHD.

Mots-clés : Polyéthylène haute densité, adjuvants, polymère, composite, noir de carbone.

Abstract :

High density polyethylene (HDPE) is a polymer widely used in many industrial applications such as manufacture of gas and water pipes.

The main objective of this work is to study the influence of carbon black (NC) on the properties of composites based on HDPE TR-402 with different NC rates (0 to 5%) carried out at CP2K SKIKDA complex, ALGERIA, in order to examine the effect of the content of this adjuvant on the quality of HDPE TR-402/NC composites; physical, thermal and mechanical analyzes were carried out. This study shows that the addition of carbon black improves some properties of the composite, including viscosity index, hardness, yield strength, and fracture toughness. However, 2.5% by weight rate of NC gives the best characteristics to this grade of HDPE.

Keywords: High density polyethylene, additives, polymer, composite, carbon black.

ملخص:

البولي إيثيلين عالي الكثافة (HDPE) هو بوليمر يستخدم على نطاق واسع في العديد من التطبيقات الصناعية مثل تصنيع أنابيب الغاز ومياه الشرب.

تهدف هذه الدراسة أساساً إلى دراسة تأثير أسود الكربون (NC) على خصائص المركبات HDPE TR-402 مع نسب مختلفة من أسود الكربون (من 0 إلى 5%) تم إجراؤها على مستوى مركب CP2K سكيكدة - الجزائر، وذلك من أجل فحص تأثير محتوى هذا المضاف على جودة مركبات HDPE TR-402 / NC وأجريت التحليلات الفيزيائية والحرارية والميكانيكية.

توضح هذه الدراسة أن إضافة أسود الكربون يقوم بتحسين خصائص مُعينة للمركب، بما في ذلك مؤشر اللزوجة والصلابة والحد المطاطي ومقاومة الكسر، ومع ذلك فإن معدل 2.5% بالوزن لـ NC يعطي أفضل الخصائص لهذه الدرجة من HDPE.

الكلمات المفتاحية: بولي إيثيلين عالي الكثافة، إضافات، بوليمر، مركب، أسود الكربون.

Liste des abréviations

ABS	Acrylonitrile butadiène styrène
BR	Polybutadiène
Cal/g.°C	Calorie/gramme. Degré Celsius
cal/s.cm	Calorie/ seconde. centimètre
CI	Color Index International
CNSST	Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail
CP2K	Complexe pétrochimique 2 de Skikda
CrO3	l'oxyde de chrome
EPDM	Caoutchouc éthylène-propylène
ESCR	Résistance à la fissuration sous contrainte
g	Gramme
g/10min	grammes par 10 minutes
g/cm ³	grammes par centimètre cube
GD	Grande diffusion
h	Heure
HALS	Hindered Amine Light Stabilizer
HIPS	High Impact Polystyrene
HP	Haute performance
IF	Indice de fluidité
KV/mm	kilovolts par millimètre
LDPE	Low-Density Polyethylene
MDPE	Medium-Density Polyethylene
mm	millimètre
MPa	MégaPascals
NBR	Butadiene nitrile rubber
NC	Noire de carbone
OIT	Indice temps d'oxydation
P(OR) ₃	Phosphites
PA	polyamides
PAI	Polyamide-imide
PBI	polybenzimidazole

Liste des abréviations

PBT	Polytéréphtalate butylénique
PC	polycarbonate
PE	polyéthylène
PEBD	Polyéthylène à basse densité
PEBDL	Polyéthylène linéaire à basse densité
PEEK	Polyétheréthercétone
PEI	Polyétherimide
PEHD	Polyéthylène à haute densité
PEMD	Polyéthylène à moyenne densité
PES	Polyéthersulfone
PET	polyéthylène téréphtalate
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
POM	Polyoxyméthylène
PP	polypropylène
PPS	Polysulfure de phénylène
PS	polystyrène
PSE	Polystyrène expansé
PTFE	poly tétra fluoré éthylène
PVA	Alcool Polyvinylique
PVC	Polychlorure de vinyle
silicone	poly-diméthyle siloxanes
Tv	Transition vitreuse
UV	Rayonnement ultraviolet
µm	micromètre
Ω.cm	l'ohm .centimètres
°C	Degré Celsius

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Position géographique du CP2K	4
Figure I-2 : Photo représentatif des principales installations de l'unité CP2K	6
Figure I-3 : Organisation d'unité CP2K	6
Figure I-4 : Traitement de l'éthylène	9
Figure I-5 : Réacteur d'élimination d'O ₂	9
Figure I-6 : Réacteur d'élimination de CO	10
Figure I-7 : Réacteur d'élimination de CO ₂	11
Figure I-8 : Réacteur d'élimination d'H ₂ O	12
Figure I-9 : traitement de l'hexène	12
Figure I-10 : Schéma représentatif du système de dégazage de l'isobutane	13
Figure I-11 : Schéma représentatif du système de traitement de l'isobutane recyclé ..	13

Chapitre II

Figure II-1 : polymère amorphe	21
Figure II-2 : polymère semi-cristallin	22
Figure II-3 : schéma d'une extrudeuse	29
Figure II-4 : schéma représentatif d'une presse à injecter	30
Figure II-5 : principe du moulage par soufflage des thermoplastiques	31
Figure II-6 : principe de l'extrusion gonflage	32
Figure II-7 : Schématisation d'une chaîne de calandrage	33
Figure II-8 : Motif de répétition du polyéthylène	34
Figure II-9 : Structure moléculaire du PEBD	35
Figure II-10 : Structure moléculaire du PEBDL	35
Figure II-11 : structure moléculaire du PEHD	37
Figure II-12 : Schéma de synthèse du PEHD par le processus de Ziegler–Natta	38
Figure II-13 : Schéma de synthèse du PEHD par le processus de Phillips	38
Figure II-14 : Régénération du PEHD	43

Chapitre III

Figure III.1.a : Schématisations des renforts noyés dans une matrice	49
Figure III.1.b : Schématisations de l'interface renfort/matrice	49
Figure III-2 : Différents types des résines servant de matrices pour composites	51
Figure III-3 : différentes distributions et dispersions d'un additif dans une matrice	55
Figure III-4 : noir de carbone obtenu par pyrolyse de charbon	63
Figure III-5 : Modèle de la structure en coupe d'une particule de noir de carbone	65

Chapitre IV

Figure IV-1 : PEHD grade TR-402 sous forme de granules	73
Figure IV-8 : Photo représentatif du Noir de Carbone en poudre	74
Figure IV-9 : Photo représentatif du mélange PEHD-NC granulés	75
Figure IV-10 : extrudeuse mono-vis de laboratoire	77
Figure IV-11 : Presse hydraulique automatique	78
Figure IV-12 : Appareillage d'une poinçonneuse « Presse pneumatique à découper»	79
Figure IV-13 : Entailleuse (Notch Vis)	79
Figure IV-14 : appareil de mesure de la densité	81
Figure IV-15 : Appareillage de mesure du MFI	83
Figure IV-16 : Appareillage de mesure de la température de ramollissement Vicat	83
Figure IV-11 : Principe de l'essai de traction	84
Figure IV-17 : spécifications du type d'éprouvette utilisée	85
Figure IV-18 : appareil IZOD	86
Figure IV-19 : Photo représentatif d'un Appareillage de mesure de la dureté SHOR D....	87

Chapitre V

Figure V-1 : Variations de la densité des composites PEHD/NC en fonction du taux NC	89
Figure V-2 : Variations de l'indice de fluidité des composites PEHD/NC en fonction du taux de NC	90
Figure V-3 : Variations de la température de ramollissent des composites PEHD/NC en fonction du taux de NC	91
Figure V-4 : Variations de la dureté des composites PEHD/NC en fonction du taux de NC	92
Figure V-5 : Variations de la résistance au choc des composites PEHD/NC en fonction du taux de NC	93
Figure V-6 : Variations de la limite d'élasticité des composites PEHD/NC en fonction du taux de NC	94

Figure V-7 : Variations de l'élongation à la rupture des composites PEHD/NC en fonction du taux de NC	95
Figure V-8 : Variations de la résistance à la rupture des composites PEHD/NC en fonction du taux de NC	96

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II-1 : propriétés thermiques du PEHD	39
Tableau II-2 : Propriétés physique du PEHD	40
Tableau II-3 : propriétés mécaniques du PEHD	41
Tableau II-4 : Propriétés électriques du PEHD	41

Chapitre III

Tableau III-1 : Différences entre matrices thermoplastiques et thermodurcissables	51
Tableau III-2 : Caractéristiques de quelques matrices thermoplastiques	53
Tableau III-3 : Caractéristiques des résines thermodurcissables	53
Tableau III-4 : les adjuvants courants du PEHD	60

Chapitre IV

Tableau IV-1 : propriétés du PEHD grade TR-402	73
Tableau IV-2 : propriétés du noir de carbone	74
Tableau IV-3 : Les proportions du PEHD/NC pour chaque composite préparer	75
Tableau IV-4 : Principales spécifications techniques de PE80 commercialisé	76
Tableau IV-5 : Températures de service de la chambre de plastification de l'extrudeuse.. .	76
Tableau IV-6 : Les conditions de travail et les phases de la presse hydraulique	77
Tableau IV-7 : Les différentes éprouvettes préparées	80

Sommaire

Résumé	I
Liste des abréviations	IV
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	IX
sommaire	X
Introduction générale	1

Chapitre I : Présentation de l'unité

I. Historique	3
II. Présentation de complexe CP2K	3
II.1. Activités du complexe CP2K	4
II.2. Description du complexe CP2K	5
II.2.1. Zone d'off site	5
II.2.2. Zone humide	5
II.2.3. Zone sèche	5
II.2.4. Zone bâtiment	5
II.3. Les installations de procédé	5
II.4. Organisation du complexe CP2K	6
III. Fonctionnement du Procédé PHILIPS	7
III.1. Les charges utilisées	7
III.2 Les conditions opératoires de la réaction de polymérisation	7
III.3 Les étapes du procédé PF	8
III.3.1. Traitement des Matières Premières	8
III.3.1.1 L'Ethylène	8
III.3.1.1.1. L'élimination de l'acétylène	9
III.3.1.1.2. L'élimination de l'oxygène	9
III.3.1.1.3. L'élimination de monoxyde de carbone (CO)	10
III.3.1.1.4. L'élimination du dioxyde de carbone (CO ₂)	11
III.3.1.1.5. L'élimination de l'H ₂ O	11
III.3.1.2. L'hexène	12
III.3.1.3. L'Isobutane	13
III.3.1.3.1 Traitement d'isobutane frais	13

III.3.1.3.2. Traitement d'isobutane recyclé	13
III.3.1.4. Hydrogène	14
III.3.2. Activation et addition du catalyseur	14
III.3.3. Polymérisation d'éthylène	14
III.3.3.1. Système de flash et séchage du polymère	15
III.3.3.2. Purification et récupération du gaz de recyclage	15
III.3.4. Système de Finition	16
III.3.5. Ensachage	16
IV. Contrôle de produit	16
Références bibliographiques	18

Chapitre II : Les polymères et le polyéthylène haute densité

I. Généralités sur les polymères

I.1. Historique	19
I.2 Définitions	19
I.3. Synthèse des polymères	19
3.1. Les polymérisations par étapes ou polycondensations	20
3.2. Les polymérisations en chaîne ou polyaddition	20
I.4. Classification des polymères organiques	20
I.4.1 Selon leur origine	20
I.4.2. Selon leur morphologie	21
I.4.3. Selon le comportement thermique	22
I.5. Techniques de polymérisation	23
I.5.1. Polymérisation en masse	23
I.5.2. Polymérisation en solution	24
I.5.3. Polymérisation en suspension	25
I.5.4. Polymérisation en phase gazeuse	25
I.5.5. Polymérisation en émulsion	26
I.6. Avantages des polymères	27
I.7. Quelques procédés de mise en forme des polymères	27
I.7.1. L'extrusion	28
I.7.2. L'injection	29
I.7.3. Le soufflage	30
I.7.4. Le calandrage	32

II. Polyéthylène haute densité (PEHD)

II.1. Généralités sur le polyéthylène	34
II.2. Principaux types de polyéthylène	34
II.2.1. Polyéthylène à basse densité (PEBD)	34
II.2.2. Polyéthylène linéaire à basse densité (PEBDL)	35
II.2.3. Polyéthylène à moyenne densité (PEMD)	36
II.2.4. Polyéthylène à haute densité (PEHD)	36
II.3. Synthèse du polyéthylène haute densité	37
II.3.1. Synthèse par le Processus Ziegler-Natta	37
II.3.2. Synthèse par le Processus de Phillips	38
II.4. Propriétés du polyéthylène haut densité	39
II.4.1. Propriétés thermique	39
II.4.2. Propriétés chimiques	39
II.4.3. Propriétés physiques	40
II.4.4. Propriétés mécaniques	40
II.4.5. Les propriétés électriques	41
I.5. Applications du PEHD	42
I.6. Avantages et inconvénients du PEHD	42
I.6.1. Avantage	42
I.6.2. Inconvénients	43
I.7. Recyclage du PEHD	43
Références bibliographiques	44

Chapitre III : Matériaux composites et noir de carbone**I. Les matériaux composites**

I.1. Introduction	48
I.2. Définition	48
I.3. Classification des matériaux composites	49
I.4. Constituants des matériaux composites	50
I.4.1. Les matrices polymères	50
I.4.1.1. Les résines thermoplastiques	52
I.4.1.3. Les matrices thermostables	53

II. Généralité sur les additifs et adjuvants

II.1. Introduction	54
--------------------------	----

II.2. Définition	54
II.3. Exigence	54
II.4. Classification selon type	55
II.4.1. Plastifiant	55
II.4.2. Stabilisants (adjuvants anti-âge)	56
II.4.2.1. Stabilisateur thermique	56
II.4.2.2. Stabilisateur UV	56
II.4.2.3. Antioxydant	56
II.4.3. Agents de mise en œuvre	57
II.4.3.1. Lubrifiants	57
II.4.3.2. Durcisseurs (réticulant)	57
II.4.3.3. Comptabilisant	57
II.4.4. Agents colorants	58
II.4.4.1. Colorant	58
II.4.4.2. Pigment	58
II.4.5. Autres additifs et adjuvants	59
II.4.5.2. Fongicides (inhibiteurs de micro-organismes)	59
II.4.5.3. Les antistatiques	59
II.4.5.4. Agent moussant (gonflant)	59
II.5. Adjuvants pour PEHD	60
III. Généralité sur le noir de carbone	
III.1. Définition	61
III.2. Les procédés de production de noir de carbone	61
III.2.1. Combustion incomplète	61
III.2.2. Procédé de décomposition thermique	62
III.2.3 Pyrolyse	62
III.2.4. Procédés industriels spécifiques	64
III.2.4.1. Procédé Lampblack	64
III.2.4.2 Procédé de flamme	64
III.2.4.3. Procédé de four à réverbère	64
III.2.4.4. Procédé de four à arc électrique	64
III.3. Les caractéristiques du noir de carbone	65
III.3.1. Caractéristiques physiques	65

III.3.1.1. La Couleur	65
III.3.1.2. Taille de particules	65
III.3.1.3. Structure	65
III.3.1.4. Surface spécifique	65
III.3.1.5. Conductivité électrique	65
III.3.1.6. Conductivité thermique	66
III.3.1.7. Propriétés optiques	66
III.3.1.8. Protection contre l'UV	66
III.3.2 caractéristiques chimiques	66
III.3.2.1. Composition chimique	66
III.3.2.2. Structure chimique	66
III.3.2.3. Groupes fonctionnels en surface	66
III.3.2.4. Adsorption	67
III.3.2.5. Réactivité chimique	67
III.3.2.6. Stabilité chimique	67
III.4. Utilisation du noir de carbone	67
III.4.1. Industrie des pneumatiques	67
III.4.2. Industrie des encres	67
III.4.3. Matériaux composites	68
III.4.4. Batteries	68
III.4.5. Caoutchouc et plastiques	68
III.4.6. Pigments	68
III.4.7. Catalyse	68
Références bibliographiques	69

Chapitre IV : Matériaux et techniques expérimentales

I. Objectif	72
II. Matériaux utilisés	72
II.1. Polyéthylène haute densité (PEHD)	72
II.2. Noir de carbone (NC)	73
III. Techniques expérimentales	75
III.1. Préparation des composites PEHD/NC	75
III.1.1 Mise en œuvre	75
III.1.1.1. L'extrusion	76

III.1.1.2. La thermo- compression	77
III.1.2. Préparation des éprouvettes	78
III.1.2.1. Poinçonneuse	78
III.1.2.2 Entailleuse (Notch Vis)	79
IV. Techniques de caractérisation	80
IV.1. Test physique	81
IV.1.1 Masse volumique (densité à 23°C)	81
IV.2. Tests thermiques	82
IV.2.1. Indice de fluidité (MFI)	82
IV.2.2. Température de ramollissement (Vicat)	83
IV.3. Tests mécaniques	84
IV.3.1. Traction	84
IV.3.2. Résistance au choc	85
IV.3.3 Dureté Shore D	87
Références bibliographique	88

Chapitre V : Résultats et discussions

I. Mesures de la densité	89
II. Tests thermiques	89
II.1. Mesures de l'indice de fluidité (IF)	89
II.1. La température du ramollissement Vicat	90
III. Tests mécaniques	91
III.1. Dureté SHORE D	91
III.2. Résistance au choc IZOD	92
III.3. Traction	93
Références bibliographique	97
Conclusion générale	98
perspective	99

Introduction générale :

Les polymères sont recherchés pour leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques ou encore optiques, électriques...etc. Cependant, au moment de la conception de l'objet, on se rend souvent compte que les propriétés du polymère seul sont insuffisantes. En effet, la technologie moderne a besoin de matériaux qui allient à la fois une rigidité, une résistance mécanique, une ténacité élevée et une grande légèreté. Aucun matériau simple ne permet de combiner à la fois toutes ces caractéristiques physiques ; c'est pourquoi, depuis un certain nombre d'années, on cherche à obtenir des matériaux combinant différentes propriétés, « les matériaux composites ».

Aujourd'hui, les polyoléfines sont les polymères les plus largement produits dans l'industrie du plastique. Le polyéthylène, particulièrement, le polyéthylène haute densité (PEHD) est un polymère largement utilisé dans de nombreuses applications industrielles en raison de ses excellentes propriétés mécaniques, sa résistance chimique et sa facilité de transformation. Cependant, il existe un intérêt croissant pour l'amélioration des propriétés spécifiques du PEHD, et l'ajout des additif, tel que le noir de carbone, a permis à ce matériau d'être le plus adéquat pour les systèmes de tubes de pression notamment pour le transport du gaz et de l'eau potable en remplaçant les matériaux traditionnels tels que la fonte et l'acier ; cet additif spécialement a conféré au tube PEHD (PE80) une grande capacité d'écoulement avec un minimum de perte de pression, une réduction du coût et du temps d'installation, et un assemblage simple et ferme assurant un minimum de fuites.

Ces avantages ont amené les secteurs algériens du gaz (SONELGAZ) a utilisé de plus en plus de pipes en PEHD ; De nos jours, il existe environ 20 entreprises algériennes qui fabriquent les tubes de pression en PE ce qui, en conséquence, a incité SONATRACH à développer le PEHD grade TR-402 destiné à la fabrication des pipes.

Cette recherche a pour but d'accroître les connaissances sur les interactions entre le noir de carbone et le PEHD, fournissant ainsi des informations précieuses pour la conception de matériaux polymères fonctionnels et durables. Notre objectif est de trouver le pourcentage idéal du noir de Carbone ajouté au PEHD TR-402 pour pouvoir produire un produit conforme aux normes exigées des pipes. Les résultats obtenus pourraient également avoir un impact significatif sur divers autres secteurs industriels.

Ce travail comprend cinq chapitres :

Le premier chapitre illustre une présentation de la structure d'accueil qui porte sur : l'historique, l'activité, l'organisation, et le fonctionnement de l'unité CP2K

Le deuxième chapitre comprend les polymères en général et leur classification, ainsi que des généralités sur les différents types de polyéthylène et les polyéthylènes haute densité en particulier.

Le troisième chapitre aborde une recherche sur les matériaux composites, matrices et additifs, ainsi que le noir de carbone, ses méthodes de fabrication et ses utilisations,

Le quatrième chapitre discute la méthodologie et les travaux effectués dans le laboratoire CP2K afin d'examiner l'effet de la teneur du noir de Carbone sur les propriétés physique, thermique et mécanique du PEHD grade TR 402.

Le cinquième chapitre décrit l'interprétation des résultats et discussion à partir des différents tests effectués (Indice de Fluidité, masse volumique, Traction, dureté et résistance au choc) sur les échantillons préparés.

Pour compléter le présent travail, on termine par une conclusion générale en ouvrant de nouvelles perspectives pour l'optimisation des performances des produits à base de PEHD/NC, répondant aux exigences croissantes de l'industrie et de la société.

Chapitre I

Présentation du complexe pétrochimique Cp2k

I. Historique :

Dans le cadre de la diversification des produits pétrochimiques et en 1988 ENIP et REPSOL ont décidé d'inclure le projet POLYMED « Méditerranéenne des Polymères », qui a été créé dans le cadre d'un partenariat international entrant dans la stratégie de développement de l'ENIP, en 1989 le projet a été confirmé et en 1990 ENIP et REPSOL ont signé un protocole d'accord et par la suite la société d'économie mixte Algéro-Espagnole POLYMED a été créé en décembre de la même année (64% ENIP / 13% BAD / 23%REPSOL QUIMICA).

En avril 1991 fut la signature d'un contrat de réalisation du projet avec un consortium de trois sociétés espagnoles : INITEC, DRAGADOS, TECNICA REUNIDAS. La mise en place du financement espagnol pour une durée de 4 ans jusqu'au 1995 ou la reprise des travaux d'engineering.

En 1996 l'ouverture du chantier et en 1997 le lancement des travaux de génie civile et des infrastructures. En 2002 l'achèvement de la construction de l'usine et la signature de la restructuration financière de POLYMED au niveau de la chefferie du gouvernement.

Le 15 Juin 2003 examen du dossier de POLYMED par un conseil interministériel et accord du chef du gouvernement pour son plan de restructuration financière.

Le 16 Janvier 2004 libération du financement SONATRACH pour le reste à réalisé et le démarrage de l'usine de POLYMED. En Janvier 2011 ENIP est réintégré au groupe SONATRACH à 100% sous forme d'une division Pétrochimique (PEC), ainsi l'usine de POLYMED aura une nouvelle appellation CP2K « Complexe Pétrochimique 2 de SKIKDA »

En 2016 dans la restructuration du groupe SONATRACH, la DCG/PEC est rentré sous la coupe de LRP (Liquéfaction Raffinage et Pétrochimie).

II. Présentation de complexe CP2K :

Le Complexe Pétrochimique CP2K est implanté à l'intérieure de la zone industrielle de Skikda, d'une superficie de 166800 m² dont 10% bâtis. Il se trouve à 6 km à l'Est du chef-lieu de la wilaya de Skikda et à une hauteur moyenne d'environ 6m au-dessus du niveau de la mer. Il est limité au nord par la mer Méditerranée, au sud par la route principale de la zone

industrielle, à l'est la force d'intervention et de réserve (FIR) et à l'ouest CP1K (Complexe Pétrochimique 1 de SKIKDA) comme présente la **figure I-1**.

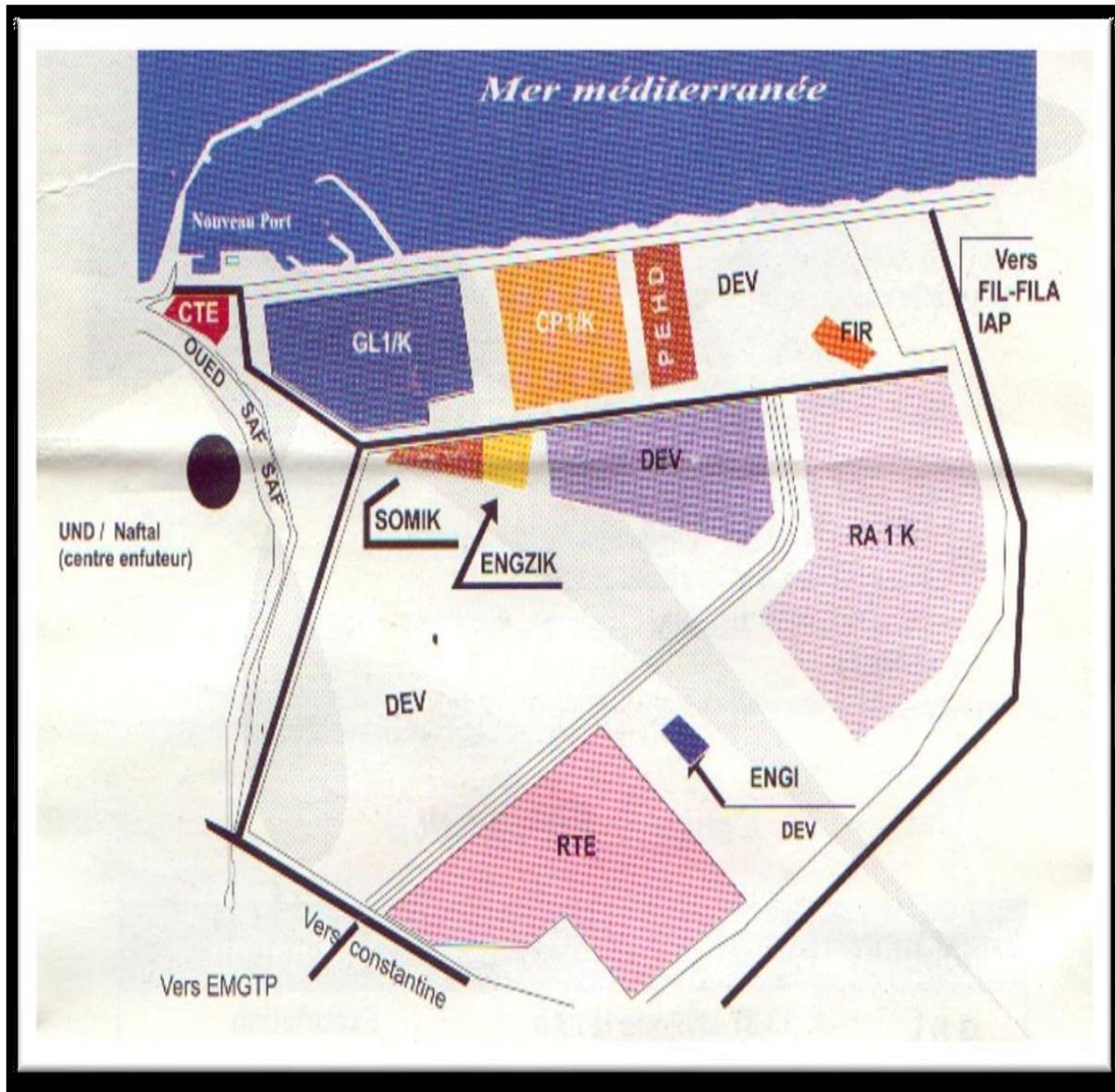


Figure I-1 : Position géographique du CP2K.

II.1. Activités du complexe CP2K :

Le CP2K est conçu pour produire du polyéthylène haute densité (PEHD) d'une capacité de 130 000 tonnes/an.

II.2. Description du complexe CP2K :

Le complexe est composé de 4 zones principales citées ci-dessous :

II.2.1. Zone d'off site :

Elle comporte les utilités (chaudières, air, azote, eau distillée, eau anti-incendie, eau potable et détente de gaz), l'activation du catalyseur.

II.2.2. Zone humide :

Elle s'appelle aussi zone de réaction, les matières premières avant d'entrer au réacteur passent par les traiteurs afin d'éliminer les impuretés.

II.2.3. Zone sèche :

Elle contient : l'extrudeuse, les soufflantes, les silos de stockage du produits (poudre et granulé) et l'ensachage.

II.2.4. Zone bâtiment :

Elle englobe : le bloc administratif, la cantine et les vestiaires, le bloc sécurité et l'infirmerie, le magasin de la pièce de rechange et l'atelier de maintenance, le bloc exploitation, la sous station haute et basse tension ainsi que la salle de contrôle et le laboratoire.

II.3. Les installations de procédé :

Les principales installations présentées dans la **figure I-2** sont :

- **Le réacteur** : Tuyauterie en boucle fermée destinée pour la polymérisation ;
- **L'extrudeuse** : Système de finition de produit sous forme de granulé ;
- **L'ensachage** : Système automatique d'emballage du PEHD.

Il existe d'autres installations auxiliaires nécessaires pour le procédé et qui sont :

- Production de vapeur, électricité, air etc.....
- Traitement des effluents.
- Stockage de la matière première et des additifs
- Magasin de stockage du produit fini.

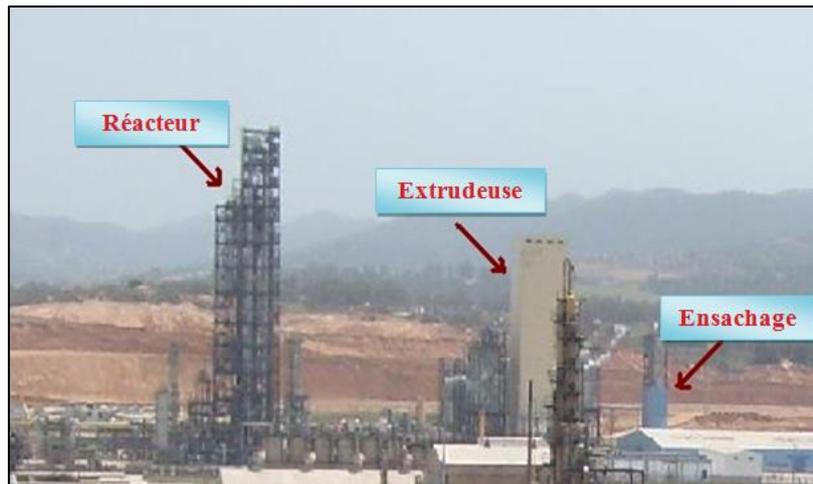


Figure I-2 : Photo représentative des principales installations de l'unité CP2K.

II.4. Organisation du complexe CP2K :

Le complexe CP2K est organisé comme suit :

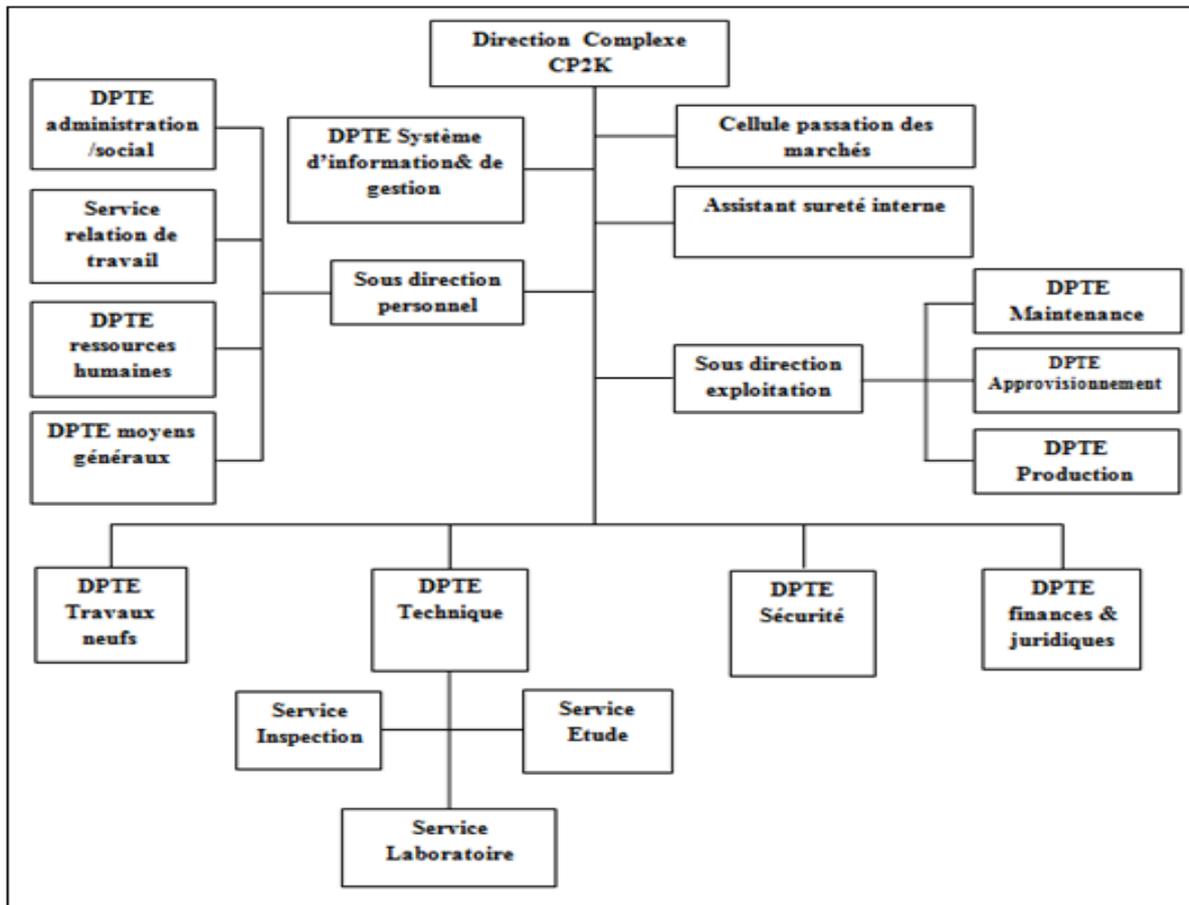


Figure I-3 : Organisation d'unité CP2K

III. Fonctionnement du Procédé PHILIPS :

L'usine de CP2K comporte deux procédés de production dans une même installation :

- Procédé Phillips.
- Procédé Ziegler.

Mais depuis son premier démarrage, elle n'utilise que le procédé Phillips, car le catalyseur utilisé dans le procédé Ziegler est cher par rapport à celui utilisé dans le procédé Phillips.

Le procédé Phillips, connu sous le nom de « PF process » ou procédé de particules, qui a été conçu pour l'usine de POLYMED, exige une grande pureté de la matière première et ne tolère que des quantités infimes de poisons, dont leur présence peut empêcher le bon déroulement du réacteur ou altérer la qualité du produit obtenu.

Ce procédé permet d'obtenir des polymères se situant dans une gamme d'indice de fluidité de 0,10 à 36 et une densité comprise entre 0,935 et 0,965.

III.1. Les charges utilisées :

- **L'éthylène** : la charge principale en phase gazeuse ;
- **L'isobutane** : le milieu réactionnel en phase liquide ;
- **L'hexène** : en phase liquide ;
- **Hydrogène** : en phase gazeuse avec de faibles quantités ;
- **Le catalyseur** : Trioxyde de chrome (Cr_2O_3) sur un support de silice.

III.2 Les conditions opératoires de la réaction de polymérisation :

Les deux conditions essentielles dans le réacteur sont :

- **La température** : de 93 à 110°C, selon le grade à produire.
- **La pression** : de 42 à 44 bars, selon la fermeture ou l'ouverture des vannes de décharge.

III.3 Les étapes du procédé PF :

Le procédé de particules « PF » est divisé en une série d'étapes ou systèmes :

- Traitement des matières premières;
- Activation et addition du catalyseur;
- Polymérisation dans un réacteur sous forme de boucle;
- Système de flash et séchage du polymère;
- Purification et récupération du gaz de recyclage ;
- Système de finition ;
- Ensachage.

III.3.1. Traitement des Matières Premières :

La matière première subit une série de traitement avant d'être injecté dans le réacteur, qui se différent entre l'éthylène et les autres réactifs ; ce dernier a de multiple traiteurs chacun selon son rôle d'élimination d'un poison spécifique qui sont sous l'ordre suivants : l'acétylène, l'oxygène, le mono puis le dioxyde de carbone enfin l'humidité ; par contre les autres réactifs comme l'isobutane (frais et recyclé), l'hexène et l'hydrogène n'ont qu'un seul traiteur pour chacun.

III.3.1.1 L'Ethylène :

Est la matière première du procédé, il est reçu à l'Usine, moyennant une tuyauterie provenant de l'installation d'éthylène adjacente à celle-ci, à 16,9 kg/cm²g et à la température ambiante. Pour l'élimination des impuretés trouvées dans l'éthylène qui résultent de son craquage ou de son stockage et transport, ils passent par les étapes présentées dans le schéma ci-dessous :

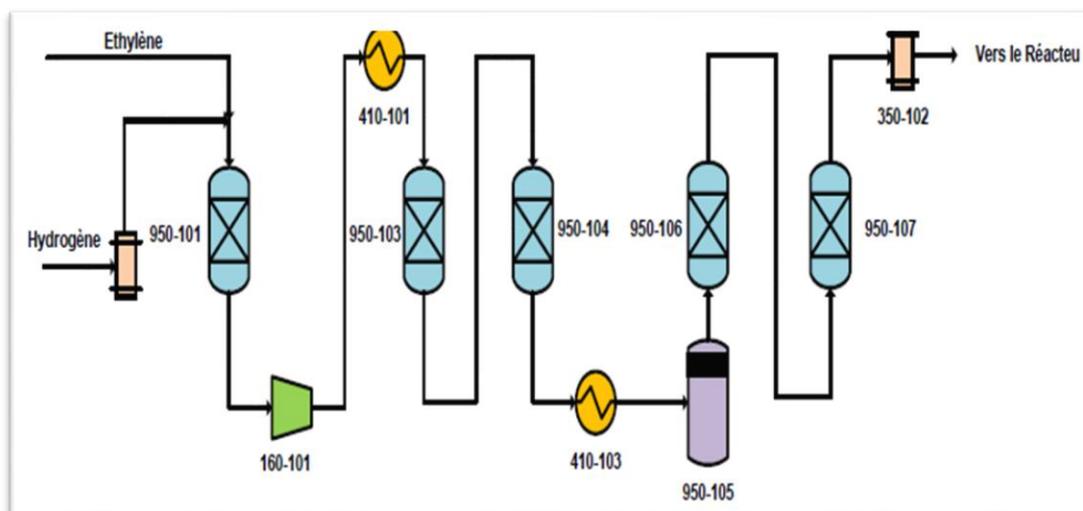


Figure I-4: Traitement de l'éthylène

III.3.1.1.1. L'élimination de l'acétylène :

L'hydrogène passe à travers le filtre 350-133, où sont éliminées les particules solides, puis il se mélange avec l'éthylène et ils passent au convertisseur de l'acétylène 950-101. Il contient 2453 kg du catalyseur BASF RO-20/13, pour l'élimination de l'acétylène par addition de l'hydrogène et la conversion en éthylène selon la réaction (1.1).



III.3.1.1.2. L'élimination de l'oxygène :

Le réacteur d'élimination de l'oxygène contient 12350 kg du catalyseur BASF R3-15, comme présente la **figure I-5**.

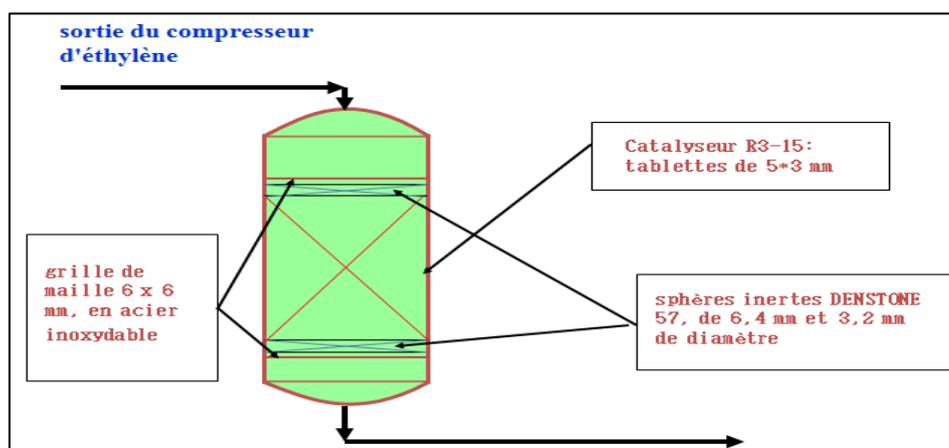
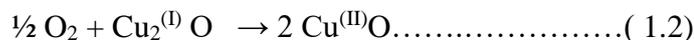
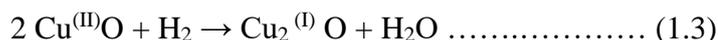


Figure I-5: Réacteur d'élimination d'O₂

En opération normale, le flux d'éthylène à travers le réacteur est dans le sens descendant. La réaction entre l' O_2 et le support solide est mentionnée ci-dessous :

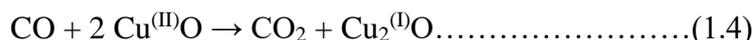


Un seul réacteur se trouvera en service par contre le second sera en régénération, cette dernière se passe selon la réaction chimique suivante :



III.3.1.1.3. L'élimination de monoxyde de carbone (CO) :

Le courant d'éthylène continue son parcours en passant par les réacteurs d'élimination du monoxyde de carbone 950-104 A/B qui contiennent 12350 kg d'un catalyseur BASF R3-15 à base de CuO comme présente la **figure I-6**, l'élimination se passe suivant la réaction (1.4) :



Le catalyseur utilisé dans ce traitement subit une saturation donc il faut faire une régénération suivant cette réaction :

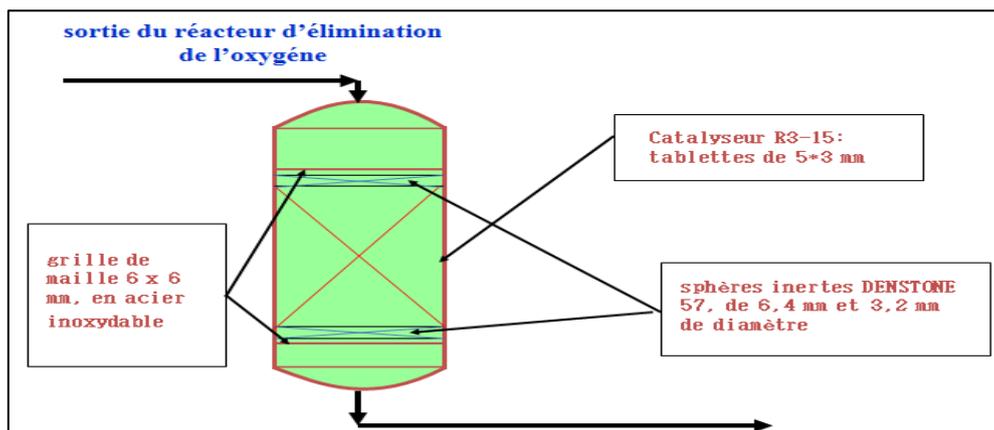


Figure I-6: Réacteur d'élimination de CO

III.3.1.1.4. L'élimination du dioxyde de carbone (CO₂) :

Le dioxyde de carbone présent dans le courant d'éthylène doit être éliminé, car c'est un poison fort pour le catalyseur XPF utilisé dans la réaction de polymérisation. Les réacteurs 950-106 A/B contiennent 2 types d'alumines Selexsorb CD et Selexsorb COS.

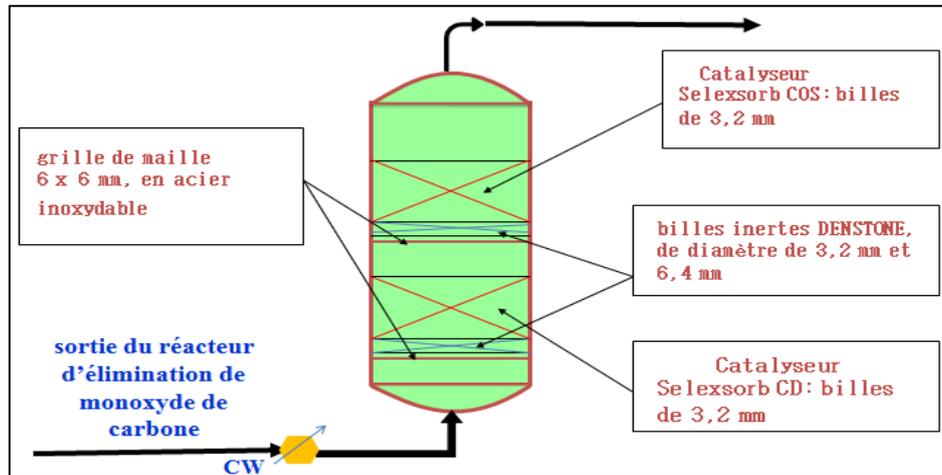
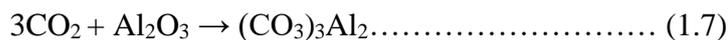


Figure I-7: Réacteur d'élimination de CO₂

Le catalyseur utilisé dans cette opération est à base d'Al₂O₃, Na₂O₃ d'où le dioxyde de carbone forme un composé complexe avec l'oxyde de sodium à l'intérieur de la structure moléculaire de l'alumine selon les réactions chimiques suivantes :



Le CO₂ sera retenu par l'alumine jusqu'à ce que les gaz chauds de régénération rompent les liaisons et que le dioxyde de carbone soit entraîné hors du lit. Comme explique la réaction suivante :



III.3.1.1.5. L'élimination de l'H₂O :

L'éthylène est séché dans les sècheurs 950-107 A/B. Le flux de l'éthylène traversant le lit est dans le sens ascendant. L'eau et le méthanol qui sont éliminés du courant d'éthylène sont retenus dans un lit à tamis moléculaire, ZEOCHEM 13X.

Le sécheur fonctionne selon un principe d'adsorption physique qui est une fixation des molécules d' H_2O sur la surface poreuse de l'adsorbant jusqu'à la saturation de ce dernier. Qui sera régénéré tous les 14 jours avec un courant d'azote chaud.

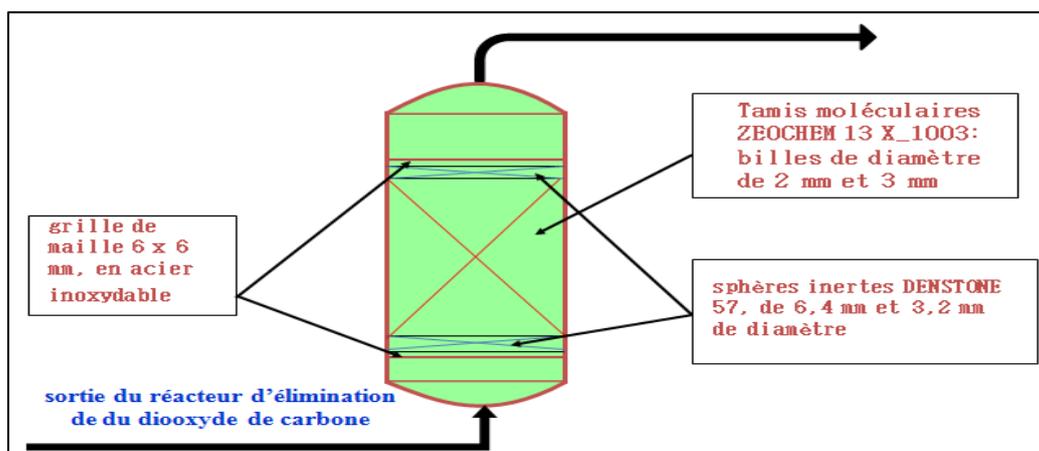


Figure I-8: Réacteur d'élimination d' H_2O

III.3.1.2. L'hexène :

L'hexène est le composé ajouté en petites quantités au réacteur pour produire des copolymères, il altère la structure moléculaire du polymère et change donc les propriétés physiques de ce dernier.

Avant qu'il entre dans le réacteur il passe par des étapes de traitements. il passe par la colonne de dégazage 950-111 pour éliminer le gaz absorbés dans le courant puis il sera séché dans le traiteur d'élimination de l'eau 950-114, qui fonctionne par l'adsorption sur un tamis moléculaire ZEOCHEM 13X, type 1003.

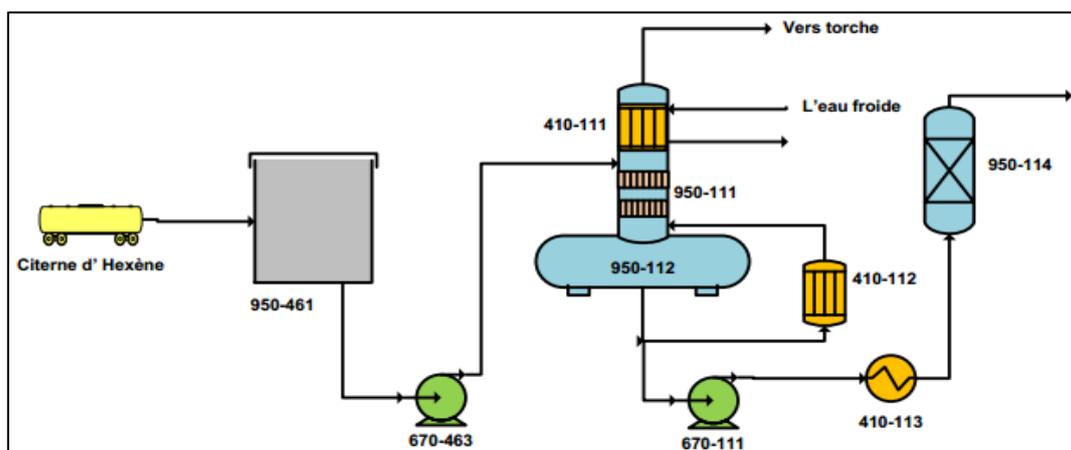


Figure I-9 : traitement de l'hexène

III.3.1.3. L'isobutane :

Il existe deux types d'isobutane : l'isobutane frais et l'isobutane de recyclage

III.3.1.3.1 Traitement d'isobutane frais :

L'isobutane frais avant d'être incorporé à la production passe par des étapes de traitements. Il passe par la colonne de dégazage 950-121 pour éliminer le gaz absorbés dans le courant puis il sera séché dans le traiteur d'élimination de l'eau 950-124 A/B, qui fonctionne par l'adsorption sur un tamis moléculaire ZEOCHEM 13X, type 1003, ces sécheurs exigent une régénération tous les 30 jours.

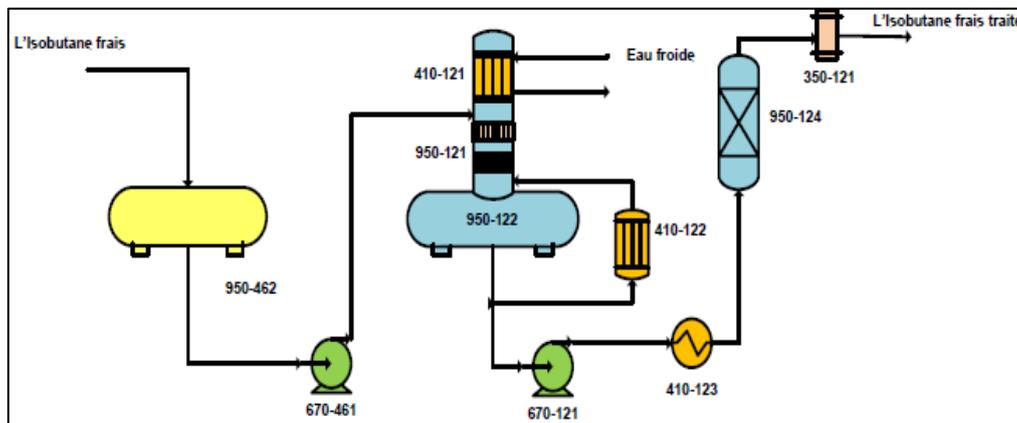


Figure I-10: Schéma représentatif du système de dégazage de l'isobutane

III.3.1.3.2. Traitement d'isobutane recyclé :

Est l'essentiel de l'isobutane utilisé dans l'unité car il est récupéré dans presque sa totalité. Il est pompé du réservoir de stockage 950-176 vers les sécheurs d'isobutane de recyclage 950-125 A/B, ces sécheurs exigent une régénération tous les 30 jours.

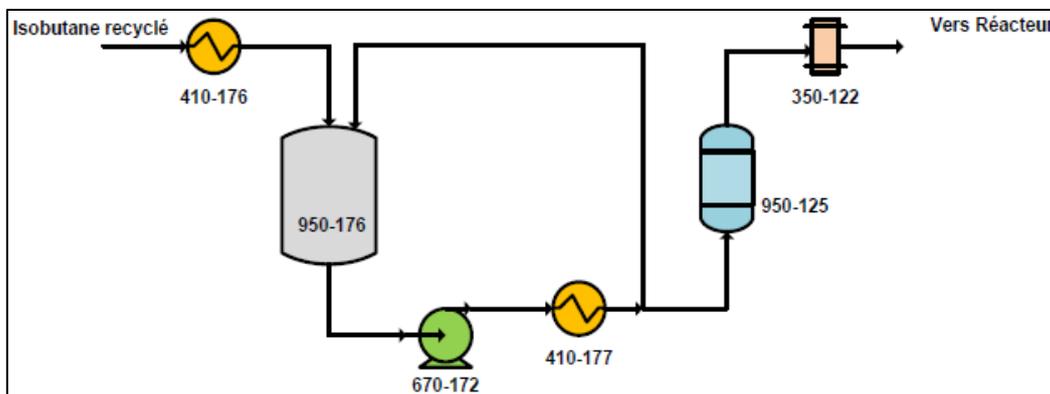


Figure I-11: Schéma représentatif du système de traitement de l'isobutane recyclé

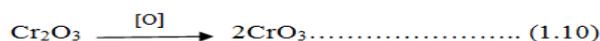
III.3.1.4. Hydrogène :

L'hydrogène est additionné au réacteur pour contrôler l'indice de fluidité tout en modifiant la longueur de la chaîne du polymère. Avant d'être incorporé, il doit être soumis au processus de séchage dans les sècheurs 950-132 A/B où l'eau présente dans le courant d'hydrogène est retenue sur deux lits superposés du tamis moléculaire ZEOCHEM 13X.

III.3.2. Activation et addition du catalyseur :

Le catalyseur type PF (PHILLIPS), et avant d'être incorporer dans le réacteur de la polymérisation, doit être activé ; l'objectif de cette activation est le changement de l'état d'oxydation du chrome de Cr^{+3} à Cr^{+6} selon la réaction (1.10) pour éliminer l'eau et les volatils par le contact avec l'air sec et chaud dans un lit fluidisé

Le catalyseur est ajouté au réacteur sous forme d'une solution de catalyseur en isobutane Frais (boue de catalyseur). Dans le réacteur en contact avec l'éthylène il change de valence de Cr^{+6} à Cr^{+2} .



III.3.3. Polymérisation d'éthylène :

La réaction de polymérisation se passe dans le réacteur 950-155 en forme de boucle fermée qui est une tuyauterie en acier au carbone, de diamètre interne de 560 mm, composé de quatre tronçons verticaux, unis par des tronçons horizontaux. Celles-ci, de 760 mm de diamètre extérieur, ont des conditions opératoires pour la pression et la température de 42,2 kg/cm² et de 85 à 110 °C respectivement.

La réaction de polymérisation est exothermique, à raison de 800 kilocalories par kilogramme de polymère formé. Cette chaleur de réaction s'élimine au moyen du réfrigérant qui circule dans les chemises des quatre tronçons verticaux du réacteur. Ce dernier dispose de six pattes pour la décantation du polymère solide contenu dans le mélange polyéthylène-isobutane puis le produit soit déchargé et transférer vers la chambre de flash 950-161.

III.3.3.1. Système de flash et séchage du polymère :

Le mélange déchargé du réacteur par l'intermédiaire des vannes de décharge « PTO » avec une pression de 42,2 kg/cm²g est transporté au moyen des lignes de flash du réacteur jusqu'à la chambre de flash 950-161 où la pression normale d'opération est de 0,37 kg/cm²g. Dans celles-ci, le mélange est réchauffé par l'eau chaude ce qui favorise la vaporisation de l'isobutane, l'éthylène, l'hexène et l'hexane. Ces derniers sous forme de vapeurs sortent par la tête de la chambre de flash et se dirigent au système de purification et de récupération du gaz de recyclage et les traces qui sont présentes dans les pores de polymère, sont séparées et éliminées en présence d'azote dans la colonne de purge.

Le polymère se décharge par gravité à partir du fond de la chambre de flash vers la Colonne de purge ou, il sera séché et déchargé par le fond de celle-ci vers les silos de poudre au moyen de transport pneumatique.

En cas de feu, de défaillance de la pompe du réacteur, d'obstructions dans les lignes entre les pattes de décantation du réacteur et la chambre de flash, le contenu du réacteur est envoyé à la chambre de flash alternative 950-164 qui est un dispositif de secours pour le réacteur.

III.3.3.2. Purification et récupération du gaz de recyclage :

Le gaz de flash provenant de la tête de la chambre de flash ou de la chambre de flash alternative va être soumis à un système d'élimination des solides et de purification et récupération du solvant. Pour cela, le gaz de flash, après avoir traversé le cyclone, est envoyé au filtre à manches puis au Filtre de garde, une fois les solides récupérés, le gaz est envoyé vers un système de purification du gaz à travers le compresseur de gaz de recyclage.

Après la compression, le courant entre dans la colonne d'isobutane de recyclage pour séparer l'isobutane des composants tel que l'éthylène, l'hexène, l'hexane et autres matières lourdes qu'il comporte.

Le produit d'extraction latérale de la colonne de purification est l'isobutane de recyclage récupéré est envoyé au stockage. Le courant du fond de la colonne d'isobutane de recyclage est envoyé vers la colonne de deshexaniseuse d'où l'hexène/hexane récupéré par le fond de cette dernière, est envoyé à la torche.

III.3.4. Système de Finition :

Le polyéthylène produit est transporté sous forme de poudre à partir de la décharge de la colonne de purge jusqu'aux silos de stockage ou au réservoir d'alimentation de l'extrudeuse. Cela s'effectue au moyen d'un système de transport pneumatique en circuit fermé d'azote. Le polyéthylène sous forme de poudre, après l'ajout d'additifs spécifiques pour chaque grade, est soumis dans l'extrudeuse à un procédé de finition qui consiste essentiellement à lui donner la forme finale pour la vente du produit. Dans cette installation d'extrusion s'effectue la fusion et la granulation de polymère. La température de fusion du produit est de l'ordre de 250- 275°C.

La granulation se réalise en circuit fermé d'eau sous pression. Le polyéthylène produit est pneumatiquement transporté vers les silos mélangeurs pour leur homogénéisation. A partir de là, il peut être transféré vers les silos de chargement en vrac de camions ou vers les silos de stockage ou vers les silos d'alimentation aux lignes d'ensachage et palettisation.

III.3.5. Ensachage :

Est une ligne complète d'un système automatique d'emballage du PEHD granulés. Cette ligne est équipée d'une ensacheuse munie d'un doseur massique à poids net et une soudeuse des sacs, d'un transporteur avec une imprimante et un détecteur de métaux, un palettiseur avec un contrôleur de vitesse et d'une emballeuse avec housseuse et un four, afin d'obtenir une palette avec 11 couches, chacun contient 5 sacs de 25 kg.

IV. Contrôle de produit :

Les renseignements fournis à la production concernant la matière première et les produits de la réaction se font de façon continue par le laboratoire qui est considéré comme les yeux de la production ; il assure le suivi et le contrôle de :

- La composition de la matière première et les produits entrants dans la réaction et leur état de pureté.
- Des études de recherches : l'ajout des additifs, des charges ...etc.

- La qualité du produit fini, ainsi que les produits intermédiaires nécessaires au bon fonctionnement de l'unité ; eau, huiles, catalyseurs... ;
- Du produit fini (PEHD) et de répondre aux interrogations et réclamations des clients... ;
- Des fiches techniques préparées et délivrées et des certificats de qualité du produit fini.

A chaque grade correspond une fiche technique qui est remise au client. Cette fiche comprend tous les renseignements concernant le produit.

Référence bibliographique

[1] : Manuel d'opération, CP2K, INTEDRA.

Chapitre II :

Les polymères et le polyéthylène haute densité

I. Généralités sur les polymères

I.1. Historique :

L'histoire des polymères remonte à plusieurs milliers d'années, avec l'utilisation de matériaux naturels tels que le caoutchouc, la soie et la cellulose. Cependant, le véritable développement de la science des polymères a commencé au XIX^e siècle, avec la découverte du processus de vulcanisation du caoutchouc par Charles Goodyear en 1839. Cette découverte a été un jalon important dans le développement des polymères et a été le début de plusieurs recherches et études sur les propriétés des polymères naturels et la synthèse des polymères artificiels.

Dans les années 1950 et 1960, la recherche sur les polymères s'est intensifiée, ce qui a conduit à des avancées majeures [1], et c'est avec le développement des polymères de synthèse que la science des matériaux macromoléculaires a pris son essor. En effet, il devenait possible d'obtenir des matériaux à faible coût, faciles à élaborer présentant de plus une faible densité et une bonne inertie chimique associée à une forte résistivité électrique [2].

I.2 Définitions :

Le mot polymère nous vient du grec. Les racines « poly et mères » signifient plusieurs parties. On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes dont sa formule est symbolisée par celle de l'unité répétitive, mise entre parenthèses et accompagnée d'un indice « n » qui indique le nombre de monomères constituant chaque chaîne de polymères. Lorsque ce nombre « n » est inférieur à une dizaine de polymère reçoit le nom d'oligomère. [3]

I.3.Synthèse des polymères :

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liant des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères. Cette réaction est en général

aléatoire, de sorte que toutes les chaînes d'un polymère n'ont pas la même longueur. Chaque chaîne polymère est caractérisée par son degré de polymérisation, et par sa masse molaire [4]

Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation du composé macromoléculaire, on distingue traditionnellement deux types principaux de réactions de polymérisation :

I.3.1. Les polymérisations par étapes ou polycondensations :

Pour lesquelles la formation de la macromolécule résulte de la réaction par étapes entre fonctions réactives portées par les molécules monomères ou polymères ;

I.3.2. Les polymérisations en chaîne ou polyaddition :

Pour lesquelles un centre actif initial unique permet la formation d'une chaîne polymère.

La préparation de certains polymères tridimensionnels (thermodurcissable) peut faire intervenir successivement les deux types de réactions. [5]

I.4. Classification des polymères organiques :

I.4.1 Selon leur origine :

a) **Les polymères naturels** : Issus des règnes végétal ou animal.

On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc. [6]

b) **Les polymères artificiels (dérivés des polymères naturels)** : Obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; comme les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) [6] et l'ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre). [7]

c) **Les polymères synthétiques** : Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels. [7]

Comme par exemple : le Polychlorure de vinyle (PVC), polypropylène (PP), polyéthylène (PE), poly tétra fluoré éthylène (PTFE, " téflon "), polycarbonate (PC), polystyrène (PS), poly-diméthyle siloxanes (silicone). [8]

I.4.2. Selon leur morphologie:

La cristallinité est liée à la régularité de la structure ordonnée et aussi à la mobilité des groupes d'atomes constituant les chaînes macromoléculaires.

a) **Les polymères amorphes** : (Figure II-1) Ils sont transparents. En dessous de leur température de transition vitreuse (ramollissement) ils sont à l'état vitreux. Ils sont généralement peu résistants à la rupture, l'adjonction de particules d'élastomère permet de les rendre plus ductiles. Les chaînes macromoléculaires peuvent être orientées au cours de la mise en œuvre, ce qui leur confère des propriétés anisotropes.

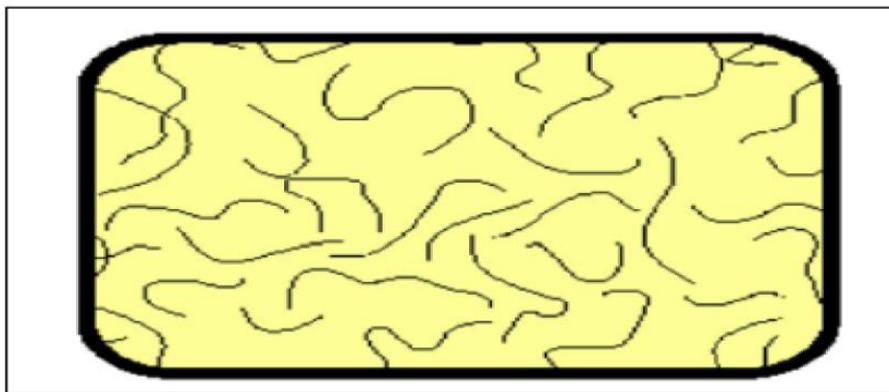


Figure II-2 : Polymère amorphe [10]

b) **Les polymères semi-cristallins** : Ils sont constitués de phases cristallines et de phases amorphes du même polymère (Figure II-3), avec une microstructure souvent complexe ; leurs structure moléculaire est hautement ordonnées, avec des points de fusion très précis. Elles ne ramollissent pas à mesure que la température augmente, puis se transforment rapidement en un liquide à basse viscosité. Ces matières ont un flux anisotrope, se retirant moins dans la direction du flux que transversalement au flux. Elles ont une excellente résistance chimique et des propriétés mécaniques généralement bonnes.

Les semi -cristallines renforcées ont des propriétés haute-températures bien meilleures, et conservent des niveaux de résistances et de rigidité au-delà de leur température de transition vitreuse [9].

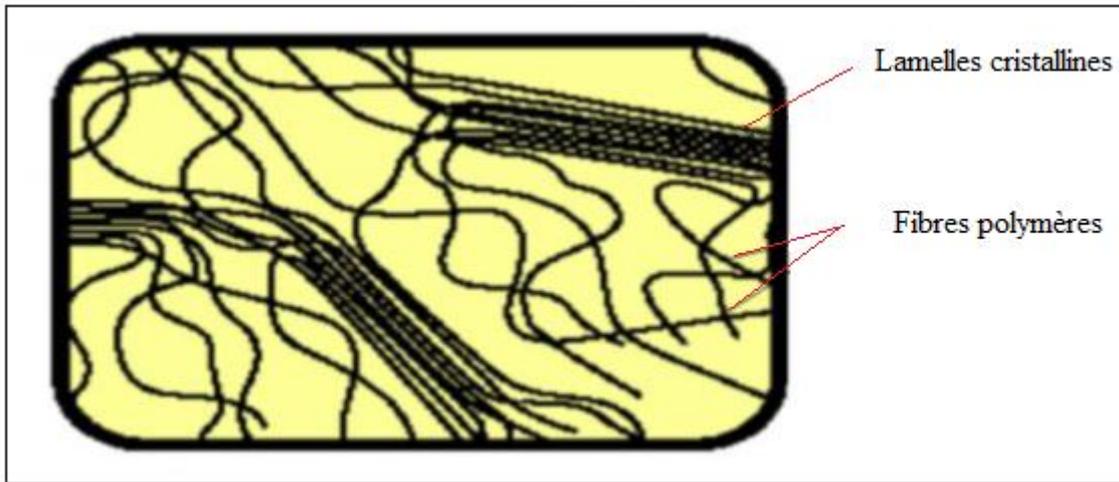


Figure II-4 : Polymère semi-cristallin [10]

I.4.3. Selon le comportement thermique :

a) **Les thermoplastiques** : A température ambiante, ces matériaux sont solides. Leurs particularités structurales sont une taille des molécules limitée et une structure linéaire ou ramifiée. C'est ce qui leur confère de très bonnes propriétés mécaniques comme la ductilité. [11]

Par chauffages et refroidissements successifs, on peut modifier l'état et la viscosité des matières thermoplastiques, de façon réversible. [12]. Sous l'effet de la chaleur, Ils deviennent souples, malléables, une fois refroidissent ils durcissent à nouveau [13]

Un chauffage progressif provoque la fusion du polymère ou sa transformation en un fluide visqueux qu'il est possible de les moulés et remodelés dans pratiquement n'importe quelle forme et après refroidissement, le polymère retrouve son état solide en gardant sa nouvelle forme [14] ; ce phénomène réversible permet le recyclage : Les objets sont broyés et fondus pour élaborer d'autres. [11]

Parmi les principaux thermoplastiques, on cite : le polyéthylène PE, le polypropylène PP, le polystyrène PS, le polychlorure de vinyle PVC, les polyamides PA [11].

b) **Les thermodurcissables (thermorigides)**: Un thermodurcissable est un produit poudre à mouler solide, ou résine liquide transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel fini, amorphe, infusible et insoluble que l'on qualifie de thermo durci [7].

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 [14].

Les thermodurcissables représentent 20%, pourcentage volumique, de matières plastiques [15].

c) **Caoutchouc ou élastomères** : Les caoutchoucs sont souples à température ambiante. La plupart d'entre eux sont des matériaux amorphes et ne possèdent pas de point de fusion. Par contre, ils ont un point de transition vitreuse, qui se situe bien en dessous de la température ambiante. En dessous de cette température, ils sont rigides [6].

Ce sont des polymères caoutchouteux réticulés chimiquement ou physiquement qui peuvent être facilement étirés à des extensions élevées et retrouvent rapidement leurs dimensions d'origine lorsque la contrainte est relâchée [14].

Exemples d'élastomères : Caoutchouc naturel, polybutadiène, polyisoprène [16].

I.5. Techniques de polymérisation :

Quel que soit le type de polymérisation (polymérisation en chaîne, polycondensation) auquel elles se rattachent, les réactions de synthèse industrielle des polymères sont effectuées selon cinq techniques principales : polymérisation en masse, en solution, en suspension, en émulsion, en phase gazeuse. [5]

I.5.1. Polymérisation en masse :

Dans la polymérisation en masse, le polymère est produit dans un réacteur aux performances élevées, dans lequel il n'y a que le monomère avec une faible quantité

d'initiateur, le système réactionnel peut être constitué soit du monomère pur en présence de son seul système d'amorçage s'il s'agit d'une polymérisation en chaîne ; soit des deux monomères fonctionnels s'il s'agit d'une polymérisation par étapes.

La réaction peut être conduite avec ou sans agitation du milieu, en phase homogène ou hétérogène suivant la solubilité ou l'insolubilité du polymère dans son propre monomère. L'amorceur choisi doit être soluble dans le monomère et donc, le plus souvent, organosoluble.

Les procédés de polymérisation en masse sont caractérisés par un degré de pureté du produit très élevé, par des faibles coûts de séparation ainsi que par un taux élevé de viscosité dans les réacteurs. Mais son défaut majeur est lié à l'importance du dégagement thermique, les réactions exothermique, l'énergie d'activation élevée mises en jeu et la tendance à effet de gel rendent difficile la dissipation de la chaleur et donc une polymérisation difficile à contrôler.

Ces inconvénients (maîtrise du dégagement thermique et du degré de polymérisation) sont surmontés en effectuant la réaction en deux étapes : Prépolymerisation jusqu'à 30 à 40 % de conversion, suivie d'une polymérisation finale du sirop dans un autre réacteur adapté au contrôle thermique de la réaction. [17-5-18]

Les types de produits générés par les procédés en masse sont : les polyoléfines, le polystyrène, le chlorure de polyvinyle, le polyméthacrylate de méthyle, les polyamides et les polyesters [17]

I.5.2. Polymérisation en solution :

La polymérisation en solution est effectuée cette fois dans une solution de monomère en présence d'un solvant du polymère, dont le rôle essentiel est de permettre un contrôle de dégagement thermique lors de la réaction [5] et de réduire l'intensification rapide de la viscosité dans le mélange réactif. Elle est la méthode la plus utilisée pour la polymérisation de croissance en chaîne. Le polymère peut être soluble ou non dans le solvant ; dans ce dernier cas de figure, le polymère est précipité dans la solution (au-delà d'une certaine masse molaire critique).

Les procédés de cette polymérisation sont caractérisés par un transfert satisfaisant de la chaleur de réaction, par des coûts de séparation élevés, par une utilisation régulière de

solvants toxiques et/ou inflammables ainsi que par des traces de solvant contaminant le produit final.

Les types de produits générés par les procédés en solution sont : le polyacrylonitrile, l'alcool polyvinylique, CSB, BR, EPDM et le polyéthylène [17]

I.5.3. Polymérisation en suspension :

Dans la polymérisation en suspension, la réaction chimique est réalisée dans des gouttes en suspension dans le solvant (l'eau en général) en présence d'un agent de surface (agent de suspension) dont le seul rôle est de stabiliser ces gouttes (généralement un polymère hydrosoluble), le monomère et l'initiateur sont tous les deux insolubles dans le solvant.

La polymérisation en suspension produit des particules de latex allant de 1 à 1000 μm . Le monomère est précipité sous forme de gouttes mais l'initiateur est présent dans ces gouttes (et non pas dans la phase aqueuse) [17]. Chaque gouttelette de la suspension peut être considérée comme un système isolé de polymérisation en masse. En fin de réaction (à taux de conversion élevé), la suspension est lavée et les particules de polymère (diamètre : 0,1 à 1 mm) sont séparées et séchées [5].

La polymérisation en suspension est caractérisée, d'une part, par un transfert satisfaisant de la chaleur de réaction (du fait que la phase aqueuse peut évacuer la chaleur générée presque en totalité), par une faible viscosité de dispersion, par des faibles coûts de séparation et, d'autre part, par le caractère discontinu du procédé, par une quantité relativement élevée d'eaux usées, et des résidus d'agents de suspension dans le produit fini et dans les flux de déchets.

Les types de produits générés par les procédés en suspension sont : le chlorure de polyvinyle, le polyméthacrylate de méthyle, le polystyrène (HIPS et PSE), le polytétrafluoréthylène et les polyoléfinés comme boues liquides dans les composants du pétrole [17]

I.5.4. Polymérisation en phase gazeuse :

Le monomère est, cette fois, introduit en phase gazeuse sur un catalyseur solide finement divisé (quelques micromètres), en concentration suffisamment faible. La technique

est celle du lit fluidisé où l'introduction du monomère, au sein de la masse catalytique, permet à la fois l'agitation du milieu (suspension des particules de catalyseur dans le courant gazeux), la régulation de dégagement thermique dû à la polymérisation et le contact étroit entre le gaz et la particule solide de polymère en croissance. Le catalyseur solide est introduit en continu et le monomère résiduel est recyclé, tandis que le polymère soutiré sous forme de poudre à la base du réacteur est, après dégazage, directement utilisable [5].

Les procédés de phase gazeuse permettent une élimination facile de la chaleur de réaction ; ils génèrent peu d'émissions et de déchets et ils ne nécessitent aucun solvant supplémentaire. Les procédés en phase gazeuse ne sont pas applicables à tous les produits finaux et les coûts d'investissement sont relativement élevés. Habituellement, les procédés en phase gazeuse ne s'appliquent qu'aux polyoléfines légers: polyéthylène et polypropylène [17] et ne nécessite que des températures modérées (80 à 100°C), de faibles pressions (2 à 4 MPa) [5]

I.5.5. Polymérisation en émulsion :

Dans la polymérisation en émulsion, la réaction chimique est réalisée dans des structures en émulsion appelées micelles en suspension dans un solvant. Le monomère possède qu'un très faible (mais fini) coefficient de solubilité dans milieu dispersant (eau), est maintenu sous forme d'émulsion micellaire grâce à un agent tensioactif (en général anionique) dont un de ses rôles est de contribuer à la stabilisation de ces gouttes par adsorption à l'interface goutte/eau car il comporte dans sa molécule une partie hydrophile et une partie hydrophobe et à une agitation adaptée. Il se forme ainsi dans l'eau des agrégats micellaires de molécules d'émulsifiant contenant des monomères dans leur partie hydrophobe. La majeure partie du monomère est présent initialement dans les gouttes dispersées, Toutefois, certains monomères sont présents dans la phase aqueuse.

Les chaînes de croissance oligomères par radical libre co-micellisent avec les micelles existantes de l'agent de surface anionique ajouté. Le lieu primaire de la polymérisation se déplace maintenant vers les micelles, où le monomère solubilisé peut, à ce stade, amorcer la polymérisation. Alors que la polymérisation (dans les micelles) se poursuit, les particules et la distribution du monomère sont progressivement poussées vers la droite. Le processus de polymérisation continue dans les particules de croissance, jusqu'à ce que le monomère présent dans les gouttes et la solution libre soient totalement évacués. La taille des particules finales

est contrôlée par le nombre de micelles présentes (c'est-à-dire la concentration de l'agent de surface initial).

Les procédés en émulsion présentent généralement une faible viscosité de dispersion, un transfert de chaleur satisfaisant, des vitesses de conversion élevées et ils conviennent à la fabrication de polymères ayant une masse molaire élevée. Ils sont aussi caractérisés par des coûts de séparation élevés, et par des résidus d'émulsifiants dans le produit et dans les flux de déchets. [17-5]

Les types de produits générés par les procédés en émulsion sont : ABS, le chlorure de polyvinyle, PTFE, CSB, NBR, PVA, PMMA et les polyacrylates pour les peintures. [17]

I.6. Avantages des polymères :

Les polymères procurent souvent des avantages à de nombreuses applications notamment

- Des propriétés d'isolation électrique adaptée aux câblages, aux interrupteurs, aux prises de courant, aux outils électriques et à l'électronique
- Des réductions de poids, dont résultent des économies en matière de transport et de carburant.
- Une transparence optique adaptée à l'emballage, à l'éclairage et aux applications en rapport avec des lentilles.
- Une résistance à la corrosion qui est importante dans les domaines de la plomberie, de l'irrigation, des vêtements imperméables et des articles de sport.
- Une résistance aux produits chimiques, aux champignons et aux moisissures.
- Une transformation aisée qui permet l'obtention de formes complexes.
- Des économies réalisées par rapport à des solutions alternatives. [17]

I.7. Quelques procédés de mise en forme des polymères :

Le polymère est mélangé à différents produits (charges, stabilisants...), pour élaborer une formulation qui se présente le plus souvent sous forme de poudre ou de granules. Cette formulation est ensuite fondue ou plastifiée à la fois par conduction thermique depuis les parois de l'outillage de mise en forme et par dissipation d'énergie mécanique, cette matière liquide très visqueuse est ensuite forcée dans un outillage qui va donner une première forme

au produit (tube, jonc, film...) ; cette matière mise en forme est alors refroidie pour obtenir le produit final. [6]

Les polymères thermoplastiques sont mis en forme à l'état fondu pour les semi-cristallins, et à l'état plastifié (c'est-à-dire au-dessus de la transition vitreuse) pour les amorphes. Les thermodurcissables sont d'abord plastifiés et formés. [19]

La transformation dépend des propriétés du polymère (homogénéité, rhéologie, propriétés thermiques et dimensionnelles), des propriétés finales désirées et des conditions économiques. [20]

I.7.1. L'extrusion :

L'extrusion est un procédé continu permettant de fabriquer des articles de section constante, elle représente environ 35 % en poids de la transformation des thermoplastiques à l'exception de certains polyimides et du polybenzimidazole(PBI)[20]. La plupart des polymères passent au moins une fois dans une extrudeuse mono vis ou bi vis, seul une partie de ces granulés sera extrudée par la suite [21]. Parmi les produits extrudés, les films sont largement majoritaires (environ 60 %) suivis des tubes et tuyaux (un peu plus de 20 %) puis des feuilles (un peu plus de 15 %).[20]

L'extrusion implique un certain nombre d'opérations de traitement utilisés conjointement ou séparément [22] ; Le cycle d'extrusion se déroule en quatre ou cinq phases :

- plastification de la matière par le travail mécanique de la vis et l'apport de chaleur du système de chauffage ;
- mise en pression du matériau ;
- éventuellement dégazage ;
- mise en forme par passage du matériau sous pression et chaud à travers la filière ;
- refroidissement jusqu'à consolidation physique suffisante du profilé. [20]

- **Principe de l'extrusion :**

L'extrudeuse (présenté dans la **figure II-3**) reçoit les granulés thermoplastiques dans une trémie (c), et le force de la gorge d'alimentation (d) à travers une filière (f). Le dé peut être circulaire pour la production d'une tige ou d'un tuyau, ou plat pour la production d'une

feuille, ou il peut avoir tout profil souhaité pour la production continue de presque tous les produits de forme uniforme. La vis (a) fait avancer le polymère à travers un cylindre chauffé (barillet) (b) vers une plaque de disjoncteur et un protecteur tamis (e) avant qu'il n'entre dans la matrice (f). Le processus d'extrusion peut être divisé en une alimentation ou zone de transport, une zone de compression ou de transition et une zone de comptage.

En plus de déplacer et de façonner le matériau fondu, les extrudeuses agissent également pour disperser les additifs. [22]

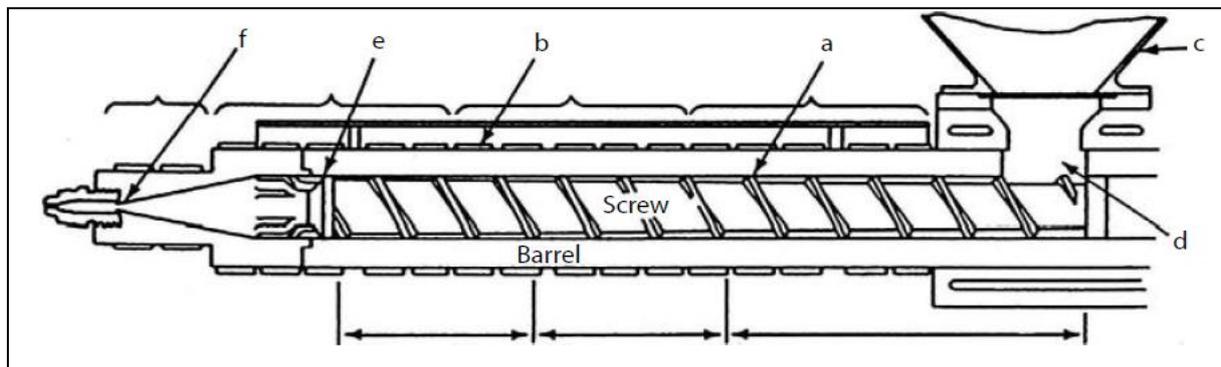


Figure II-5: Schéma d'une extrudeuse [23]

I.7.2. L'injection :

Le moulage par injection est utilisé pour produire des formes différentes, souvent très complexes comme les pièces de machine, les fiches électriques et l'équipement médical notamment les seringues [17] ; Ce type de moulage permet la production rapide et économique de petites et grandes pièces, et la même machine peut être utilisée pour mouler de nombreux articles différents [22]. Bien que l'injection couvre un large spectre, elle ne peut pas s'appliquer aux PTFE, polybenzimidazole (PBI) et certains polyimides [20].

Une presse à injecter ou presse d'injection haute pression (**Figure II-6**) est une machine qui ressemble à une extrudeuse mono-vis, à la différence près que la vis peut être animée d'un mouvement de va-et-vient selon son axe [19]. Le moulage par injection consiste à forcer, à injecter, le polymère fondu dans un moule où il refroidit devenant solide. Le moule se sépare permettant au matériau moulé d'être libéré. Les pièces du moule sont à nouveau rejointes et le processus recommence [22]. Le cycle d'injection d'une pièce se déroule en cinq phases :

- Plastification : dans cette première phase, l'extrémité du fourreau est obturée par la buse et la vis tourne en reculant pour accumuler en tête de vis le polymère plastifié et chaud ;

- Remplissage : lorsque la quantité voulue de la résine nécessaire à l'injection d'une moulée est plastifiée, la buse s'ouvre et la vis fait office de piston pour injecter sous haute pression et à grande vitesse le polymère dans le moule fermé refroidi à une température nettement inférieure à celle de la résine injectée ;

- Compactage : en se refroidissant dans le moule, le polymère se contracte, ce que l'on compense partiellement en maintenant la pression pendant que l'on continue à injecter du polymère fondu. Le processus cesse lorsque la matière contenue dans le canal d'alimentation reliant la buse de la presse à injecter au moule est solidifiée ;

- Refroidissement et maintien : le refroidissement du polymère, lent en raison de sa faible conductivité thermique, est poursuivi jusqu'à une consolidation physique suffisante de la pièce

- Ejection : l'opération de démoulage est manuelle ou plus souvent automatisée. Pour des raisons économiques, l'éjection intervient le plus rapidement possible, dès que la pièce est manipulable sans déformation, mais le refroidissement complet n'est obtenu qu'après la sortie du moule. [20]

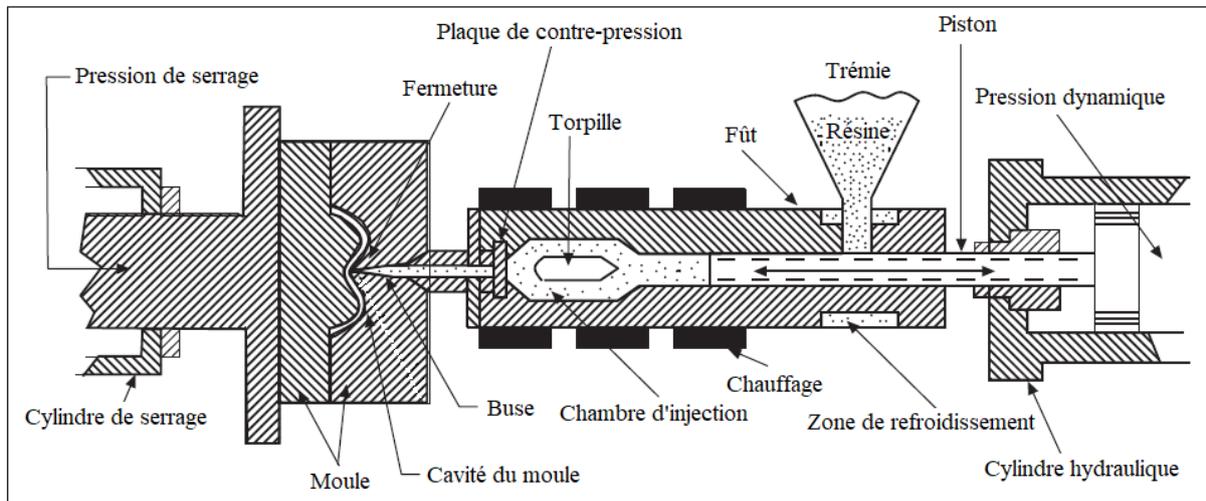


Figure II-7: Schéma représentatif d'une presse à injecter [24]

I.7.3. Le soufflage :

Les techniques de soufflage sont très utilisées pour la fabrication des bouteilles, flacons, réservoirs à liquide de frein ou carburant, récipients, balises, jouets, valises, citernes, arrosoirs, etc. Le soufflage pourrait s'appliquer à un vaste panel de thermoplastiques mais,

dans la réalité, il concerne surtout les PVC, polyesters thermoplastiques, polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PP).

Le soufflage combine la plastification ou fusion des thermoplastiques par extrusion ou injection et le moulage par injection d'air comprimé permettant la fabrication de corps creux en deux étapes :

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

Le cycle du soufflage d'une pièce se déroule comme suite :

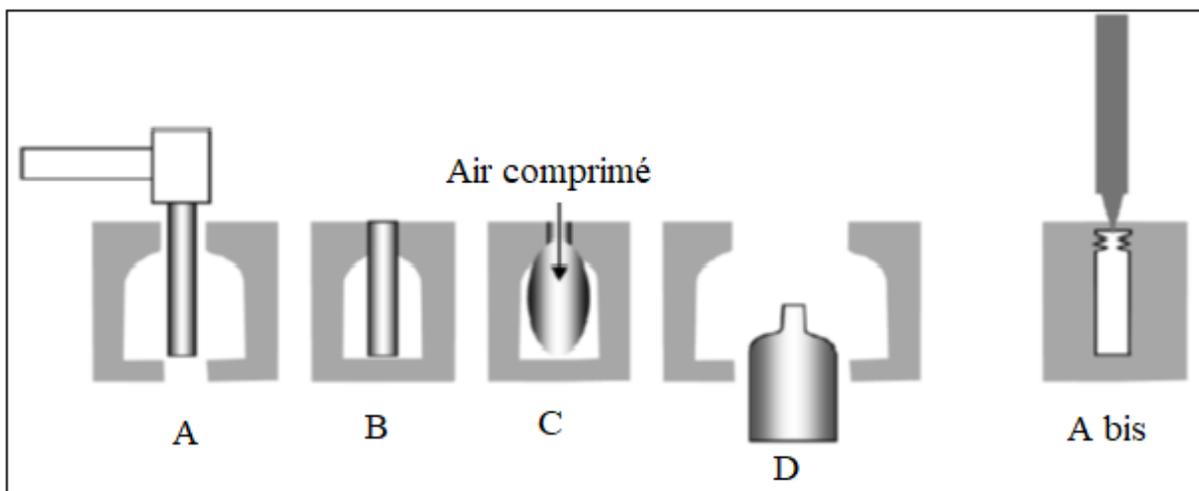


Figure II-8 : Principe du moulage par soufflage des thermoplastiques [20]

- A : une paraison réalisée par extrusion est introduite dans le moule ;
- B : le moule est fermé ;
- C : de l'air comprimé est injecté à l'intérieur de la paraison pour plaquer ses parois sur celles du moule froid et en prendre la forme ;
- D : le corps creux suffisamment refroidi pour supporter les manipulations est démoulé ;
- A bis : la paraison est injectée au lieu d'être extrudée pour améliorer la qualité des goulots et pas de vis dont la précision est celle des pièces injectées. Les étapes suivantes sont identiques aux précédentes. [20]

• Extrusion soufflage ou Extrusion gonflage :

Il s'agit d'un cas particulier d'extrusion, mais qui a pris une importance économique considérable du fait des tonnages de films et bouteilles en polyéthylène haute et moyenne densité qu'il permet de réaliser [21].

L'extrusion soufflage (**Figure II-9**) ne permet pas une définition précise des cols et est utilisée pour des contenants de quelques centimètres cubes jusqu'à 10 m³, le plus couramment, en PVC, polyéthylène (PE), polypropylène (PP) et polyéthylène téréphtalate (PET). [20]

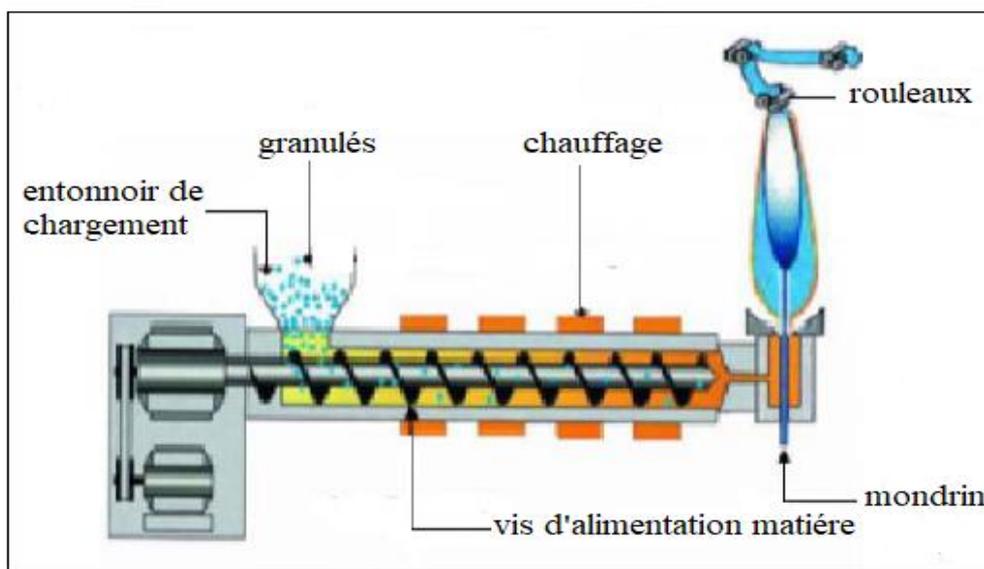


Figure II-10: Principe de l'extrusion gonflage [21]

• L'injection soufflage :

Le soufflage par injection est un moulage par soufflage d'une « paraison » dans, souvent, des moules de forme complexe. Cette paraison est chauffée et soufflée par pression d'air dans ce moule pour former des corps creux tels que des bouteilles. Elle permet d'obtenir des cols ou bagues parfaitement définis avec des pas de vis précis et est, en général, utilisée jusqu'à des contenances de 30 l. Le choix des matières transformables est très vaste. [20]

I.7.4. Le calandrage :

Ce procédé est adapté pour la production de feuilles, films et plaques d'épaisseur variable [6] à partir de caoutchouc ou de PVC [20], la surface de la feuille calandree peut être sculptée à travers le dernier cylindre. Le calandrage (**Figure II-11**) est utilisé non seulement

pour produire des produits semi-finis, mais aussi pour mélanger, formuler et homogénéiser des polymères avec des auxiliaires lorsque les quantités à traiter ne sont pas trop grands [6].

Il consiste à mélanger entre des cylindres chauffés la résine et des additifs [20], de gélifier progressivement le « compound » obtenu en dissipant de l'énergie par cisaillement sans atteindre la température de dégradation, puis de forcer le polymère entre les cylindres successifs d'une calandre entre 3 et 5 cylindres selon le cas [25]. La matière forcée entre des rouleaux est étirée à l'épaisseur voulue, refroidie sur les cylindres terminaux et enroulée pour expédition [20]

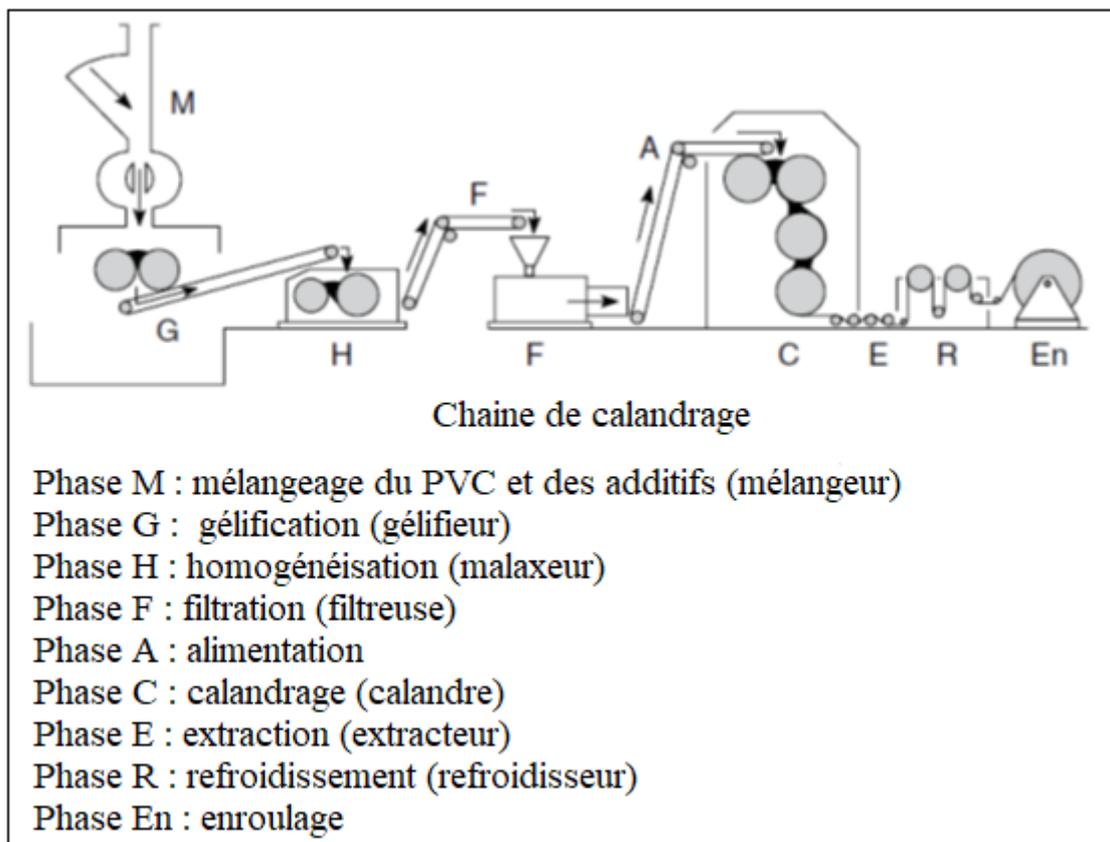


Figure II-12 : Schématisation d'une chaîne de calandrage [20]

II. Polyéthylène haute densité (PEHD)

II.1. Généralités sur le polyéthylène :

Le polyéthylène (**Figure II-8**) est un polymère thermoplastique semi-cristallin appartenant également à la famille des polyoléfines [26]. Le PE est bon marché vu que son coût est très sensible au prix du naphta [19], flexible, durable, résistant aux produits chimiques [28], les PE présentent aussi l'intérêt d'être facilement recyclés, de se mélanger assez bien entre eux et leurs combustion ne présente pas de produits toxiques [19].

De nombreux types de polyéthylène existent, tous ayant essentiellement le même squelette d'atomes de carbone liés de manière covalente avec des hydrogènes pendants [27].

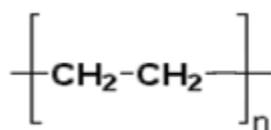


Figure II-8 : Motif de répétition du polyéthylène

II.2. Principaux types de polyéthylène :

Il est possible de différencier trois types principaux de polyéthylène. Le total de ces trois types est utilisé dans plus de 90 % des applications [17]

II.2.1. Polyéthylène à basse densité (PEBD) :

Le polyéthylène à basse densité (**Figure II-9**) a été le premier des polyéthylènes à être développé [28], et il est actuellement encore très important puisqu'il représente près de 30% de la production totale actuelle de polyéthylènes [6].

Le PEBD est un matériau extrudé semi-rigide, translucide et même transparent lorsqu'il est traité en couches minces [6] avec une cristallinité d'environ 50 %. Ses qualités incluent la ténacité, la flexibilité, la résistance aux produits chimiques et solvants organiques à température ambiante, une faible perméabilité à l'humidité, résistant à la corrosion, surface douce et une faible résistance à la traction [28] ; Lorsqu'il est déformé, il peut retrouver sa

forme originale grâce à son élasticité naturelle [17]. Il est facilement traité par la plupart des méthodes et à un faible coût. Le PEBD a une température de travail assez basse [28].

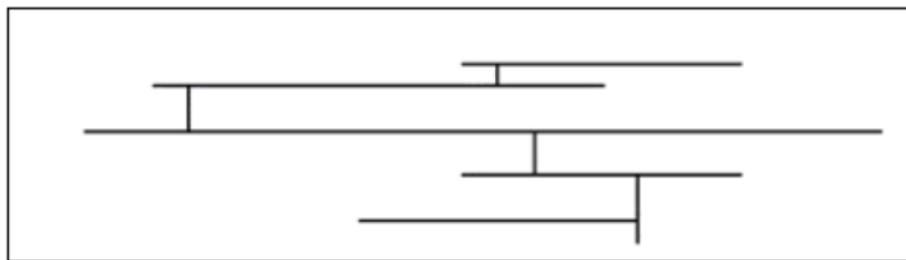


Figure II-9 : Structure moléculaire du PEBD [17]

II.2.2. Polyéthylène linéaire à basse densité (PEBDL) :

C'est le plus jeune type de tous les PE [17], obtenu par la copolymérisation d'éthylène et d'une ou plusieurs α -oléfinés (butène-1, hexène-1, octène-1, tétraméthyl-4-pentène-1) à l'aide de catalyseurs de type Ziegler ou Phillips ou de type « métallocène », sous basse ou sous haute pression. En fonction de la teneur des polyéthylènes en comonomères, sa densité varie de 0,860 à 0,945 g/cm³[29]. Les matériaux PE linéaires (**Figure II-10**) ont plus de branches latérales que le PEBD mais ils sont relativement courts ; Ceci présente l'avantage d'améliorer la résistance et la rigidité de ces matériaux par rapport au PEBD, ainsi que les propriétés anti-crevaison et anti-déchirure, tout en conservant l'excellente ténacité à basse température. Le PEBDL est fabriqué par une variété de procédés : phase gazeuse, solution, boue ou conversion à haute pression et particulièrement bien adaptés au rotomoulage [28].

Le PEBDL est utilisé pour fabriquer des produits aussi bien flexibles que souples car il est très résistant et conserve sa forme originale. Le PEBDL est souvent utilisé dans les mélanges avec les autres types de PE afin de fabriquer des films plus fins, et il est aussi employé pour les emballages composés de films à couches multiples [17]. Ce type de PE est largement utilisé pour tous types de réservoirs, fûts, conteneurs, trémies, bacs etc.[28].

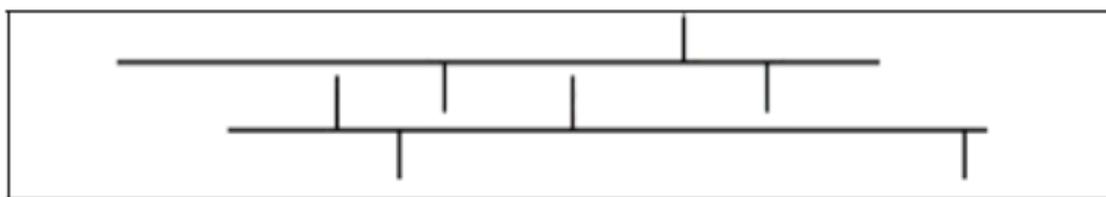


Figure II-10 : Structure moléculaire du PEBDL [17]

II.2.3. Polyéthylène à moyenne densité (PEMD) :

Le PE qui présente des densités situées entre 930 et 940 kg/m³ est souvent appelé PEMD ou polyéthylène à moyenne densité. [17]

Le MDPE est normalement un mélange de PEBD et de PEHD et a donc un profil de propriété quelque part entre ces deux matériaux. Comme pour les autres grades, son rôle a considérablement diminué avec l'introduction des grades linéaires. Il a une bonne résistance aux chocs et aux chutes, et est moins sensible aux entailles et dispose d'une meilleure résistance à la fissuration que le PEHD, mais sa dureté et sa rigidité sont inférieures à ce dernier.

Ce type de PE est utilisé pour les tuyaux et raccords de gaz, les sacs, les films rétractables, les films d'emballage, les sacs de transport et les fermetures à vis [28].

II.2.4. Polyéthylène à haute densité (PEHD) :

Depuis sa découverte dans les années 1960, le polyéthylène haute-densité a su s'imposer dans de nombreuses applications du fait de ses propriétés intrinsèques sans cesse améliorées par le développement de nouveaux procédés de fabrication [30].

Le polyéthylène haute densité (**Figure II-11**) est chimiquement la structure la plus proche du polyéthylène pur. Il se compose principalement de molécules non ramifiées avec très peu de défauts pour entacher sa linéarité et donc un degré élevé de cristallinité peut être atteint [27], il peut y avoir d'environ 0,5 à pratiquement zéro ramification pour cent atomes de carbone, de sorte que la cristallinité peut varier de 60 à 90 % [28], et sa densité est toujours supérieure à 940 kg/m³[17]. Le polyéthylène haute densité est obtenu par des procédés de polymérisation de l'éthylène à basse pression, seul ou avec des comonomères [30] ; les deux voies essentielles pour fabriquer des PEHD sont des réactions de polymérisation catalysées par des systèmes à base d'oxyde de chrome ou des composés organométalliques de type Ziegler-Natta , à la sortie du réacteur de polymérisation, il se présente sous forme de poudre, mais il est habituellement conditionné dans des sacs de 25 kg palettisés sous forme de granulés cylindriques ou lenticulaires de quelques millimètres. Ces granulés sont incolores et translucides à l'état naturel [31].

En raison de sa structure fortement cristalline, le PEHD est le type le plus rigide et le moins flexible parmi les différents types de polyéthylène [17], et ses propriétés sont

maintenues même à des températures extrêmement basses [28]. Le caractère rigide et quelque peu dur est utile pour une large gamme de traitement [17], il peut être soudé au gaz chaud, soudé par fusion, scellé par ultrasons, découpé à l'emporte-pièce, usiné, formé sous vide et thermoformé [28]. Il convient aussi pour les applications les plus variées comme l'extrusion-soufflage de corps creux, l'injection d'articles les plus divers, l'extrusion de films, tubes et câbles pour ne citer que les plus importantes [31].

Le PEHD a une résistance exceptionnelle aux chocs résistance et à la fissuration sous contrainte, une très bonne résistance chimique aux agents corrosifs (à l'exception des acides oxydants forts à des températures élevées). Il est imperméable à L'humidité, l'eau douce et l'eau salée [28].

Parmi les applications du PEHD on trouve, par exemple, les plateaux à fruits, les caisses à clairevoie pour les légumes ou les boissons, les bouteilles non transparentes, les containers et les tuyaux. Bien que le PEHD soit très rigide, il peut aussi être utilisé pour fabriquer des films très fins très légers et froissables avec un bruit craquant [17].

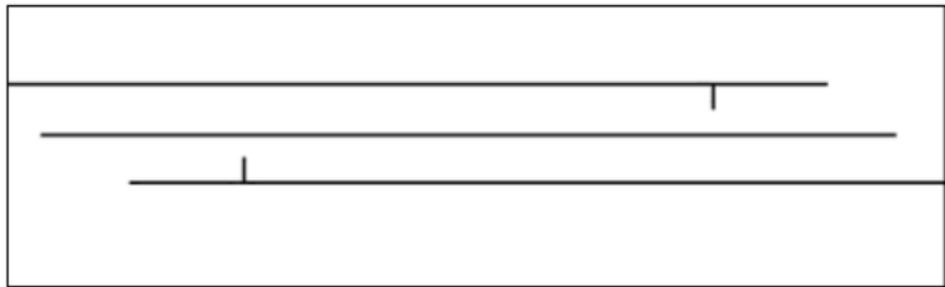


Figure II-11 : Structure moléculaire du PEHD [17]

II.3. Synthèse du polyéthylène haute densité :

Le polyéthylène haute densité (PEHD) est obtenu par la polymérisation cationique catalysée de l'éthylène. On utilise principalement les catalyseurs de Ziegler-Natta et les catalyseurs à base de chrome (procédé Phillips) réduits et activés à haute température (400-800°C) [32].

II.3.1. Synthèse par le Processus Ziegler-Natta :

Ce procédé est fondé sur l'emploi d'un catalyseur à base de tétrachlorure de titane associé à un composé organométallique, un chlorure d'alkyl aluminium. Les premières unités de polymérisation en solution ont peu à peu laissé la place à d'autres fonctionnant en

suspension dans un hydrocarbure du type hexane. Les températures de réaction sont généralement légèrement inférieures à 100°C et la pression est de quelques Méga Pascals. Le degré de copolymérisation dépend des proportions relatives d'éthylène et de comonomère dans le milieu réactionnel. La masse molaire est contrôlée par un agent de transfert qui est l'hydrogène [30-33]. La production du polyéthylène haute densité par le processus de Ziegler-Natta est donnée par le schéma de la **figure II-12**.

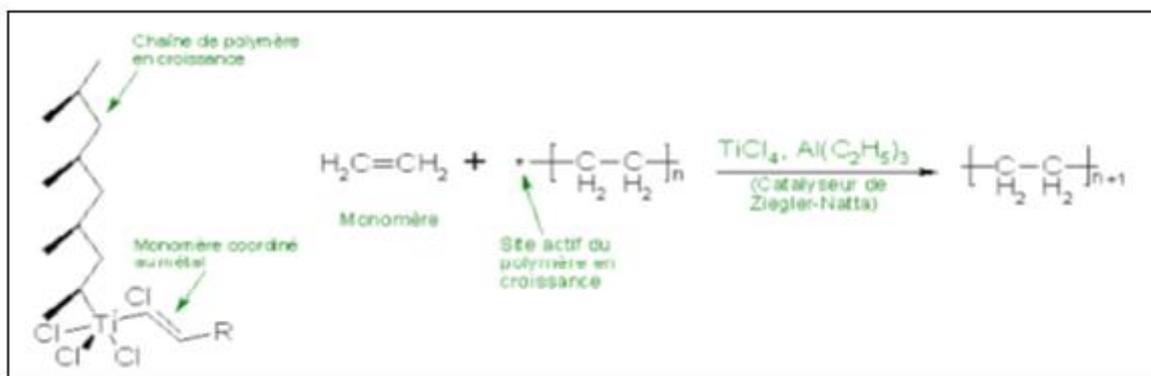


Figure II-12 : Schéma de synthèse du PEHD par le processus de Ziegler-Natta [34].

II.3.2. Synthèse par le Processus de Phillips :

Ce procédé est basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de chrome hexavalent (CrO_3) sur un support de silice et/ou d'alumine. Le premier procédé Phillips consistait en une polymérisation en solution dans le cyclohexane. Il a été largement supplanté par le procédé particle-form beaucoup plus économique en énergie, dans lequel la réaction s'effectue en suspension dans un hydrocarbure liquide, généralement l'isobutane. La température du milieu, qui est de l'ordre de 100°C, règle la masse molaire du polymère, la pression devant être suffisante (presque 3MPa) pour que le milieu reste liquide [31-34]. La production du polyéthylène haute densité par le processus de Phillips est donnée par la **Figure II-13**.

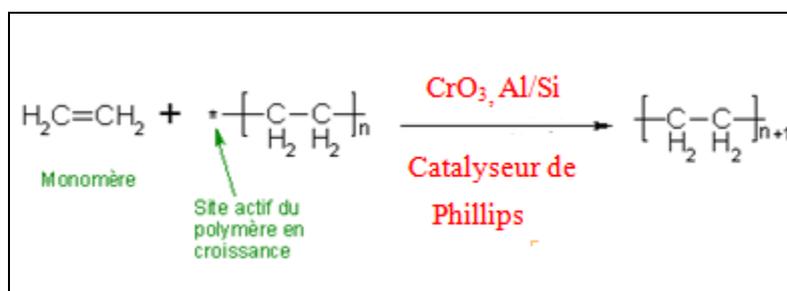


Figure II-13 : Schéma de synthèse du PEHD par le processus de Phillips [34].

II.4. Propriétés du polyéthylène haut densité :

II.4.1. Propriétés thermique :

En absence de contraintes, le PEHD peut supporter une température de 110°C à 120°C, car sa température de fusion est comprise entre 125 et 135 °C [35] ; mais cette température décroît avec la charge $\leq 100^\circ\text{C}$ et augmente avec le taux de réticulation. Le passage de la température de transition vitreuse est d'autant moins sensible que le polyéthylène à haute densité est plus cristallin [31]. Le tableau suivant représente ses principales propriétés thermiques :

Tableau II-1 : Propriétés thermiques du PEHD [31]

Propriété	Unité	Valeur
Coefficient de dilatation	$10^{-5}/^\circ\text{C}$	11 à 13
Conductivité thermique	10^{-4}cal/s.cm	11 à 12
Chaleur spécifique	Cal/g.°C	0.55
Fléchissement sous charge	0.186h	42 à 54
Chaud continu	°C	120
Comportement au froid	-	bon

II.4.2. Propriétés chimiques :

Le polyéthylène haut densité, par sa nature paraffinique non polaire, possède une grande stabilité chimique, à des températures inférieures à 60°C [7], il résiste bien aux acides forts non oxydants, aux bases, et aux solutions de sel. La résistance chimique augmente avec le taux de cristallinité [35]. Les PEHD sont insolubles dans l'eau, mais ils sont sensibles à l'état naturel à l'action des ultraviolets en présence d'oxygène (aire) ; pour cela, ils sont chargés de poudres de carbone, 2 à 3% ou de stabilisantes lumières. Ils sont sensibles au feu et à la fissuration sous contrainte en présence de savon, alcool...etc.[7]

Le PEHD s'enflamme vers 340°C en présence d'une flamme. Sa température d'auto-ignition est d'environ 350 °C. La combustion s'entretient d'elle-même si la concentration en oxygène de l'air ambiant est supérieure à 17% [31].

II.4.3. Propriétés physiques :

Les polyéthylènes haute densité sont opaques en forte épaisseur et transparents en films [36], ils sont presque parfaitement linéaires (avec un faible taux de ramification) et hautement cristallisables. Leur taux de cristallinité élevé leur permet d'avoir une densité qui peut atteindre 0,970 [31]. Le **Tableau II-2** résume les propriétés physique du PEHD.

L'augmentation de la cristallinité se traduit par une diminution de la stabilité et de la diffusivité (d'absence de la perméabilité) des diffusants car leur transport ne peut s'effectuer dans la phase amorphe [36].

Tableau II-2 : Propriétés physique du PEHD [7]

Propriété	Unité	Valeur
Transmission lumineuse	-	Mauvaise
Masse volumique	g/cm^3	0.95
Absorption d'eau	%	0.01
Taux de cristallinité	%	70 à 80

II.4.4. Propriétés mécaniques :

A 23°C les polyéthylènes à haute densité sont au-dessus de leur température de transition vitreuse ($T_v = -100^\circ C$), leur phase amorphe est caoutchouteuse, et ceci est sensible au niveau des propriétés mécaniques [7].

Le PEHD conserve une bonne rigidité jusqu'à des températures importantes à 80°C, elle augmente avec la cristallinité et la masse molaire. La résistance au choc varie en sens inverse de la rigidité, elle est d'autant meilleure que sa masse molaire est plus élevée, sa cristallinité est plus faible et la température est plus élevée (mais la rigidité décroît fortement avec la température). Le polyéthylène haut densité possède une dureté relativement faible. [35]

On résume les différentes caractéristiques de ce matériau dans le **tableau II-3**[7]

Tableau II-3 : Propriétés mécaniques du PEHD [7]

Propriétés	Unités	Valeur
Masse volumique	g/cm ³	≥0,955
Indice de fluidité (190°C)	g/10min	0,3-18
Contrainte au seuil d'écoulement (traction)	MPa	25-30
Résistance à la rupture	MPa	30-35
Allongement rupture	%	500-1100
Module d'élasticité en traction	MPa	800-1100

II.4.5. Les propriétés électriques :

Les polyéthylènes à haute densité sont d'excellents isolants électriques pour des conditions variées, ceci explique leur tendance à être électrostatiques. Ils ont une résistivité très élevée et une rigidité électrique élevée. Le faible facteur de perte diélectrique interdira le soudage haute-fréquence. (**Tableau II-4**) [6]

Tableau II-4 : Propriétés électriques du PEHD [7]

Propriétés	Unités	Valeur
Résistivité	Ω.cm	10 ⁸
Rigidité diélectrique	KV/mm	18 à 24
Constante diélectrique	10 ¹⁶ HZ	2.3
Facteur de perte	10 ¹⁶ HZ	3 à 5
Résistivité à l'arc	-	190

I.5. Applications du PEHD :

- Articles ménagers et articles de manutention : bacs à ordures, les caisses de manutention et les casiers à bouteilles.
- Bouchons à vis et emballage alimentaire
- Récipients de petite contenance essentiellement de flacons pour le conditionnement des produits d'hygiène et de santé, des produits d'entretien (lessive liquide, assouplisseur, eau de Javel) et de bidons (liquide antigel huile pour moteur, etc.).
- Récipients de contenance intermédiaire d'un volume de 5 à 30 litres, les bidons pour produits phytosanitaires ;
- Canalisation (eau, gaz), fûts pour produits chimiques et des fûts grande contenance transport des matières dangereuses
- Cuves de stockage de grande capacité comme les réservoirs à carburants, les fosses septiques, et des réservoirs à liquides divers.
- Jouets, semelles de skis, balises routières, bornes, planches à voile, flotteurs, bouées
- Divers accessoires soufflés pour l'automobile (tubulures, bacs de lave vitres, réservoirs de liquide de frein, etc.). [31]

I.6. Avantages et inconvénients du PEHD :

I.6.1. Avantages :

- Mise en œuvre aisée.
- Excellents propriétés d'isolation électrique.
- Résistance aux chocs.
- Grande inertie chimique. [37]
- Occupation de l'espace optimale et un gain de poids [30]
- Bonnes propriétés organoleptiques (non-altération du goût des produits conditionnés)
- Absence de corrosion.
- Sécurité (pas d'explosion en cas d'incendie) [31]

I.6.2. Inconvénients :

- Sensibilité aux UV en présence d'oxygène.
- Sensibilité à la fissure sous contrainte.
- Mauvaise tenue à la chaleur.
- Collage important [37]
- Perméabilité aux gaz et aux arômes [31]

I.7. Recyclage du PEHD :

En général, le processus de recyclage est le même, peu importe le type de résine de plastique régénérée [38]. Les déchets de PEHD ménagers sont constitués de flacons à paroi épaisse comme, par exemple ceux qui contiennent des produits ménagers, des shampoings et des cosmétiques. Une grande partie des déchets de PEHD sont introduits dans un broyeur qui lacère la matière. Les rognures de PEHD sont récupérées, puis lavées et séchées. Par la suite, les fragments de plastique sont fondus et comprimés par une extrudeuse et passent ensuite dans une filière, avant d'être découpés en granulés. Ces granulés peuvent adopter des couleurs différentes en fonction de la matière de départ utilisée [39]. Ces processus sont reportés par la **figure II-14**.

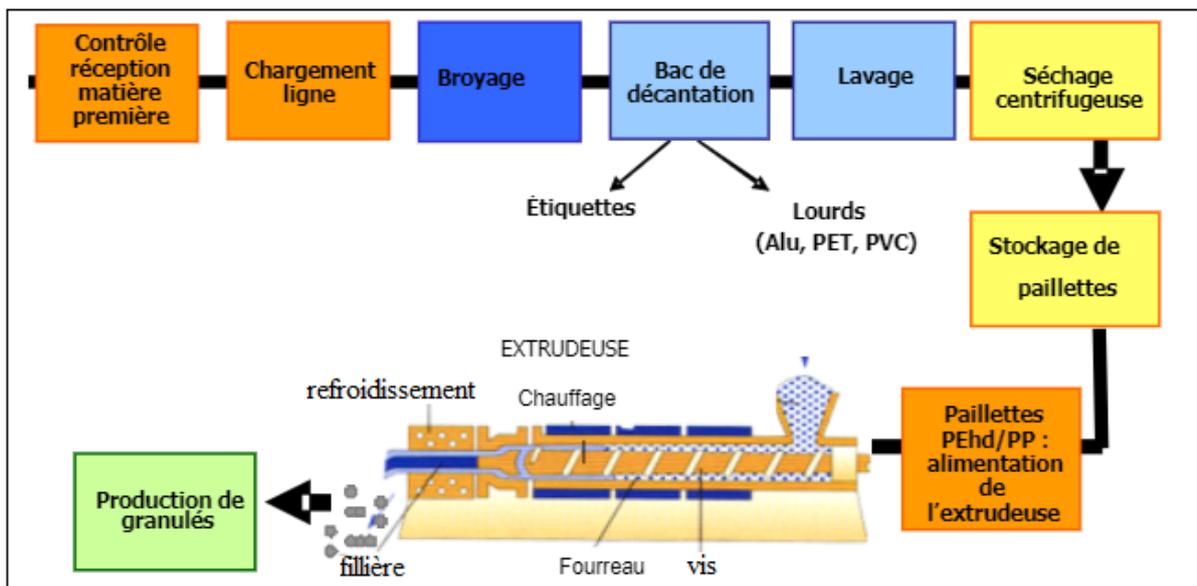


Figure II-14 : Régénération du PEHD [40]

Références bibliographiques

- [1] : Michel, J.M. (2006). Histoire industrielle des polymères. Regards sur les polymères. *L'actualité chimique*, 300, pp. 7-15.
- [2] : Etienne, S., & David, L. (2012). *Introduction à la physique des polymères : cours et exercices* (2^e éd). Dunod, Paris.
- [3] : Reyne, M. (1998). *Technologie des plastiques* (3^e éd). Hermès, Paris.
- [4] : Bathias, C. (2005). *Matériaux composites*. Dunod, Paris.
- [5] : Fontanille, M., & Vairon, J.P. (2009). Polymérisation. *Techniques de l'Ingénieur*, traité Plastiques et Composites [A 3 040].
- [6] : Gnanou, Y., & Fontanille, M. (2008). *Organic and physical: Chemistry of polymers*. Wiley, Hoboken, New Jersey.
- [7] : Ehrenstein, G.W., & Montagne, F. (2000). *Matériaux polymères : Structure, propriétés et applications*. Hermès Science Publications.
- [8] : Bellel, A. (2004). Traitement de surface de polymère par décharge couronne et plasma. Thèse de Doctorat en Electronique. Université des Frères Mentouri, Constantine.
- [9] : Quet, J.P. (1992). Polyéthylènes linéaires. *Techniques de l'Ingénieur*, traité Génie des procédés [J 6540].
- [10] : Gilles, O. (2005). *Chimie des matériaux* (3^e éd). Ecole Industrielle et Commerciale de la Ville de Namur, Belgique.
- [11] : Kanouni, L. (2010). Développement d'une technique de mesure de la vitesse de fissuration dans les dents demgremages en polymère. Thèse de Magistère en génie mécanique, Université Badji Mokhtar, Annaba.
- [12] : Naudin, C.A. (2019). Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères. *Techniques de l'Ingénieur*, traité Plastiques et Composites [A 3 035].
- [13] : CAP Sciences. (2006). *Différents types de matières plastiques*. Voyages en industrie. <https://docplayer.fr/139458-Differents-types-de-matieres-plastiques.html>

-
- [14] : Mark, J.E. (2007). *Physical Properties of Polymers Handbook* (2^e éd). Springer, New York, USA.
 - [15]: Cowies, J.M.G. (1991). *Polymers: Chemistry and physics of modern Materials* (2^e éd). Blackie Academic & Professional.
 - [16] : Van de Velde, K., & Kiekens, P. (2001). Thermoplastic polymers: overview of several properties and their consequences in flax fibre reinforced composites. *Polymer Testing*, 20(8), pp. 885-893.
 - [17] : Commission Européenne. (2007). *Fabrication des polymères*. BREF polymères. https://aida.ineris.fr/sites/aida/files/documents-bref/pol_bref_1006_VF_0.pdf
 - [18] : Odian, G. (2004). *Principles of polymerization* (4^e éd). John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
 - [19] : Carrega, M. (2009). *Matières Plastiques* (2^e éd). Dunod, Paris.
 - [20] : Biron, M. (2010). *Transformation des matières plastiques*. Dunod, Paris.
 - [21] : Peterlin, A. (1971). Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Science* 6(6), pp. 490-508.
 - [22] : Carraher, C.E. (2011). *Polymer Chemistry* (8^e éd). CRC Press, Boca Raton, Floride.
 - [23] : Seymour, R.B. (1975). *Modern plastics technology*. Reston Publishing Co.
 - [24]: Manas, C. (2018). *Plastics technology handbook* (5^e éd). CRC Press, Boca Raton, Floride.
 - [25] : Haudin, J. M. Solidification : Mise en forme des polymères. Cours Matériaux pour l'ingénieur, Ecole Nationale Des Mines, Paris. http://mms2.ensmp.fr/mat_paris/elaboration/polycop / Ch_11_ Solidif_ Polymeres.pdf.
 - [26] : Boulhaia, H. (2011). Elaboration d'un matériau nanocomposite à base de polyoléfines et étude de l'effet du traitement sur les différentes propriétés. Mémoire de Magister en Génie des polymères. Université Ferhat Abbas, Sétif 1.

-
- [27]: Peacock, A.J. (2000). *Handbook of polyethylene: Structures, Properties, and Applications*. CRC Press.
 - [28]: Vasile, C. & Pascu, M. (2005). *Practical Guide to Polyethylene*. Rapra Technology Limited, Shawbury, UK.
 - [29]: Fuzesséry, S. (1996). Polyéthylènes basse densité. *Techniques de l'Ingénieur*, traité Plastiques et Composites [A 3 310].
 - [30]: Penu, C. (2016). Polyéthylène haute densité PE-HD. *Techniques de l'Ingénieur* [AM 3 315].
 - [31]: Dossogne, R. (1996). PEHD. *Techniques de l'Ingénieur*, traité Plastiques et Composites [A 3315].
 - [32]: L'élémentarium. *Polyéthylène*. <http://lelementarium.fr/product/polyethylene/>
 - [33]: Brydson, J.A. (1999). *Plastics materials* (7^e éd). Butterworth-Heinemann, London.
 - [34]: Schultz, N. (2000). *Comparaison entre les polyéthylènes haute et basse densité PEhD et PEbD*. <https://chemphys.fr/mpb/teach/PEhd/index.html>
 - [35]: Krishnaswamy, R.K. & Yang, Q. (2007). Influence of phase segregation on the mechanical properties of binary blends of polyethylenes that differ considerably in molecular weight. *Polymer*, 48(18), pp. 5348-5354.
 - [36]: Groupe Chiali. Caractéristiques de la matière PE. Catalogue technique tubes en Polyéthylène. Sidi Belabes, Algérie.
 - [37]: Postaire, E. (1999). *Les matières plastiques à usage pharmaceutiques*. Editions Médicales Internationales, Paris. pp.145.
 - [38]: D'Ambrières, W. (2019). Le recyclage du plastique dans le monde : Tour d'horizon et évolutions souhaitables. L'indispensable réinvention des plastiques. *La revue de l'institut Veolia, facts reports*.
 - [49]: Van, A., Caubergs, R., Jhoen, C., De Ron, A. & al. (2001). Le recyclage des plastiques. *Milieu- Education, Nature & Société MENS*. https://issuu.com/biomens/docs/20_recyclage-plastique

- [40] : Laboratoire National de métrologie et d'Essais LNE. (2008). Fiche matériau : Matière Plastique. Eco conception des emballages de médicaments. Les entreprises du médicament, l'expertise adelphe.

Chapitre III :

Matériaux composites et noir de carbone

I. Les matériaux composites

I.1. Introduction :

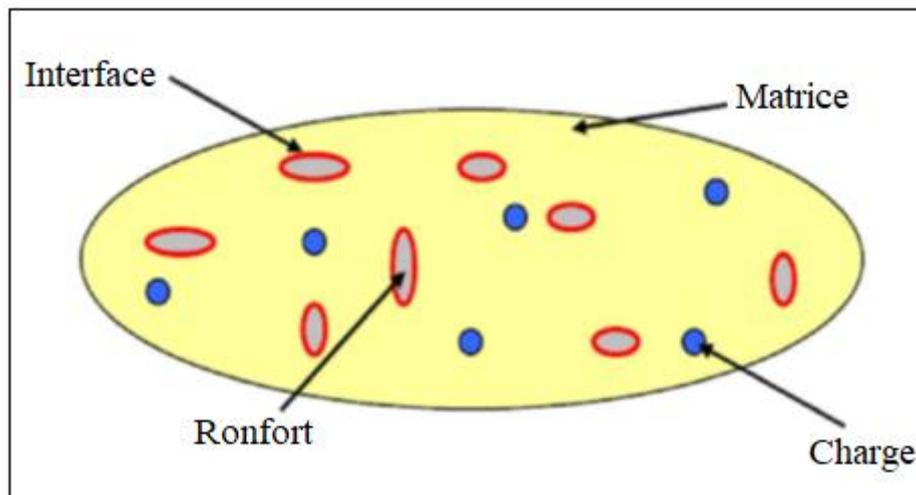
Les polymères et leurs composites ont souvent joué, avec succès, un rôle de substitution aux matériaux métalliques et céramiques, du fait de leur légèreté et facilité de mise en œuvre [1]. L'idée d'associer des matériaux composites aux caractéristiques complémentaires au sein d'un même solide, en vue de lui conférer un ensemble de propriétés originales n'est pas nouvelle : c'est ainsi que les végétaux et en particulier le bois, sont caractérisés par une structure composite. Ce n'est toutefois que depuis une vingtaine d'années que des composites synthétiques sont utilisés de manière systématique, là où les matériaux conventionnels ne répondent plus aux exigences de la technologie moderne [2]. Ainsi, le principal intérêt de l'utilisation des composites provient de leurs excellentes caractéristiques spécifiques [3].

I.2. Définition :

On appelle matériaux composites, des arrangements de renforts (appelés aussi charges) qui sont noyés dans une matrice dont la résistance mécanique est beaucoup plus faible. La matrice assure la cohésion et l'orientation de la charge. Elle permet également de transmettre à la charge les sollicitations auxquelles est soumis le composite. Les matériaux ainsi obtenus sont très hétérogènes et souvent anisotropes. La nature de la matrice et de la charge, la forme et la proportion de charge, la qualité de l'interface et le procédé de production utilisé sont autant de paramètres qui peuvent influencer les propriétés du matériau composite. La matrice et le renfort peuvent être métalliques, céramiques ou plastiques, ce qui permet d'envisager une multitude de combinaisons [4].

Ainsi, un matériau composite consiste en une combinaison d'au moins deux matériaux différents à l'échelle macroscopique ou plusieurs matériaux non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion), l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. La réalisation d'un matériau composite nécessite donc l'association d'un renfort et d'une matrice, qui doivent être compatibles entre eux et de se solidariser [5].

a)



b)

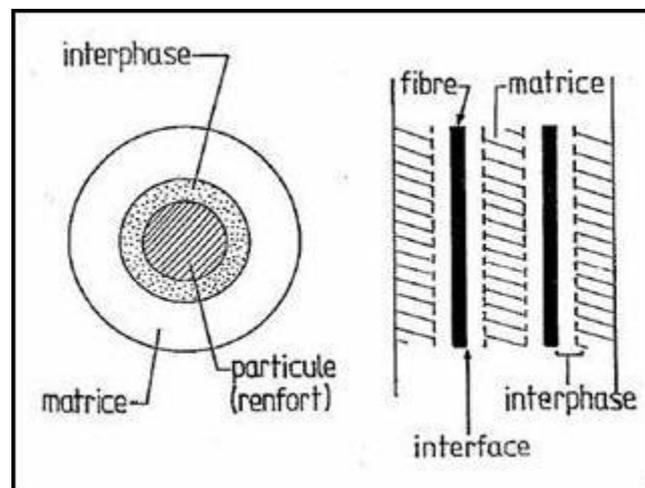


Figure III.1 : Schématisations : **a/** des renforts noyés dans une matrice et de **b/** l'interface renfort/matrice [6,7]

I.3. Classification des matériaux composites :

Un composite est un système formé d'un nombre relativement important de constituants et que nous pouvons classer suivant la forme ou suivant la nature des composants.

En fonction de la forme des constituants, les composites sont classés en deux grandes classes :

- les matériaux composites à particules (particulaires)
- les matériaux composites à fibres.

Or, selon la nature des composants, Ils peuvent être classés en trois grandes classes :

- composites à matrice organique,
- composites à matrice métallique,
- composites à matrice céramique [8].

Il est aussi possible de classer les matériaux composites selon leur domaine d'application et par rapport à leurs performances mécaniques ou thermiques. C'est ainsi que l'on a introduit les notions de composites de grande diffusion (GD) qui représentent 95% des matériaux composites utilisés et de composite de haute performance (HP).

En général, les composites GD sont des plastiques armés ou renforcés, dont le taux volumique de renfort avoisine 30%. Les principaux constituants de base sont les résines polyester (95% des résines thermodurcissables) avec des fibres de verre (plus de 99% des renforts utilisés) [9].

Les composites HP sont principalement utilisés dans l'aéronautique. Les renforts utilisés sont plutôt des fibres longues. Le taux de renfort est supérieur à 50%. Contrairement aux composites GD, leurs propriétés mécaniques, (résistance mécanique et rigidité) sont largement supérieures à celles des métaux [10].

I.4. Constituants des matériaux composites :

I.4.1. Les matrices polymères :

La matrice joue le rôle de liant. Elle permet de répartir les efforts et de transférer les contraintes mécaniques au renfort et joue sur sa plasticité pour éviter la propagation des fissures. La matrice idéale doit adhérer suffisamment au renfort pour que le transfert des contraintes mécaniques soit optimal. Elle doit être ductile et la moins onéreuse possible. Ces exigences sont souvent difficilement conciliables. En conséquence, le choix de la matrice dépend surtout de l'utilisation à laquelle on destine le matériau composite. Dans la famille des matrices plastiques, on distingue deux types de matériaux [11]:

- les thermoplastiques,
- les thermodurcissables.

Une nouvelle classe de résines, ayant les propriétés des deux précédentes familles, a vu le jour, il s'agit des thermostables. Les résines bismaléimides (classe 200°C) et les résines polyimides (classe 300°C), utilisées dans les industries aérospatiales, en font partie [12].

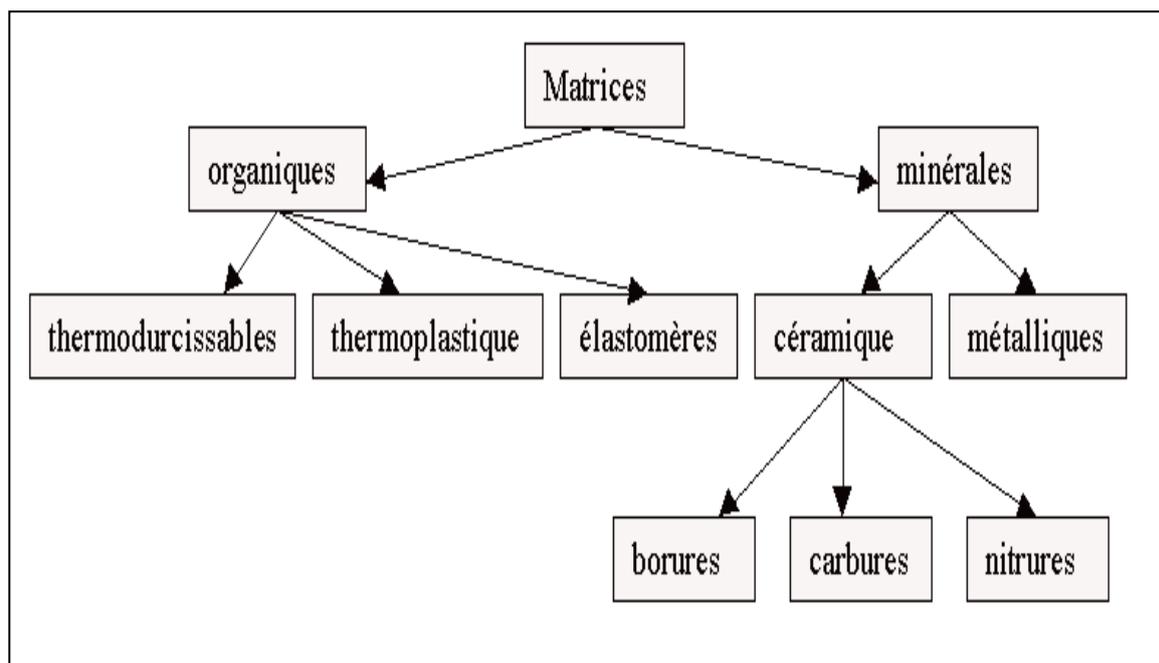


Figure III-2 : Différents types des résines servant de matrices pour composites [11]

Les matrices servent également à protéger le renfort contre les agressions extérieures et donnent la forme du matériau. Elles doivent être en outre assez déformable et présenter une certaine compatibilité avec le renfort. Par ailleurs et pour pouvoir apporter aux matériaux composites des propriétés mécaniques élevées, les résines doivent posséder des masses volumiques relativement faibles [13].

Tableau III-1 : Différences entre matrices thermoplastiques et thermodurcissables [14]

Matrices	Thermoplastiques	Thermodurcissables
Etat de base	Solide prêt à l'emploi	Liquide visqueux à polymériser
Stockage	Illimité	Réduit
Mouillabilité renforts	Difficile	Aisée
Moulage	Chauffage + refroidissement	Chauffage continu
Cycle	Court	Long
Tenue au choc	Assez bonne	Limitée
Tenue thermique	Réduite	Bonne
Chutes et déchets	Recyclables	Perdus ou recyclés en charges
Condition de travail	Propreté	Emanation pour méthode humide

I.4.1.1. Les résines thermoplastiques :

Les thermoplastiques se présentent sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme et les refroidir pour les fixer. Cette opération est réversible. Les matrices thermoplastiques peuvent présenter de faibles propriétés mécaniques pour une application bien définie. Un renforcement par l'incorporation de charge pourrait leur conférer une tenue thermique et mécanique améliorée et une bonne stabilité dimensionnelle [15]. Les matrices les plus courantes sont les suivantes:

- Polyamide (PA) : tenue au choc, bonne résistance à la fatigue et aux hydrocarbures,
- Polytéraphthalate éthylénique et butylénique (PET, PBT): bonne rigidité, bonne ténacité,
- Polycarbonate (PC) : tenue au choc,
- Polysulfure de phénylène (PPS) : résistance à l'hydrolyse,
- Polyoxyméthylène (POM) : bonne tenue à la fatigue,
- Polysulfurés : bonne stabilité chimique et à l'hydrolyse, peu de fluage, tenue à chaud,
- Polypropylène (PP) : peu onéreux et assez stable en température, mais combustible.
- Polyéthylène (PE) : Légèreté résistance à la traction, faible conductivité électrique et flexibilité

De plus en plus, on utilise des thermoplastiques thermostables (tenue en température > 200 °C et bonnes propriétés mécaniques), en particulier les suivants [16] :

- Polyamide-imide (PAI),
- Polyétherimide (PEI),
- Polyéthersulfone (PES),
- Polyétheréthercétone (PEEK).

Le tableau suivant résume les principales caractéristiques de quelques matrices thermoplastiques :

Tableau III-2 : Caractéristiques de quelques matrices thermoplastiques [16]

Matrice TP	Masse volumique	Module d' élasticité longitudinal	Coefficient de poisson	Contrainte de rupture	Allongement à la rupture	Coefficient de dilatation thermique ($\times 10^{-5}$)
	Mv	E	K	C _r	A	α
	Kg.m ⁻³	MPa	-	MPa	%	°C ⁻¹
PP	900	1200	0.4	30	20 à 400	9
PPS	1300	4000	-	65	100	5
PA	1100	2000	0.35	70	200	8
PES	1350	3000	-	85	60	6
PEI	1150	3300	-	105	60	6
PEEK	1300	4000	-	90	50	5
PEHD	940 à 970	900à1400	0,42à0,45	25 à 40	200 à700	10

I.4.1.3. Les matrices thermostables :

Elles présentent de bonnes propriétés mécaniques jusqu'à des températures relativement élevées (<300°C) pour des matrices organiques. Elles sont utilisées pour la fabrication de circuits imprimés (matrice bismaleimides) ou pour des pièces aéronautiques. Enfin, les matrices métalliques et céramiques sont utilisées respectivement pour les applications hautes (<500°C) et très hautes températures (>1000°C). Le coût de fabrication de ces matériaux est très élevé [18].

Tableau III-3 : Caractéristiques des résines thermodurcissables [19]

Résine	densité	E(GPa)	σ_r (MPa)	Tmax (°C)
Epoxyde	1.2	4.5	130	90-200
Uréthane	1.1	0.7-7	30	100
Polyester insaturé	1.2	4	80	60-200
Urée formaldéhyde	1.2-1.5	6-10	40-80	140
Phénol formaldéhyde	1.1-1.3	3-4	35-60	80-300

II. Généralités sur les additifs et adjuvants

II.1. Introduction :

La plupart des matériaux plastiques ne sont pas constitués entièrement de polymère pur [20], car la matière brute ne pourrait être exploitée sans l'adjonction de certains constituants dont le rôle consiste à conférer des caractéristiques particulières aux produits finis, ou à faciliter la transformation de la matière plastique, ou encore à en abaisser le prix de revient [21], afin de répondre à l'usage auquel ils sont destinés [20].

II.2. Définition :

Les produits chimiques ajoutés aux polymères sont généralement destinés à améliorer les propriétés physiques, optiques, biologiques, chimiques mécaniques, électriques et esthétiques [20]. Parfois, pour les thermodurcissables, des produits sont nécessaires pour amorcer ou catalyser les réactions de polycondensation ou de réticulation [21].

Les composés incorporés à moins de 5% sont appelés « adjuvants », et ceux incorporés à plus de 5% sont appelés « additifs » ; sachant que toute incorporation de plus de 1% d'un produit quelconque dans un polymère est susceptible de modifier ses caractéristiques mécaniques, thermiques, son retrait ainsi que sa fluidité.

Les adjuvants sont : les colorants ou pigments, les stabilisants, les ignifugeants, les lubrifiants, les antistatiques et les fongicides.

Les additifs sont : les charges, les renforts, les plastifiants et les agents gonflants [22].

II.3. Exigence :

Le produit additionnel devra être compatible avec le matériau pour éviter la sédimentation ou la stratification [23], posséder une tenue à long terme et avoir un bon rapport prix / performance pour assurer son efficacité [22]. Le choix des additifs et adjuvant dépendront des propriétés recherchées

L'objectif lors de l'ajout des additifs ou adjuvants (liquide ou solide) dans un polymère est d'obtenir un mélange homogène assurant un dosage adéquat et une bonne qualité des liaisons physico-chimiques ingrédients-polymères. Deux termes importants sont utilisés pour décrire les additifs dans les mélanges polymères : la distribution et la dispersion ; La distribution fait référence au placement uniforme de l'additif dans tout le polymère, et la

dispersion fait référence à la séparation des composants individuels d'un additif solide en ses plus petites parties. La figure suivante illustre à la fois la bonne et la mauvaise distribution et dispersion [24].

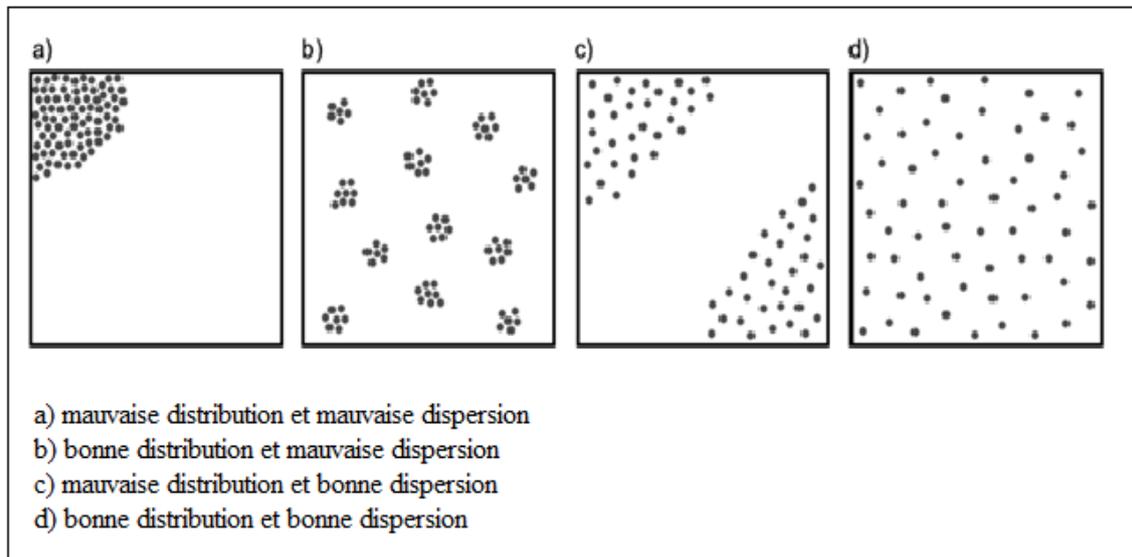


Figure III-3 : Différentes distributions et dispersions d'un additif dans une matrice [24]

II.4. Classification selon type :

II.4.1. Plastifiant :

Selon la définition de la norme ISO 472 (1988), le plastifiant est une substance de volatilité faible ou négligeable, incorporée à un plastique, destinée à abaisser son intervalle de ramollissement, faciliter sa mise en œuvre et augmenter sa flexibilité ou son extensibilité [21]. L'ajout d'un plastifiant peut abaisser la viscosité à l'état fondu, le module d'élasticité et la Tg, en permettant aux chaînes polymères de se déplacer les unes sur les autres [20] car il agit en affaiblissant localement les forces de cohésion intermoléculaires [21].

Grâce à leurs capacités à remplir les vides les plastifiants peuvent agir comme anti-plastifiants en augmentant la dureté et en diminuant l'allongement du matériau lorsqu'ils sont présents en petites quantités [20].

Les plastifiants sont des composés généralement liquides de faible masse molaire (200 à 400 g/mol), et sont classés en deux famille [21] : Plastifiants primaires qui sont compatibles, peuvent être utilisés seuls et ne suintent pas du polymère [25] comme les phtalates, Les adipates et les sébaçates, Les huiles époxydées (de lin et de soja), Les plastifiants polyesters, Les phosphates, Les glycols et leurs dérivés [21]; et Les plastifiants secondaires ont une compatibilité limitée et sont généralement utilisé avec un plastifiant primaire [25] pour en

modifier les propriétés et diminuer les prix de revient, comme les dérivés organiques chlorés, Les dérivés de l'acide toluènesulfonique), utilisés en association avec les premiers [21].

II.4.2. Stabilisants (adjuvants anti-âge) :

Les matières plastiques sont susceptibles de se détériorer physiquement et chimiquement sous l'action de la chaleur, de la lumière, des agents oxydants, de l'eau etc., les stabilisants ont pour but de ralentir, retarder ou inhiber les processus responsables de cette dégradation [21] Ils sont utilisés en faible concentration afin de ne pas modifier les caractéristiques du polymère de base [26].

II.4.2.1. Stabilisateur thermique :

De tels stabilisants sont nécessaires pour protéger un matériau contre la décomposition induite par la chaleur [20] au cours de la mise en œuvre et à lui conserver ses propriétés physiques et mécaniques tout au long de son utilisation. [21]

II.4.2.2. Stabilisateur UV :

L'absorption de la lumière ultraviolette par un polymère est suffisante pour rompre de nombreuses liaisons chimiques, et ainsi provoquer la rupture de ses chaînes. Cette rupture peut engendrer soit une augmentation de la quantité de réticulation par formation ultérieure de liaisons après la rupture de liaison initiale ; soit une diminution de la longueur de la chaîne. L'un ou l'autre de ces résultats entraîne une diminution de la résistance globale, la fragilisation, et souvent le jaunissement du matériau polymère [20]. Cette dégradation conduit à la production de radicaux libres qui réagissent avec l'oxygène (photodégradation), pour éviter ce phénomène des stabilisants UV sont ajoutée, Ils agissent pour dissiper l'énergie de façon inoffensive en réagissant avec les radicaux libres [25].

Ces adjuvants sont généralement des benzophénones, des quenchers (des complexes de nickel) qui désactivent l'état excité dans le polymère, ou d'inhibiteurs radicalaires (les amines à empêchement stériques en anglais HALS, Hindered Amine Light Stabilizer) [26] ou le noir de carbone qui transforme les UV en chaleur mais les pièces seront de couleurs noires [22]

II.4.2.3. Antioxydant :

Les antioxydants sont ajoutés au polymère pour arrêter ou retarder les réactions radicalaires qui se produisent lors de l'oxydation [25].

Les antioxydants primaires donnent des atomes d'hydrogène actifs aux sites de radicaux libres, éteignant ou arrêtant ainsi la réaction en chaîne. Antioxydants secondaires ou les synergistes agissent pour décomposer les radicaux libres en produits plus stables [20].

Comme exemple on cite les antioxydants phénoliques associés aux phosphites $P(OR)_3$ qui sont généralement les protecteurs des polyéthylènes contre l'attaque par l'oxygène. Les premiers agissent sur les étapes de scission radicalaire (antioxydants primaires) et les deuxièmes sont des décomposeurs d'hydroperoxydes (antioxydants secondaires) [26].

II.4.3. Agents de mise en œuvre :

Ce sont des produits ajoutés aux polymères afin de faciliter leur transformation ou mise en œuvre, ou faciliter l'écoulement à l'état fondu, réduire l'adhésivité et avoir un bon état de surface des produits finis [27].

II.4.3.1. Lubrifiants :

Les thermoplastiques de Haut poids moléculaire ont une viscosité élevée, des lubrifiants sont donc ajoutés aux thermoplastiques pour faciliter le traitement et le démoulage des pièces, puisqu'ils agissent pour réduire la viscosité à l'état fondu ou en diminuant l'adhérence entre les surfaces métalliques de l'équipement afin de minimiser l'usure de la machine et la consommation d'énergie [25]. Leur présence dans le polymère est de l'ordre de 0,1 à quelques pourcents [21]

Le rôle des lubrifiants internes est de réduire la viscosité du polymère à l'état fondu (par réduction du frottement entre les chaînes polymériques) lui facilitant ainsi l'écoulement [27]

Les lubrifiants externes fonctionnent en exsudant du polymère à l'interface entre le polymère et surface de la machine [25]

Les lubrifiants tels que les cires, les amides, les esters, les acides et les stéarates métalliques agissent à la fois comme lubrifiants externes et internes [20].

Pour le PE, les acides d'amides gras (les érucamides par exemple) agissent comme des lubrifiants externes, Ils sont incompatibles avec le PE et migrent vers leur surface externe de manière à empêcher le collage et diminuer les frottements sur les parties métalliques durant les étapes de transformation. Ils sont aussi ajoutés aux grades destinés pour l'extrusion des films [27].

II.4.3.2. Durcisseurs (réticulant) :

Ils interviennent directement comme agents de réticulation pour la transformation chimique des poudres à mouler ou des résines liquides, fusibles et solubles en une matière infusible [21].

II.4.3.3. Comptabilisant :

Produits chimiques qui assurent la miscibilité ou la compatibilité avec des matériaux

autrement non miscible ou partiellement miscible, donnant un matériau plus homogène. Les agents de compatibilité agissent pour réduire la tension interfaciale et sont concentrés aux limites de phase [20].

II.4.4. Agents colorants :

Les matières colorantes apportent des propriétés optiques (opacité, couleur) ou d'autres propriétés spécifiques (anticorrosion, résistance au feu...) aux matériaux [23], ils sont utilisés en quantité relativement faible, 0,1 à 5 % au maximum [21] car certains d'entre eux peuvent influencer la viscosité de la matière ainsi que le retrait [22]. Plus de 50 000 tonnes de colorants sont utilisées annuellement par l'industrie des polymères [20].

Le choix de ces matières s'effectue selon le type du polymère, les types d'additifs présents dans le polymère, les conditions de transformation et le domaine d'application [28].

II.4.4.1. Colorant :

Les colorants sont des substances organiques solubles dans la matrice polymère lui conservant sa transparence ou sa translucidité [21] car les colorants ne peuvent qu'absorber la lumière et non la diffuser [24] ; à cause de leurs solubilités, le polymère aura une mauvaise résistance au solvant organique et une sensibilité aux températures élevées de transformation [22].

Ce sont des monos ou des diazoïques portant des groupements – OH ou – NH₂, des amines d'antraquinone, des bases de nigrosine ou d'induline, etc. [21].

II.4.4.2. Pigment :

Les pigments sont insolubles dans le polymère, ils colorent et opacifient la matière [21]. Leur effet optique est différent de celui des colorants, car il reflète de la lumière [24]

Ils peuvent être minéraux (oxydes de sels métalliques de titane, plomb, chrome, manganèse, cobalt, cadmium, fer, etc.), organiques (azoïques et diazoïques, certains colorants d'indanthrène, noirs d'aniline et de pétrole, etc.) ou mixtes (sels colorés d'acides organiques) [21].

Les pigments organiques sont plus brillants, moins denses et la taille de particules est plus petite, le noir de carbone est le pigment organique le plus largement utilisé [20]. Les pigments minéraux sont caractérisés par une bonne stabilité à long terme et une bonne tenue aux températures de transformation [22]

II.4.5. Autres additifs et adjuvants :

II.4.5.1. Ignifugeants (retardateurs de flamme)

Cet additif améliore le comportement au feu des polymères, sa concentration peut dépasser les 10 % massique dans le matériau [21]. Sous l'action de la chaleur, le produit se décompose en émettant un gaz qui fait écran entre la matière et l'oxygène de l'air [22], ce qui rend plus difficile l'inflammation de la matière, diminuent la vitesse de propagation de la flamme et peuvent dans le meilleur des cas, provoquer l'arrêt spontané de la combustion [21]. Les ignifugeants Ils sont souvent toxiques et opaques [22].

Certain sont des minéraux tels que l'hydroxyde d'aluminium, les composés du bore, l'hydroxyde de magnésium et le trioxyde d'antimoine, d'autre sont des charges inertes telles que le carbonate de calcium et le talc diluent la portion de matériau qui peut brûler [20].

II.4.5.2. Fongicides (inhibiteurs de micro-organismes) :

Leur rôle est d'inhiber le développement de micro-organismes se nourrissant de certains polymères contenant des liaisons qui peuvent être « reconnues » par les enzymes [20] tel que les polyamides, polyuréthanes, alcool polyvinylique ou adjuvants des matières plastiques (plastifiants et lubrifiants) ou susceptibles de modifier les propriétés de ces matériaux.

Les fongicides utilisés sont généralement des dérivés de l'isothiazoline, du tributylétain, des sels métalliques (composés du cuivre, du zinc) [21]

II.4.5.3. Les antistatiques :

Les matériaux plastiques sont des isolants, ils ne sont pas capables de dissiper la charge, une telle accumulation de charge électrique est particulièrement perceptible dans les climats froids et secs et entraînent une attraction de la poussière et des étincelles ainsi que des décharges électriques ; pour cette raison des antistatiques sont ajoutés en faible quantité aux matériaux polymères afin de dissiper les charges électriques statiques à la surface des polymères [20]. Ils sont utilisés généralement pour les films et les containers pour transporter les liquides inflammables [27]

Ses antistatiques sont des molécules conductrices destinées à augmenter la conductivité électrique en surface [22], les amines, les sels d'ammonium quaternaire, les phosphates organiques, le noir de carbone et l'alcool font partie de ses agents [21].

II.4.5.4. Agent moussant (gonflant) :

Ils servent à obtenir des mousses ou des produits allégés (une structure cellulaire) [21] ces matériaux sont isolants et présentent une bonne résilience [20]. Il peut s'agir d'agents gonflants chimiques qui se décomposent à certaines températures et libèrent un gaz ou il peut

s'agir de liquides à bas point d'ébullition qui deviennent volatils aux températures de traitement, ou des gaz introduit dans le polymère sous pression et se dilate lorsque le polymère est dépressurisé [25].

Les agents moussants les plus utilisés sont les producteurs d'azote, des composés tels que l'azobisformamide[20].

II.5. Adjuvants pour PEHD :

Le **tableau III-4** résume les adjuvants les plus courants utilisés pour améliorer certaines caractéristiques du PEHD.

Tableau III-4 : Les adjuvants courants du PEHD [29]

Amélioration des propriétés	Adjuvant
Pouvoir lubrifiant de surface	Huile de silicone, disulfure de molybdène, noir de carbone, graphite, cires polaires, huiles végétales, huiles minérales
Résistance à l'abrasion	Peroxyde de dicumyle
Dureté de surface	Talc, sphères de verre creuses, kaolin, fibres de verre courtes, farine de bois
Résistance aux UV	Noir de carbone, stabilisants amines encombrées (HAS)
Résistance à la chaleur	Paillettes métalliques, stabilisants à base de phosphite
Conductivité électrique	Noir de carbone, graphite, fibres de carbone

III. Généralités sur le noir de carbone

III.1. Définition :

Les noirs de carbone, également appelés noirs de fumée, sont des particules de carbone sous forme de fines particules solides de couleur noire. Ils sont principalement constitués de carbone élémentaire amorphe et sont produits par la combustion incomplète de matières organiques, telles que les hydrocarbures fossiles (comme le pétrole et le charbon) ou la biomasse (comme le bois et les résidus agricoles). Les noirs de carbone se forment lorsque la combustion manque d'oxygène, ce qui entraîne la production de suie. [30]

III.2. Les procédés de production de noir de carbone :

Il existe plusieurs procédés de production de noir de carbone, qui peuvent être classés en fonction des différentes méthodes utilisées. Voici quelques-unes des principales méthodes de production de noir de carbone :

III.2.1. Combustion incomplète :

La combustion incomplète est l'un des principaux procédés utilisés pour la synthèse du noir de carbone. Ce procédé consiste à brûler des matières organiques riches en carbone, telles que le charbon, le pétrole, le gaz naturel ou la biomasse, dans des conditions défavorables en termes de quantité d'oxygène disponible.

Lors de la combustion incomplète, le manque d'oxygène empêche une combustion complète de la matière organique, ce qui conduit à la formation de suie, également appelée noir de carbone. Les particules de suie sont principalement constituées de carbone élémentaire amorphe.

La combustion incomplète peut se produire dans divers contextes, tels que les moteurs à combustion interne, les chaudières industrielles, les incinérateurs de déchets, les poêles à bois, etc. Dans chaque cas, la quantité d'oxygène disponible est réduite, favorisant ainsi la formation de suie.

Les conditions spécifiques de la combustion incomplète, telles que la température, la pression, le temps de réaction et la composition des matières organiques, peuvent influencer la quantité et les caractéristiques du noir de carbone produit. Par conséquent, il est possible d'ajuster ces paramètres pour obtenir des propriétés particulières du noir de carbone en fonction des besoins spécifiques d'une application donnée.

III.2.2. Procédé de décomposition thermique :

Cette méthode de production de noir de carbone implique la décomposition thermique de matières organiques en l'absence d'oxygène. Ce processus est également connu sous le nom de carbonisation ou de pyrolyse.

Dans ce procédé, les matières organiques, telles que des hydrocarbures lourds ou des polymères, sont chauffées à des températures élevées dans un environnement sans oxygène ou avec un apport d'oxygène limité. La chaleur appliquée provoque la décomposition thermique des composés organiques, ce qui entraîne la formation de noir de carbone sous forme de particules solides.

La décomposition thermique peut se produire dans des réacteurs spécifiques, tels que des réacteurs à lit fluidisé, des réacteurs à gazéification, des fours de carbonisation, etc. La température de réaction et la durée du traitement sont des paramètres clés qui influencent la composition, la taille des particules et les propriétés du noir de carbone produit.

Ce procédé permet de contrôler davantage les propriétés du noir de carbone en ajustant les paramètres de réaction. Par exemple, des températures plus élevées et des temps de réaction plus longs peuvent favoriser la formation de particules de noir de carbone plus grosses avec une surface spécifique réduite, tandis que des températures plus basses et des temps de réaction plus courts peuvent conduire à des particules de plus petite taille avec une surface spécifique plus élevée.

Le procédé de décomposition thermique offre la possibilité de produire du noir de carbone de manière contrôlée et spécifique, ce qui peut être avantageux pour des applications particulières, telles que les matériaux composites, les additifs pour les pneus, les encres d'impression, etc. [33]

III.2.3 Pyrolyse :

La pyrolyse est un procédé largement utilisé pour la synthèse de noir de carbone. La pyrolyse implique la décomposition thermique de matières organiques en l'absence d'oxygène ou avec un apport d'oxygène limité, ce qui conduit à la formation de produits gazeux, liquides et solides, y compris le noir de carbone (**Figure III-4**).

Dans le contexte de la synthèse du noir de carbone, la pyrolyse est généralement réalisée à des températures élevées, généralement supérieures à 500°C. Les matières organiques, telles que des hydrocarbures, des polymères, des résidus de pyrolyse, etc., sont

soumises à ces températures élevées dans des réacteurs spécifiques.

Lors de la pyrolyse, les liaisons chimiques des composés organiques sont rompues en raison de l'énergie thermique, ce qui entraîne la formation de produits volatils, tels que des gaz et des liquides, ainsi que de solides carbonés, y compris le noir de carbone.

La composition, la structure et les propriétés du noir de carbone produit par pyrolyse peuvent être influencées par différents paramètres, notamment la température de pyrolyse, la vitesse de chauffage, le temps de réaction, la nature des matières organiques utilisées, etc. Ces paramètres peuvent être ajustés pour obtenir des caractéristiques spécifiques du noir de carbone en fonction des besoins de l'application.

La pyrolyse offre l'avantage de produire du noir de carbone avec une composition chimique et une structure contrôlées. Il est possible de moduler les propriétés du noir de carbone, telles que la taille des particules, la surface spécifique, la distribution des pores et la fonctionnalité de surface, en adaptant les conditions de pyrolyse. [34]

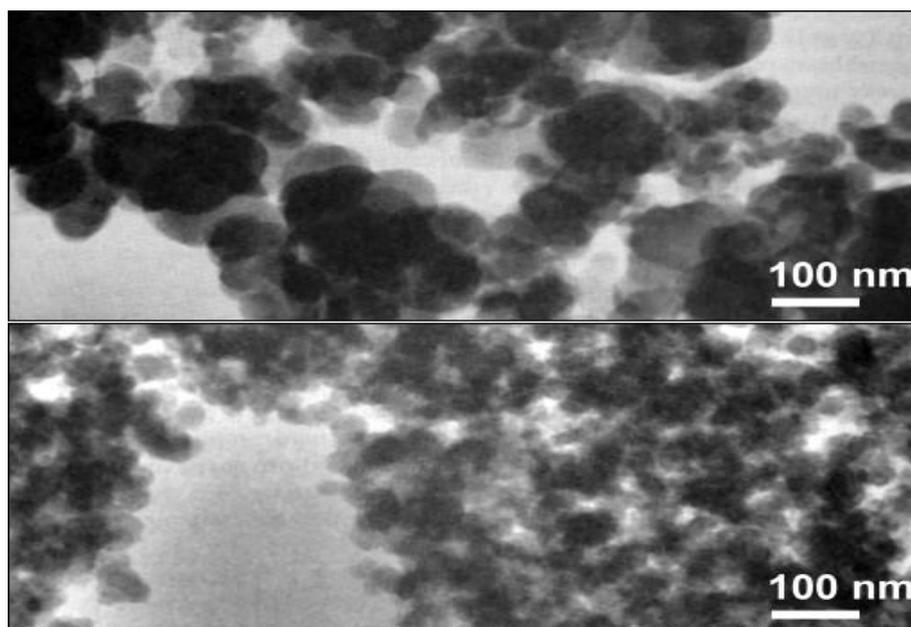


Figure III-4 : Noir de carbone obtenu par pyrolyse de charbon [31]

III.2.4. Procédés industriels spécifiques :

Il existe plusieurs procédés industriels spécifiques utilisés pour la synthèse de noir de carbone. Ces procédés peuvent varier en fonction des équipements utilisés, des conditions de réaction et des contrôles appliqués. Voici quelques exemples de procédés industriels spécifiques pour la production de noir de carbone :

III.2.4.1. Procédé Lampblack :

Ce procédé traditionnel implique la combustion incomplète de matières organiques riches en carbone, telles que

Le gaz naturel, le pétrole ou le charbon, dans des fours spécialement conçus. Les gaz de combustion sont refroidis rapidement, ce qui entraîne la formation de particules de noir de carbone. Les particules de noir de carbone produites sont ensuite collectées et traitées pour obtenir le produit final. [35]

III.2.4.2 Procédé de flamme :

Dans ce procédé, des hydrocarbures ou des gaz contenant du carbone sont brûlés dans une flamme contrôlée. La flamme est produite en mélangeant les combustibles avec de l'air ou de l'oxygène et en les brûlant dans des brûleurs spécifiques. Les particules de noir de carbone sont formées dans la flamme et récupérées à l'aide de systèmes de filtration. [36]

III.2.4.3. Procédé de four à réverbère :

Ce procédé utilise des réacteurs à four à réverbère spécialement conçus pour la production de noir de carbone. Les matières organiques sont introduites dans le four et chauffées à des températures élevées en absence d'oxygène. La décomposition thermique des matières organiques conduit à la formation de particules de noir de carbone qui sont collectées à la sortie du four. [37]

III.2.4.4. Procédé de four à arc électrique :

Dans ce procédé, des électrodes en carbone sont utilisées pour générer un arc électrique dans un four. Les matières organiques sont introduites dans le four et exposées à la chaleur intense générée par l'arc électrique. Cette chaleur provoque la décomposition thermique des matières organiques et la formation de noir de carbone.

Ces procédés industriels spécifiques sont utilisés pour la production à grande échelle de noir de carbone, répondant aux exigences spécifiques des industries qui utilisent ce matériau. Chacun de ces procédés a ses propres avantages et limitations en termes de contrôle de la qualité, de rendement, de coûts et d'impact environnemental. [38]

III.3. Les caractéristiques du noir de carbone :

III.3.1. Caractéristiques physiques :

Les noirs de carbone présentent plusieurs caractéristiques physiques distinctives, notamment :

III.3.1.1. La Couleur :

Les noirs de carbone ont une couleur très foncée voire noire. Cette couleur est due à leur capacité à absorber la lumière dans une large gamme de longueurs d'onde.

III.3.1.2. Taille de particules:

Les particules de noir de carbone varient en taille, allant de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres. Leur petite taille contribue à une grande surface spécifique et à une forte capacité d'adsorption.

III.3.1.3. Structure :

Le noir de carbone est constitué de particules de carbone amorphe. Contrairement au carbone cristallin, qui présente une structure ordonnée, le carbone amorphe n'a pas de structure atomique bien définie (**Figure III-4**).

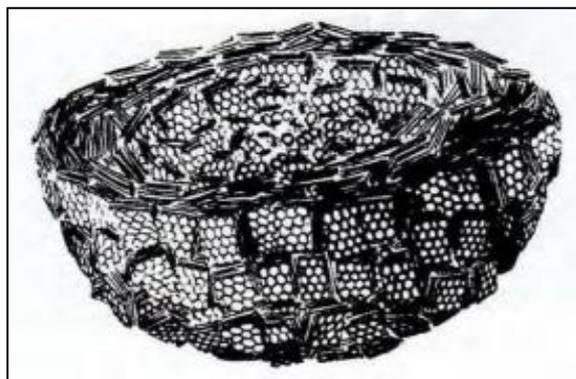


Figure III-5 : Modèle représentant la structure en coupe d'une particule de noir de carbone

[32]

III.3.1.4. Surface spécifique :

Les noirs de carbone possèdent une surface spécifique importante en raison de leur structure poreuse et de leur taille de particules réduite. Cela les rend très réactifs et capables d'adsorber diverses substances sur leur surface.

III.3.1.5. Conductivité électrique :

En raison de leur structure carbonée, les noirs de carbone sont de bons conducteurs électriques. Ils sont utilisés dans des applications telles que les polymères conducteurs et les composants électroniques.

III.3.1.6. Conductivité thermique :

Les noirs de carbone présentent également une conductivité thermique élevée, ce qui les rend utiles dans des matériaux tels que les composites thermiquement conducteurs.

III.3.1.7. Propriétés optiques :

Les noirs de carbone ont une forte absorption de la lumière, ce qui les rend utiles dans les encres, les pigments et d'autres applications nécessitant une opacité élevée. [39]

III.3.1.8. Protection contre l'UV :

Le noir de carbone agit comme un absorbant d'UV en convertissant l'énergie des rayons UV en chaleur, ce qui empêche leur pénétration dans le matériau sous-jacent. Il peut également agir comme un écran solaire en réfléchissant les rayons UV loin de la surface du matériau. En conséquence, l'incorporation de noir de carbone dans les formulations de polymères ou de revêtements peut améliorer considérablement leur résistance aux UV. [40]

III.3.2 caractéristiques chimiques :

Les noirs de carbone présentent également des caractéristiques chimiques spécifiques, notamment :

III.3.2.1. Composition chimique :

Les noirs de carbone sont principalement constitués de carbone élémentaire (C). Ils peuvent contenir de petites quantités d'impuretés telles que des cendres minérales, des métaux ou des composés organiques résiduels provenant de la matière organique brûlée.

III.3.2.2. Structure chimique :

Le noir de carbone a une structure amorphe, ce qui signifie que les atomes de carbone ne sont pas disposés de manière ordonnée. Cependant, il peut y avoir des groupes fonctionnels en surface résultant de réactions chimiques pendant la formation du noir de carbone.

III.3.2.3. Groupes fonctionnels en surface :

Les noirs de carbone peuvent présenter divers groupes fonctionnels en surface, tels que des groupes hydroxyles (-OH), des groupes carbonyles (C=O), des groupes carboxyliques (-COOH), des groupes phénoliques et d'autres groupes contenant de l'oxygène. La présence de ces groupes fonctionnels peut influencer les propriétés chimiques et la réactivité des noirs de carbone.

III.3.2.4. Adsorption :

Les noirs de carbone ont une capacité élevée d'adsorption en raison de leur surface spécifique importante. Ils peuvent adsorber diverses substances chimiques, telles que les polluants atmosphériques, les colorants, les solvants, les produits chimiques organiques, etc. [41]

III.3.2.5. Réactivité chimique :

En raison de la présence de groupes fonctionnels en surface, les noirs de carbone peuvent participer à diverses réactions chimiques, telles que des réactions d'oxydation, de réduction, d'estérification, de condensation, etc. Leur réactivité chimique peut être modifiée en fonction du type et de la concentration des groupes fonctionnels en surface.

III.3.2.6. Stabilité chimique :

Les noirs de carbone sont généralement stables chimiquement et résistent à la dégradation chimique dans des conditions normales. Cependant, leur stabilité peut varier en fonction de leur traitement, de la présence de contaminants ou de l'exposition à des conditions extrêmes. [42]

III.4. Utilisation du noir de carbone :

Le noir de carbone est largement utilisé dans de nombreuses applications industrielles en raison de ses propriétés uniques. Voici quelques-unes des principales utilisations du noir de carbone :

III.4.1. Industrie des pneumatiques :

Le noir de carbone est un ingrédient essentiel dans la fabrication des pneumatiques. Il est mélangé avec le caoutchouc pour améliorer la résistance à l'usure, l'adhérence, la résistance aux intempéries et les propriétés de conductivité électrique des pneus.

III.4.2. Industrie des encres :

Le noir de carbone est utilisé dans la production d'encres d'impression, notamment les encres pour l'impression de journaux, de magazines et de documents. Il améliore la densité d'impression, la résistance à la lumière, l'opacité et les propriétés d'écoulement de l'encre.

III.4.3. Matériaux composites:

Le noir de carbone est utilisé comme renfort dans la fabrication de matériaux composites, tels que les plastiques renforcés de fibres et les composites de caoutchouc. Il améliore la résistance mécanique, la conductivité électrique et la stabilité dimensionnelle des composites.

III.4.4. Batteries :

Le noir de carbone est utilisé dans la fabrication de batteries, en particulier dans les électrodes négatives. Il améliore la conductivité électrique et la capacité de stockage d'énergie des batteries.

III.4.5. Caoutchouc et plastiques :

Le noir de carbone est utilisé dans la fabrication de divers produits en caoutchouc et en plastique, tels que les tuyaux, les joints d'étanchéité, les revêtements, les semelles de chaussures, etc. Il améliore la résistance mécanique, la résistance aux UV et les propriétés de conductivité électrique des matériaux.

III.4.6. Pigments :

Le noir de carbone est utilisé comme pigment dans les peintures, les revêtements, les encres d'imprimerie et d'autres applications artistiques. Il offre une couleur noire intense et une bonne stabilité aux UV. [43]

III.4.7. Catalyse :

Le noir de carbone est utilisé comme support de catalyseur dans certaines réactions chimiques, notamment dans les catalyseurs à base de métaux précieux. Il améliore l'efficacité catalytique et la distribution des réactifs. [44]

Références bibliographiques

-
- [1] : Seymour, R.B., & Deanin, R.D. (1987). *History of Polymeric Composites*. VNU Science Press BV.
 - [2] : Gay, J. (1987). *Matériaux Composites*. Hermès, Paris.
 - [3] : Marzano, M., & Pascal, C. (2014). Les matériaux composites, Dossier - pédagogique. ANFA.
 - [4] : Seyni, A. (2008). Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés et Environnement. Institut Nationale Polytechnique, Toulouse.
 - [5] : Chawla, K.K. (1990). *Ceramic Matrix Composites*. Chapman and Hall, London.
 - [6] : Dufresne, A. (1991). Etude de l'interface / interface de composites modèles DGEBA-DDA/billes de verre par fluage thermostimulé. Thèse de Doctorat. Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse.
 - [7] : Aucher, J. (2009). Etude comparative du comportement de composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable. Thèse de Doctorat en mécanique. Ecole Doctorale SPMII, Institut National des Sciences Appliquées, Rouen.
 - [8] : Berthelot, J.M. (1992). *Matériaux Composites : Comportement Mécaniques des Structures*. Masson, Paris.
 - [9] : Bethelot, J.M. (1998). *Composites Materials Mechanical Behavior and Structural Analysis*. Springer, Berlin.
 - [10] : Jacquinet, P. (1991). *Utilisation des Matériaux Composites*. Hermès, Paris.
 - [11] : Reyne, M. (1995). *Technologie des Composites : Les matrices* (2^eéd). Hermès, Paris.
 - [12] : Bathias, C. (2005). *Matériaux composites*. Dunod, Paris.
 - [13] : Maxicours. *Les Matériaux composites*. Disponible sur : <http://www.maxicours.com/se/cours/les-materiaux-composites/>
 - [14] : Nielsen, L. E., & Landel, R.F. (1994). *Mechanical properties of polymers and composites* (2^eéd). Marcel Dekker, Inc, New York.
 - [15] : Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés. (2006). Glossaire des matériaux composites. France.
 - [16] : Besson, J., Cailletaud, G., Chaboche, J.L., & Forest, S. (2001). *Mécanique non linéaire des matériaux : études en mécanique des matériaux et des structures*. Hermès, Paris.
 - [17] : Zapata-Massot, C. (2004). Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés et Environnement. Institut National Polytechnique, Toulouse.
 - [18] : Berthelot, D. (1996). *Matériaux composites*. Masson, Paris.

-
- [19] :Ragoubi,M. (2010). Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne. Thèse de Doctorat en Sciences pour l'ingénieur, mention Bois et Fibres. Université Henri Poincaré, Nancy.
 - [20] :Carraher, C.E. (2011). *PolymerChemistry* (8^e éd). CRC Press, Boca Raton, Floride
 - [21] : Guillemot, M., &Patrascu, C. (2019). *Base de données Plastiques, risque et analyse thermique : Les additifs*. INRS, France.
 - [22] : Huss, F. (2013). *Du pétrole aux plastiques : additifs et adjuvants*. <http://schwendiplasturgie.free.fr/cours/dupetroleauxplastiques/Du%20P%C3%A9trole%20aux%20Plastiques.html?AdditifsetAdjuvants.html>
 - [23] : Biron, M. (2010). *Transformation des matières plastiques*. Dunod, Paris.
 - [24] :Peacock, A.J. (2000). *Handbook of polyethylene: Structures, Properties, and Applications*. CRC Press.
 - [25] : Charles A.H. (2000). *Modern plastics handbook*. McGraw-Hill, USA.
 - [26] : Carette, L. (1992). Stabilisants. *Techniques de l'Ingénieur*, [A 3232].
 - [27]:Stepek, J.,& Daoust, H. (1983). *Additives for Plastics*. Springer-Verlag, New York.
 - [28]: Miles, D.C. (1968). *Technologie des Polymères*. Dunod, Paris.
 - [29]: Vasile, C. &Pascu, M. (2005). *Practical Guide to Polyethylene*. RapraTechnology Limited, Shawbury, UK.
 - [30] : Binet, S., Belut, E., Chazelet, S.&al. (2020). Noir de carbone nanostructuré : vers une valeur limite d'exposition professionnelle. *Références en santé au travail*, 161, pp. 19-38. INRS.
 - [31] : European Committee for Biological Effects of Carbon Black. (1982). *A comparative Study of Soot and Carbon Black* (No.2, January), Boston, MA, Cabot Corp.
 - [32] :Heidenreich, R.D., Hess, W.M., & Ban, L.L. (1968). A test object and criteria for high resolution electron microscopy. *Journal of Applied Crystallography*, 1(1), pp. 1-18.
 - [33] :Filippis, P.M., & Rossi, V. (2019). Carbon Black: production, properties, and use in thermoplastic compounds. *Materials*, 12(2), pp. 238.
 - [34]: A. Rapacz-Kmita, A., &Grabowska, B. (2013). The Method of Obtaining Carbon Black. *Archives of Foundry Engineering*, 13(4), pp. 77-82.
 - [35] :Chablais, J. P. (1993). *Carbon Black: Science and Technology*. CRC Press.
 - [36] : Agrawal, S.(2017). *Carbon Black: Manufacturing, Properties, and Uses*. CRC Press.

- [37] : Grüner, M. L. (1878). *Traité de métallurgie*, Métallurgie générale, partie I, Dunod.
- [38] : Sherby, O.D., Wadsworth, J., Lesuer, D.R., & Syn C.K. (2008). Revisiting the Structure of Martensite in Iron-Carbon Steels. *Materials transactions*, 49(9), pp. 2016-2027.
- [39] : Zieba, M., & Dziurka, A. (2016). Carbon Black: Properties, Production, and Applications. In *Carbon Black*, Tech Open, pp. 1-38.
- [40] Carrado, K. A., & Bagreev, A. (2006). *Surface Chemistry of Carbon Black*. In *Carbon Black*. Marcel Dekker.
- [41] : Li, Y., Gao, S., & He, L. (2017). Carbon black: a review on morphology, synthesis, and applications. *Journal of Materials Science*, 52(1), pp. 15-30.
- [42] : Park, J. H., & Cho, D. L. (2000). Electrical conductivity of carbon black-filled polymer composites. *Carbon*, 38(12), pp. 1741-1748.
- [43] : Wu, S., & Ranganathan, S. (2013). *Introduction to Carbon Science*. World Scientific Publishing.
- [44] : Chojnowski, J., & Leszczynska, A. (2015). The influence of carbon black morphology on reinforcement of natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(8), pp. 41-67.

Chapitre IV :

Matériaux et techniques utilisés

I. Objectif :

Le principal objectif de cette étude réside dans l'élaboration et la caractérisation de matériaux composites à base des polymères synthétiques dérivant du pétrole, le polyéthylène haute densité (PEHD TR-402). Nous avons aussi essayé de renforcer les propriétés mécaniques, thermiques et physiques du PEHD TR-402 avec un additif noir de carbone en l'incorporant avec des taux de 0 à 5%. Ces composites destinés pour la fabrication des pipes gaz et eau potable, connus commercialement sous le nom de PE 80.

Le but de ce chapitre est, en premier, de présenter les matériaux qui ont été utilisés pour la réalisation des composites polyéthylènes haute densité (PEHDTR-402)/noir de carbone (NC). En second, le mode opératoire emprunté pour l'élaboration de ces matériaux ainsi que les techniques et les conditions de caractérisation utilisées sont soigneusement décrites.

Les composites polyéthylènes haute densité (PEHDTR-402) / noir de carbone (NC) ont été élaborés dans une extrudeuse mono-vis de marque BRABENDER puis caractérisés par les essais suivants : essais de densité, température de ramollissement, mesure de l'indice de fluidité, essai de traction, la résilience et de dureté.

II. Matériaux utilisés :

II.1. Polyéthylène haute densité (PEHD) :

Nous avons utilisé comme matrice, dans cette étude le PEHD grade TR-402 (PE 80), produit par le complexe CP2K (**Figure IV-1**) sous forme de poudre ou granules de couleur blanche.

Ce grade se caractérise par une bonne résistance à l'impact, à la fissuration et à la traction, sa température de transformation est comprise entre 180 et 210°C. Il est utilisé comme pipes pour gaz et tuyaux pour eau potable [1]. Ces principales propriétés sont indiquées dans le **tableau IV-1**.



Figure IV-1 :PEHD grade TR-402 sous forme de granules

Tableau IV-1: propriétés du PEHD grade TR-402 [1]

propriété	unité	valeur
Indice de fluidité (2,16Kg/190°C)	g/10min	0,09 – 0,13
Densité (23°C)	g/cm ³	0,9420 – 0,9450
Dureté shore D	–	65
Résistance à traction (limite d'élasticité)	MPa	23
Résistance à l'allongement (à la rupture)	%	>600
Module de flexion	MPa	800
Indice temps d'oxydation (OIT)	Mn	>20
Résistance à la fissuration sous contrainte (ESCR)	h	>2000
Impact IZOD (à 23°C)	j/m	NB

II.2. Noir de carbone (NC) :

Le NC utilisé dans cette étude (**Figure IV-1**) est commercialisé selon la base des données CI « Color Index International » sous la référence 77266 et N° CAS 1333-86-4 selon CNSST « Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail », il est sous forme de poudre noir très fine.



Figure IV-2: Photo représentatif du Noir de Carbone en poudre.

Ce noir de carbone est utilisé comme un pigment/colorant s'il est mélangé à petite quantité avec les matériaux plastiques. Ses propriétés sont représentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV-2: Propriétés du noir de carbone [2,3]

Propriété	Unité	Valeur
Formule chimique	-	C
Masse molaire	g/mole	12.01
Couleur	-	Noir
Odeur	-	Inodore
Solubilité (dans l'eau et solvant)	-	Insoluble
Etat physique	-	Poudre très fine
Température d'auto-inflammation	°C	>140
Point de fusion	°C	3674.5
Point de combustion	°C	> 400
Surface spécifique	m ² /g	≤ 150
Masse volumique	kg/m ³	20-380
Pureté	%	> 97
Densité	-	1.83

III. Techniques expérimentales :

III.1. Préparation des composites PEHD/NC :

Afin de connaître l'effet du noir de carbone sur le PEHD, nous avons préparé des composites de PEHD à différents pourcentages de NC, variant de 0 à 5 % ; La technique adoptée pour faire ce composite est celle de l'état fondu. Les proportions de PEHD/NC utilisées sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV-3: Les proportions du PEHD/NC pour chaque composite préparé

Composite	1	2	3	4	5	6	7	8
PEHD (%)	100	99.5	99	98	97.5	97	96	95
NC (%)	0	0.5	1	2	2.5	3	4	5

III.1.1 Mise en œuvre :

La préparation des échantillons PEHD/NC de notre étude passe par deux étapes principales : la première est l'extrusion, qui permet de mélanger et d'extruder des deux composants à l'état fondu, puis de découper le composite sous forme de granulés comme présenté dans la **figure IV-3**; suivi d'une thermo-compression qui permet de préparer les plaques de différents tests. Les conditions de mise en œuvre sont choisies de façon à homogénéiser la dispersion et la répartition du NC dans la matrice polymère sans les dégrader. On remarque que l'incorporation du NC pour les pourcentages de 4 et 5% est plus difficile, donc il faut bien mélanger pour avoir une bonne dispersion de NC dans le produit.



Figure IV-3:Photo représentatif du mélange PEHD-NC granulés.

Les spécifications de PEHD TR-402 changent de caractéristique avec l'ajout de NC et le tableau suivant présente les principales spécifications techniques du PEHD/NC (PE80) utilisées dans la tuyauterie pour gaz et eau.

Tableau IV-4: Principales spécifications techniques de PE80 commercialisé [1]

Propriétés	ASTM	Unité	Valeur
Indice de fluidité (2.16kg/190°C)	D1238	g/10min	0.09-0.13
Densité (23°C)	D 1505	g /cm ³	0,951-0955
Dureté Shore D	D 2240	-	61-67
Résistance à la traction (à lim. élastique)	D 638	Mpa	22-26
Résistance à l'allongement (à rupture)	D 638	%	≥ 350
Impact IZOD (23°C)	D 256	J/m	NB
OIT (Indice temps d'oxydation)	D3895	Min	> 20
Vicat	D 1525	°C	123-127
Teneur en NC	ISO 6964	%	2-2.5

III.1.1.1. L'extrusion :

La préparation de nos composites sous forme de granulés a été faite dans une extrudeuse mono-vis de marque BRABENDER comme présenté dans la **figure IV-4**. Pour chaque composition désirée, on introduit en proportions convenables les granulés de PEHD et la poudre de NC dans l'extrudeuse selon les conditions opératoires suivantes :

Tableau IV-5: Températures de service de la chambre de plastification de l'extrudeuse [1]

Vitesse de rotation de la vis (VR) (tour /min)			30	
Zone	1	2	3	4 (la filière)
Température (°C)	150	170	180	180



Figure IV-5: Extrudeuse mono-vis de laboratoire [1]

III.1.1.2. La thermo-compression :

Cette méthode a été utilisée pour produire des plaques de 2, 3 et 6 mm d'épaisseur à l'aide d'une presse hydraulique de thermo-compression à plateaux de marque IQAP LAP, PLA-30 (**Figure IV-6**), utilisée pour la préparation des éprouvettes destinées aux essais mécaniques, thermiques et physique.

La matière extrudée lors de l'extrusion est placée en excès dans le moule entre deux feuilles de polystyrène isolant intercalées entre deux plaques métalliques, et pressée thermiquement passant par plusieurs phases, comme présenté dans le **tableau IV-6**.

Tableau IV-6: Conditions de travail et phases de la presse hydraulique [1]

Température initiale (°C)			177
Taux de refroidissement (°C /min)			15
Phase	Temps (min)	Température (°C)	Pression (bar)
1	1	177	10
2	3	177	50
3	7	80	100
4	5	40	50
5	2	30	1



Figure IV-7: Presse hydraulique automatique [1]

III.1.2. Préparation des éprouvettes :

Pour la réalisation des tests de contrôle du PEHD pur et des composites PEHD/NC, il est nécessaire de préparer des éprouvettes normalisées, qui correspondent au test approprié (IZOD, Vicat, traction, dureté, densité...).

La préparation des éprouvettes se fait selon des critères et des normes (dimension, forme...) à l'aide des appareils : Poinçonneuse et Entailleuse. [1]

III.1.2.1. Poinçonneuse :

L'appareil représenté dans la **figure IV-6** est une presse pneumatique à découper, de marque CEAST type 6053, son principe est de couper des plaques de (150x150x2mm) pour donner des éprouvettes de dimensions (115x25x 2mm) selon la norme ASTM D638-72 en vue de réaliser le test de traction, ou bien des plaques de (150x150x3mm) pour donner des éprouvettes de dimensions (127x12.7 x3mm), comme le décrit la norme ASTM D-256 à fin de faire le test IZOD, ou bien des éprouvettes de dimensions (10 x10x (3 à 6.5mm)) selon la norme ASTM D1525 pour la mesure de la température de ramollissement Vicat.



Figure IV-8: Appareillage d'une poinçonneuse « Presse pneumatique à découper » [1]

On place la plaque au-dessous du moule en appuyant sur les deux boutons poussoirs jusqu'à ce qu'il descende et coupe la plaque en donnant une éprouvette avec la forme demandée. [1]

III.1.2.2 Entailleuse (Notch Vis) :

L'entailleuse utilisée de la **figure IV-9** est de marque CEAST type 6951, son principe est de faire une entaille de 2.5 mm de forme « V » dans une éprouvette de dimension (127 x12.7 x3mm) après les avoir préparées comme le décrit la norme ASTM D 256 pour faire le test IZOD.



Figure IV-10:Entailleuse (Notch Vis) (labo CP2K)

On place l'éprouvette dans l'étai et on la centre avec la lame puis on règle le zéro du micromètre, on ferme la portière et on appui sur le bouton START pour faire avancer l'échantillon vers la lame tout en tournant le bras du micromètre cinq tours jusqu'à l'apparition d'une entaille de 2,5 mm et d'un angle de 45° [1]. Les éprouvettes préparées à partir des composites PEHD/NC de différentes formes et tailles selon leurs utilisations sont illustrées dans le **tableau IV-7**.

Tableau IV-7:Les différentes éprouvettes préparées

Test	Norme	Eprouvettes	
		PEHD/NC	PEHD neutre
Traction	ASTM D638		
IZOD	ASTM D 256		
Vicat	ASTM D1525		

IV. Techniques de caractérisation :

La connaissance détaillée des composites PEHD/NC élaborés nécessite l'utilisation de plusieurs techniques d'analyses afin de pouvoir effectuer l'étude comparative des différentes caractéristiques de chaque échantillon.

IV.1. Test physique :

IV.1.1 Masse volumique (densité à 23°C) :

Cette grandeur physique caractérise la masse de la substance par unité de volume. Dans notre cas la densité à 23° est mesurée par la technique de la colonne à gradient de densité à l'aide d'un équipement de marque CEAST de type 6001 selon la norme ASTM D-1505.

Cette colonne (**Figure IV-11**) est constituée d'un mélange de deux liquides miscibles : eau et éthanol, de composition variable de haut en bas de la colonne, formant ainsi un gradient de densité comprenant les densités extrêmes de la série de matériaux à étudier. L'introduction des billes de densité certifiée avec une précision de 10^{-4} permet d'étalonner la colonne.



Figure IV-12: Appareil de mesure de la densité (labo CP2K)

• Protocole expérimental :

On découpe nos échantillons d'une épaisseur de 2mm sous n'importe quelle forme ayant des dimensions qui permettent d'avoir une position précise. On rince ces échantillons par l'isopropanol puis on les introduit dans la colonne ; Le repérage de leurs hauteurs après

15min nous permette de déterminer les valeurs de la densité moyenne sur trois essais. Les résultats seront obtenus à partir d'un fichier Excel affiché directement sur écrans.

$$\text{Densité à } 23^{\circ}\text{C} = (Y/Z)*(B-A) + A \dots\dots\dots (3.1)$$

Avec :

Y : distance entre l'échantillon et le flotteur de densité basse

Z : distance entre les deux flotteurs

A : densité du 1er flotteur supérieur

B : densité de 2eme flotteur inferieur

IV.2. Tests thermiques :

IV.2.1. Indice de fluidité (MFI) :

C'est la mesure de la fluidité d'une résine à l'état fondu qui donne des indications sur : la viscosité du polymère donc de sa masse molaire moyenne et la vitesse d'écoulement et d'extrusion en gramme par 10 minutes. Cet essai a été réalisé suivant la norme ASTM-D1238 à l'aide d'un fluidimètre, comme représenté dans la **figure IV-13**, de marque Tinius Olsen model MP600, où le composite PEHD/NC est extrudé à travers une filière de 2.09 mm de diamètre et 8 mm de longueur à 190 °C avec une charge de 2.16 Kg.

• Protocole expérimental :

On commence par préchauffer l'appareil à 190±2°C pendant au moins 15min avant de procéder au test, on nettoie ensuite le cylindre du plastomère avec du coton et on installe la filière avec le diamètre désiré, minutieusement nettoyé. On verse alors le composite dans le cylindre et on le préchauffe sans poids pendant 3min ensuite avec poids pendant 3 autres minutes, puis on coupe cette partie extrudée inutile contenant des bulles d'air, on laisse la résine s'écouler pendant 10 min avant de la couper et peser pour déterminer le MFI de notre échantillon en gr/10min.

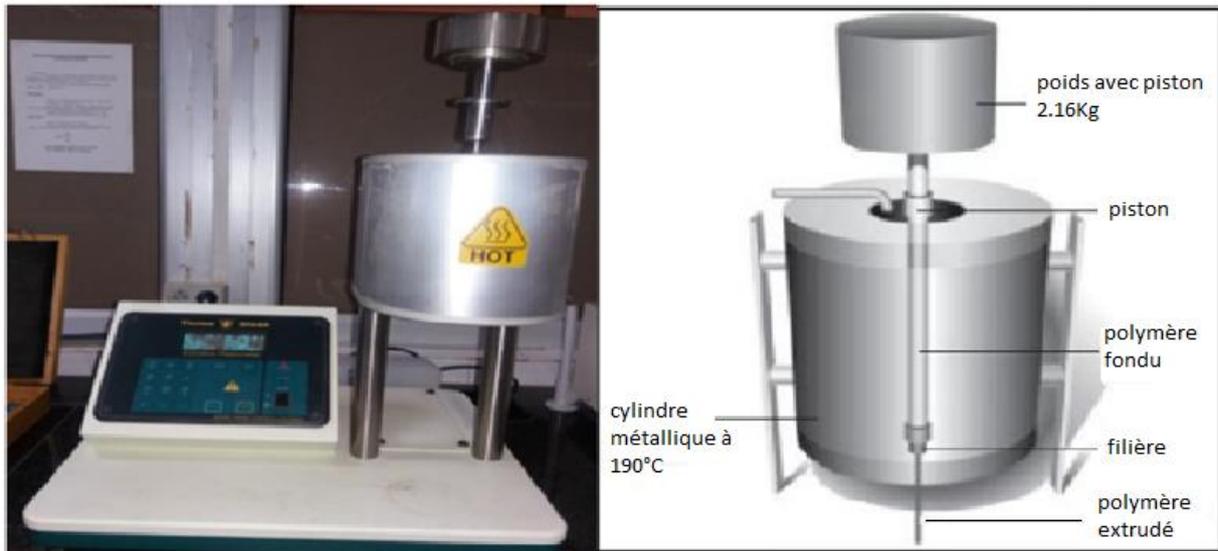


Figure IV-14: Appareillage de mesure du MFI [1].

IV.2.2. Température de ramollissement (Vicat) :

Cette méthode indique la température effective à laquelle commence le ramollissement du produit. Elle est réalisée selon la norme ASTM-D1525, La détermination de cette température correspond à la température à laquelle une aiguille pointue supportant une charge de 10N pénètre à 1 mm dans une éprouvette normalisée de dimension (10x10x3mm) immergée dans un bain d'huile de silicone chauffée dans un appareil HDT-Vicat de marque CEAST (**Figure IV-15**).

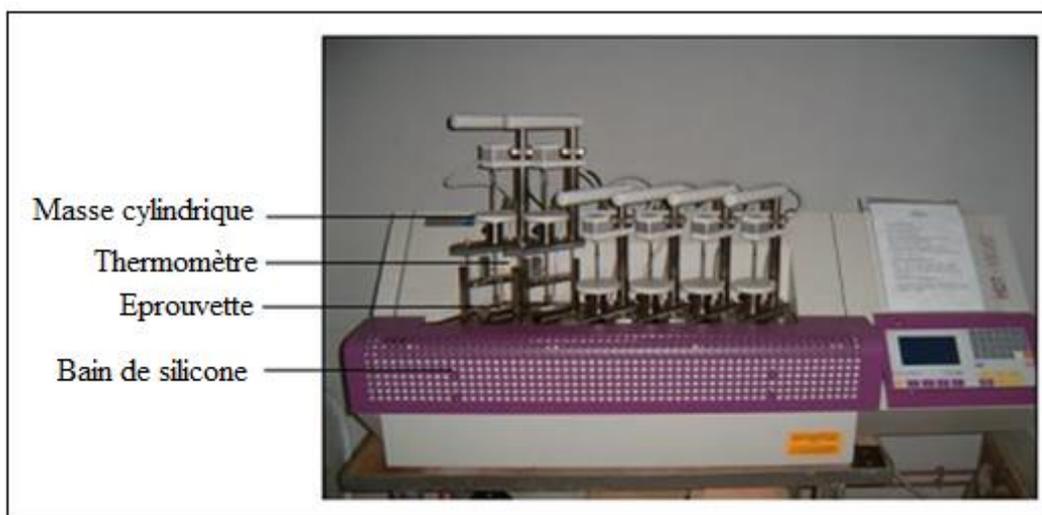


Figure IV-16: Appareillage de mesure de la température de ramollissement Vicat [1]

- **Protocole expérimental :**

Trois essais ont été effectués pour chaque composition préparée.

On commence par faire sortir les six stations du bain, remonter ses charges et placer l'échantillon à analyser sous l'aiguille de chaque station puis appliquer la charge, et faire descendre les stations dans le bain ensuite on allume l'appareil, en vérifiant le programme de la procédure d'essai et le réglage des capteurs ajustés au Zéro, puis on attend jusqu'à ce que la température initiale voulue soit atteinte, on lance alors l'exécution d'essai ; la température augmente en continue avec une vitesse de 50 °C / heure, le test sera arrêter quand la température se stabilise.

IV.3. Tests mécaniques :

IV.3.1. Traction :

Ce test permet de déterminer la capacité du matériau à se déformer, soumis à un effort à température ambiante, le principe est d'appliquer un effort sur une éprouvette et à mesurer l'allongement correspondant ou l'inverse. Cet essai est exécuté selon la norme ASTM D-638 sur une machine (**Figure IV-11**) de type GALDABINI 25 KN piloté par un logiciel "SUN" où les propriétés en traction sont évaluées à partir des courbes contrainte-déformation



Figure IV-11 :L'essai de traction

- **Protocole expérimental**

On allume l'équipement puis on consulte le logiciel pour vérifier tous les paramètres nécessaires, on place une éprouvette de type 2 (**Figure IV-17**) entre les deux mors dont l'un

est fixe relié à un capteur de force et l'autre mobile relié à un système d'étirement et soumis à l'effet de traction.

De cet essai on peut tirer la ductilité des matériaux qui est considérée comme l'aptitude d'un matériau à se déformer plastiquement sans se rompre. Elle est caractérisée par l'allongement en pourcentage "A%" : Si $A\% > 5\%$ les matériaux sont considérés comme ductiles, et Si $A\% < 5\%$ les matériaux sont considérés comme fragiles ou « cassants ».

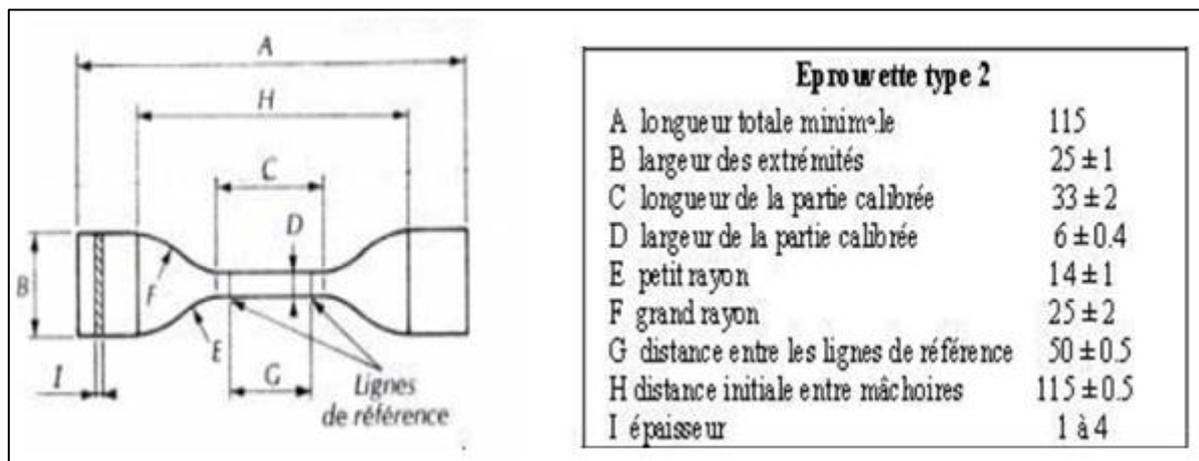


Figure IV-18: Spécifications du type d'éprouvette utilisée [1]

IV.3.2. Résistance au choc :

La méthode la plus courante pour cet essai est connue sous la référence IZOD (ISO 180) (**Figure IV-19**) qui suit la norme ASTM D-256, elle est réalisée à l'aide d'un appareil de marque CEAST type ResilImpactor, par l'application d'une sollicitation mécanique de 1 joule à grande vitesse de percussion avec une énergie élevée, engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Cet essai permet de déduire dans des conditions expérimentales données, la fragilité ou la ductilité du matériau.



Figure IV-20: Appareil IZOD

Le type de défaillance de chaque échantillon doit être inscrit dans l'une des quatre catégories suivantes :

- **C : (Rupture complète)** Une rupture où l'échantillon se sépare en deux ou en plusieurs morceaux.

- **H : (Rupture incomplète)** Une rupture ou une partie de l'échantillon ne peut pas se supporter au-dessus de l'horizontale lorsque l'autre partie est maintenue verticalement (angle inférieur à 90 ° inclus).

- **P : (Rupture partielle)** Une rupture incomplète qui ne correspond pas à la définition d'une rupture à charnière mais qui a fracturé au moins 90% de la distance entre le sommet de l'encoche et le côté opposé.

- **NB : (Non-rupture)** Une rupture incomplète où la fracture s'étend à moins de 90 de la distance entre le sommet de l'encoche et le côté opposé.

• Protocole expérimental

Tout d'abord, on allume l'appareil et on calibre le marteau à la position zéro puis on place l'éprouvette entaillée à 2.5 mm en profondeur à sa position prévue. On relâche le marteau (percuteur), la valeur de l'énergie potentielle est affichée sur l'écran. Trois essais sont réalisés et la valeur moyenne est retenue. La résilience est calculée avec la relation suivante :

$$a = An/ e \text{ (J/m)} \dots \dots \dots (3.2)$$

D'où:

a: la résilience au choc (J/m).

An : énergie moyenne absorbée (J).

e: épaisseur de l'éprouvette (m).

IV.3.3 Dureté Shore D :

C'est une propriété qui exprime la résistance à la pénétration, le principe de ces essais est la mesure de l'empreinte provoquée par l'application d'une bille en acier ou d'un cône en diamant sous une charge standard.

On a utilisé pour cet essai la méthode Shore D, selon la norme ASTM D-2240 pour des plaques de dimensions (150 x150x 6mm), le duromètre (**Figure IV-21**) utilisé est de marque CEAST type 6767 sous une charge appliquée de 4.5 à 5Kg.



Figure IV-22: Photo représentative d'un Appareillage de mesure de la dureté SHOR D.

•Protocole expérimental :

On place les échantillons en plaque de 3 mm d'épaisseur, préparés à l'aide de la presse sous l'aiguille du duromètre et on applique la charge. La valeur de la dureté n'est lue qu'après la stabilisation de l'aiguille, trois mesures ont été effectuées sur chaque échantillon dans des points distants d'environ 3 mm les uns des autres et environ 12 mm des bordures de l'échantillon. Les résultats sont exprimés par la moyenne des trois valeurs d'essais.

Références bibliographiques

- [1] : Document de laboratoire CP2K, Sonatrach, Skikda
- [2] : INERIS. (2023). *Noir de carbone : maîtrisé le risque pour un développement durable*
- [3] : Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail (CNESST). *Répertoire toxicologique du noir de carbone* disponible sur :
https://reptox.cnesst.gouv.qc.ca/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=14043

Chapitre V :
Résultats et discussions

I. Mesures de la densité :

La **figure V-1**, représentant les variations de la densité des composites en fonction du taux de noir de carbone, met en évidence une légère augmentation de la densité avec l'augmentation de taux de l'additif (noir de carbone) dans la matrice. Cela est expliqué par l'ajout d'une masse supplémentaire de NC dans le polymère neutre. Cependant, on remarque que seuls les taux de 2 et 2.5% sont dans les normes du PE 80 [1].

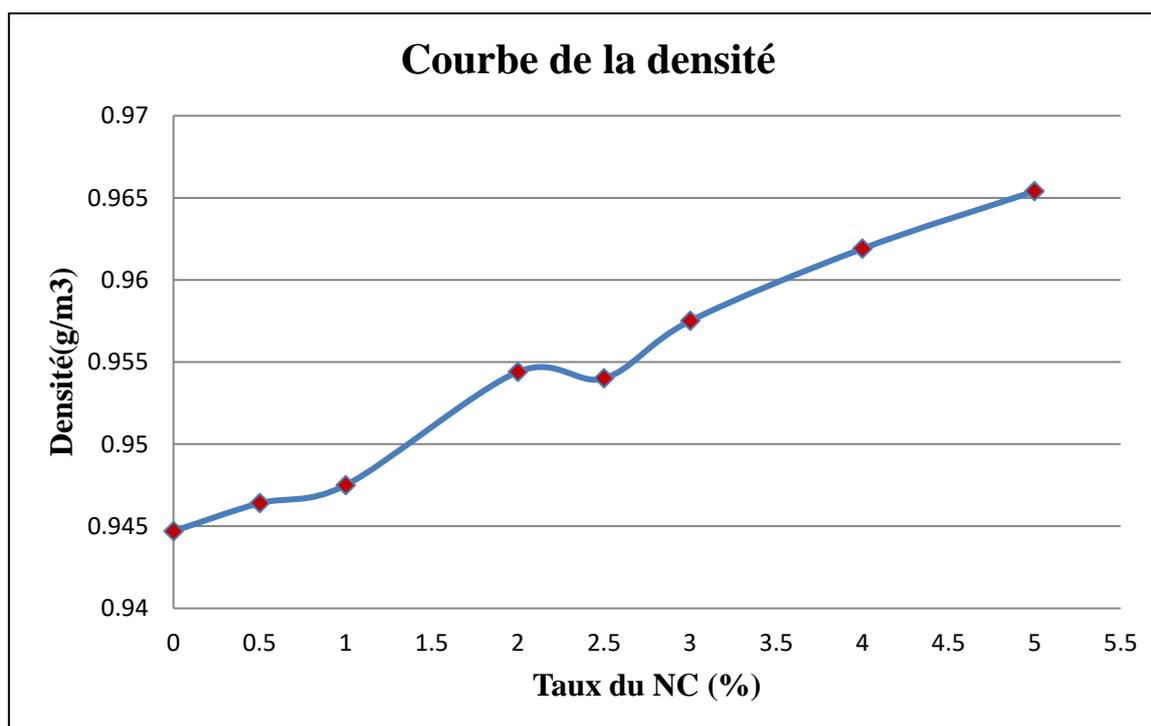


Figure V-1 : Variations de la densité des composites PEHD/NC en fonction du taux de NC.

II. Tests thermiques :

II.1. Mesures de l'indice de fluidité (IF) (Melt Flow Index : MFI) :

Pour examiner l'effet du NC sur les propriétés rhéologiques du PEHD, les variations de l'indice de fluidité en fonction du taux de NC ont été reportées dans la **Figure V-2**.

D'après les résultats obtenus, on remarque une diminution de l'indice de fluidité par rapport à la matrice PEHD pour un taux de 0.5 et 1% de NC. L'indice de fluidité diminue jusqu'à une valeur de 0.06 et 0.07 g/10min successivement. La diminution de l'indice de fluidité pour les composites PEHD/NC est attribuée à la bonne dispersion de noir de carbone

au sein de la matrice, avec l'établissement de meilleures interactions charge/matrice. Ceci implique une augmentation de la viscosité et donc la réduction de l'indice de fluidité ; on peut dire que le noir de carbone joue un rôle de plastifiant. Cette tendance semble analogue à celle notée avec la mesure de la densité.

En augmentant le taux de NC, l'indice de fluidité s'accroît, indiquant une diminution de la viscosité suite aux éventuelles agglomérations de noir de carbone, où la tendance à la création des interactions charge/charge est plus favorisée que celle charge/matrice. On note que tous les taux au-delà de 2% correspondent aux exigences du PE80 [1].

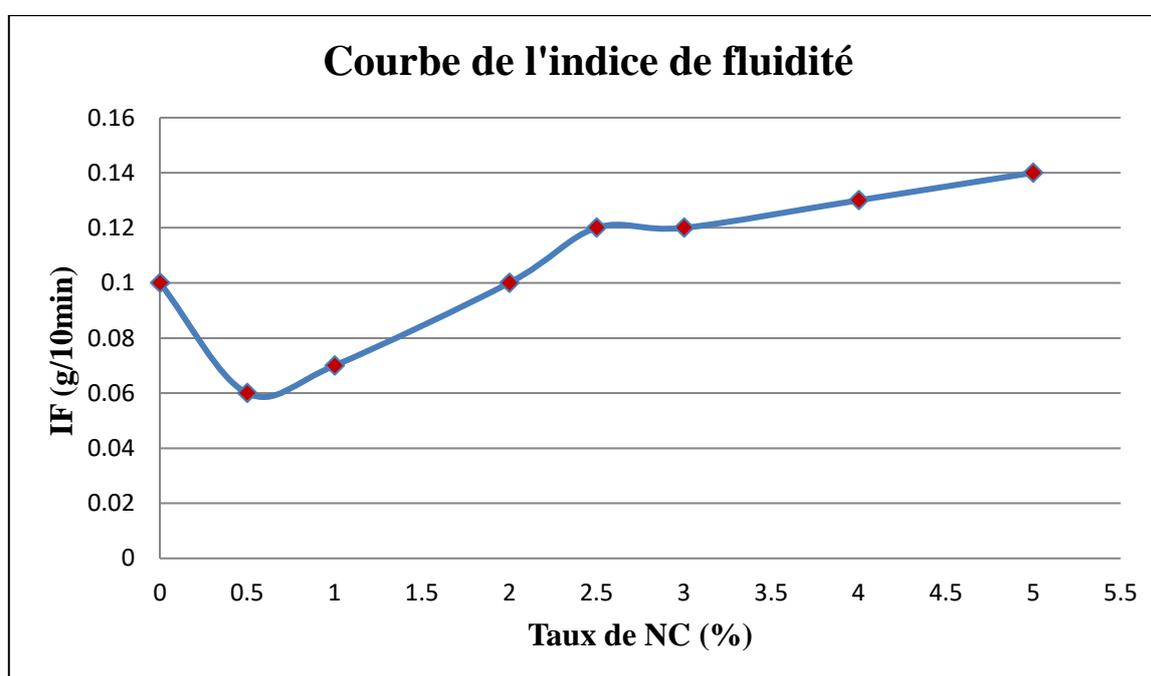


Figure V-2 : Variations de l'indice de fluidité des composites PEHD/NC en fonction du taux de NC.

II.1. La température du ramollissement Vicat :

La **Figure V-3** représente les variations de la température du ramollissement Vicat des mélanges PEHD/NC. Selon ces résultats, la température Vicat diminue pour un pourcentage de 0.5 %. Ceci est généralement attribué au caractère de flexibilité des chaînes. Ensuite, une augmentation progressive est observée pour les pourcentages de 1 à 2 %, due à la bonne

dispersion du NC qui a augmenté la rigidité du matériau. Cependant, à 2.5 % on remarque une diminution jusqu'à la température de ramollissement du PEHD.

Pour les taux au-delà de 2.5% du NC, on remarque que la température du ramollissement reste constante et identique à la matrice neutre, car la matrice est saturée en NC. On conclut que l'ajout du NC au-delà d'un seuil de 2.5 % n'influe pas sur la température de ramollissement Vicat, car tous les taux restent dans les normes du composite commercialisé [1].

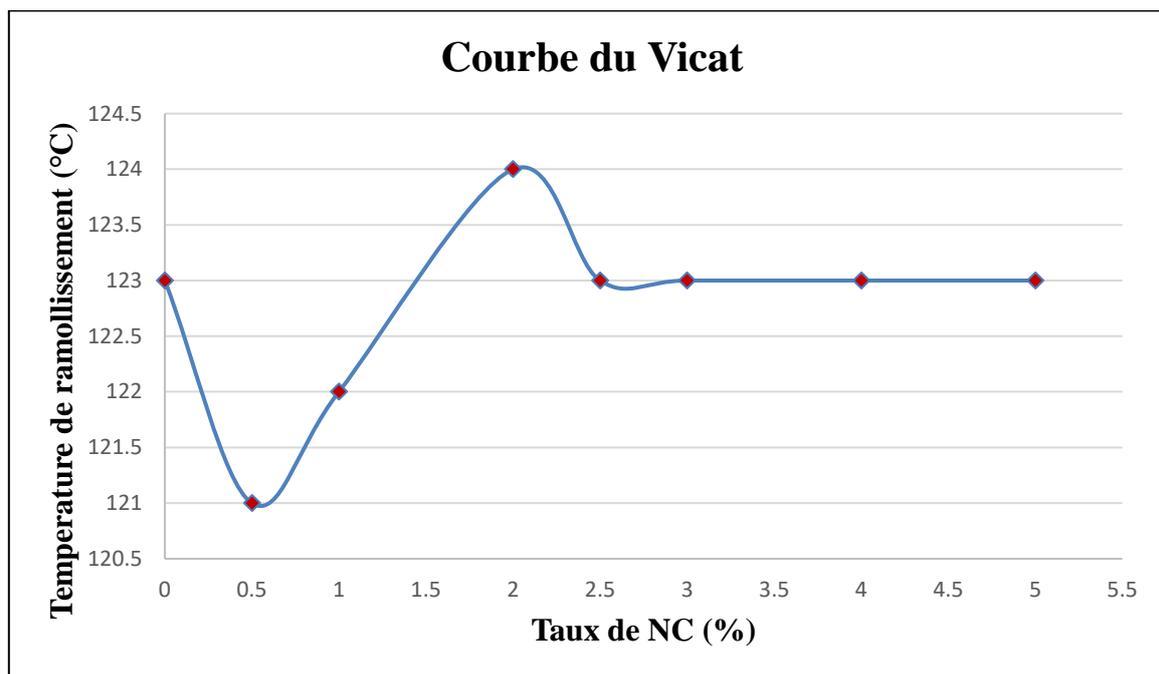


Figure V-3 : Variations de la température de ramollissement des composites PEHD/NC en fonction du taux de NC.

III. Tests mécaniques :

III.1. Dureté SHORE D :

La **Figure V-4** montre la variation de la dureté en fonction du taux de NC pour les composites PEHD/NC.

D'après cette figure, on remarque que la dureté pour le PEHD neutre et le composite de PEHD/NC de pourcentage 0.5% en NC sont identiques. Ce faible taux n'a pas influé sur ce caractère, tandis qu'on observe une augmentation de la dureté avec le taux du NC. Ceci est

expliqué par l'augmentation du nombre d'agglomérations du NC qui entraîne une augmentation du nombre d'obstacles au déplacement des dislocations.

Pour le pourcentage de 2.5%, on remarque légère diminution par rapport aux autres composites. Ce qui pourrait être due à la bonne dispersion du NC.

On conclut que l'ajout du NC augmente la dureté du PEHD et que toutes les valeurs obtenues avec les différents taux du NC sont incluses dans la norme du PE80 [61 à 67].

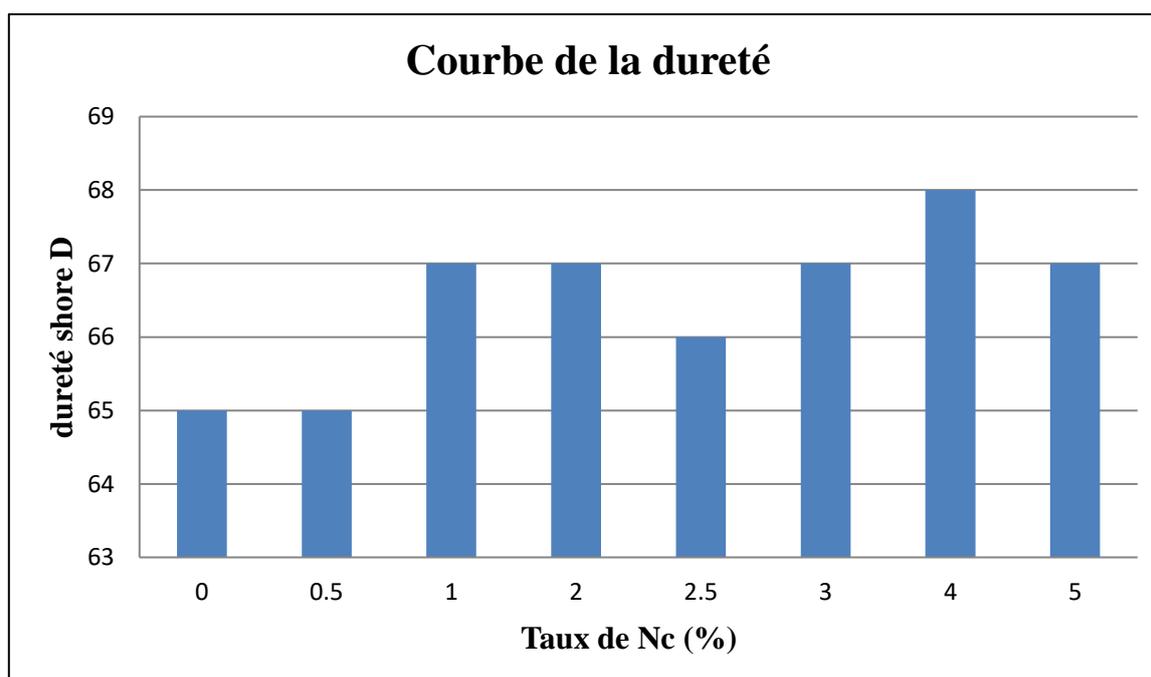


Figure V-4 : Variations de la dureté des composites PEHD/NC en fonction du taux de NC.

III.2. Résistance au choc IZOD :

L'étude des variations de la résilience des composites PEHD/NC en fonction du taux du NC est illustrée par la **figure V-5**.

Au départ, le composite PEHD/NC présente une diminution de la résilience jusqu'à 263.07 et 273.05 J/m avec 0.5 et 1% du NC. Ces valeurs indiquent la rigidité élevée de notre composite, car le noir de carbone est une substance rigide, ce qui a provoqué la fragilité des composites élaborés.

On note la meilleure résilience avec une valeur de 321.75 J/m, pour un taux de 2.5% de NC. Ce taux confère au composite la non rupture, c'est donc le seul taux qui est accepté

suivant les normes [1]. Ceci est dû à la bonne dispersion des particules du NC dans la matrice, ce qui permet d'alléger la tension inter-faciale et donc améliorer la ténacité (la capacité d'un matériau de résister à la propagation d'une fissure) du composite PEHD/NC.

D'autre part, et avec l'augmentation de taux de NC, on remarque une diminution importante de la résistance au choc pour les composites (3, 4 et 5% de NC) jusqu'à 250.79 J/m, et elle continue à diminuer avec 5% en NC pour atteindre 162,36 J/m. Cette allure est octroyée à la formation des agrégats de NC au sein de la matrice, où son effet renforçant s'inverse, tout en augmentant le taux de NC. La concentration des défauts augmente ce qui facilite l'initiation de la rupture fragile du matériau, provoquant la diminution de la résilience des composites.

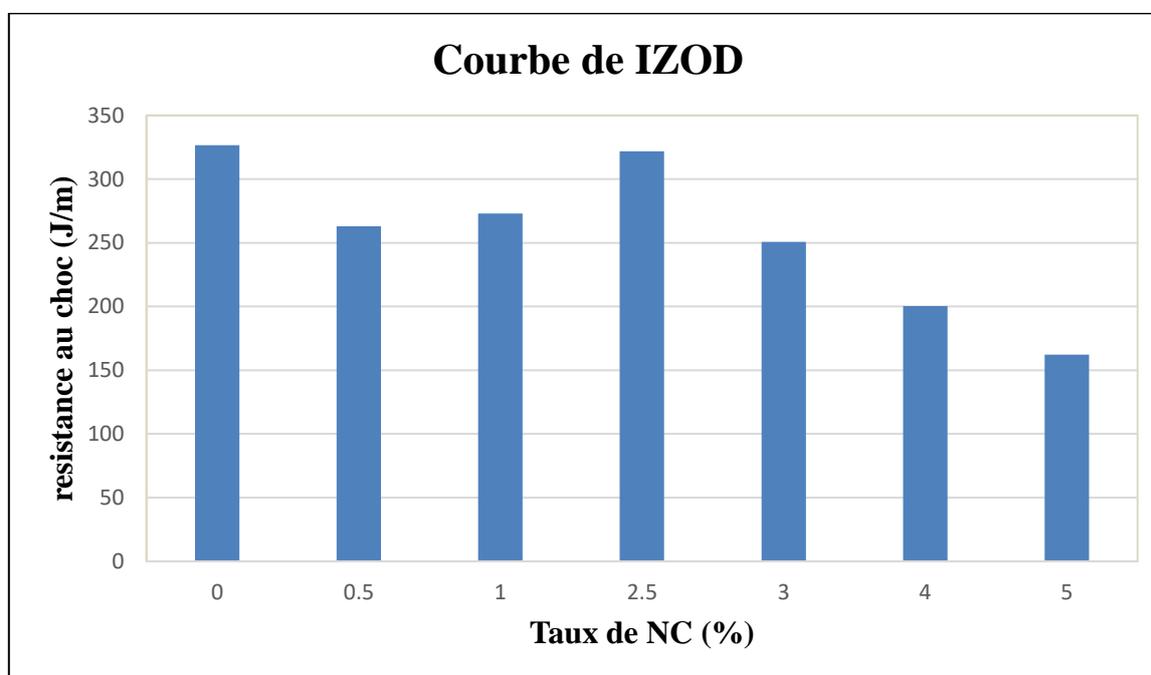


Figure V-5 : Variations de la résistance au choc des composites PEHD/NC en fonction du taux de NC.

III.3. Traction :

L'essai de traction a été réalisé pour évaluer les propriétés de résistance à la rupture des différents composites en fonction du taux de noir de carbone (NC). Les variations des caractéristiques en traction, notamment, la résistance élastique à la traction (σ), déformation

(élongation) à la rupture (ϵ_r) et résistance à la rupture R_r en fonction du taux de charge sont représentées par les **figures V-6, V-7 et V-8**, respectivement.

D'après la **figure V-6** donnant les variations de la limite d'élasticité des composites PEHD/NC, nous avons noté que la limite d'élasticité augmente progressivement avec l'ajout du NC. Le PEHD neutre présente une résistance élastique assez bonne due à sa ductilité. On note une chute notable seulement pour une incorporation de 0.5% de NC. Ceci s'explique par une transition ductile fragile.

En comparaison avec les normes, tous les taux ajoutés restent inférieurs (22 à 26MPa). Cependant, les taux de 2 à 5% en NC permettent au composite d'avoir une résistance élastique supérieure à celle de la matrice neutre. Ces valeurs restent également inférieures à celle enregistrée de 20MPa avec un taux inférieur à 3%, rapportée par l'étude de Talhi F.Z. [2].

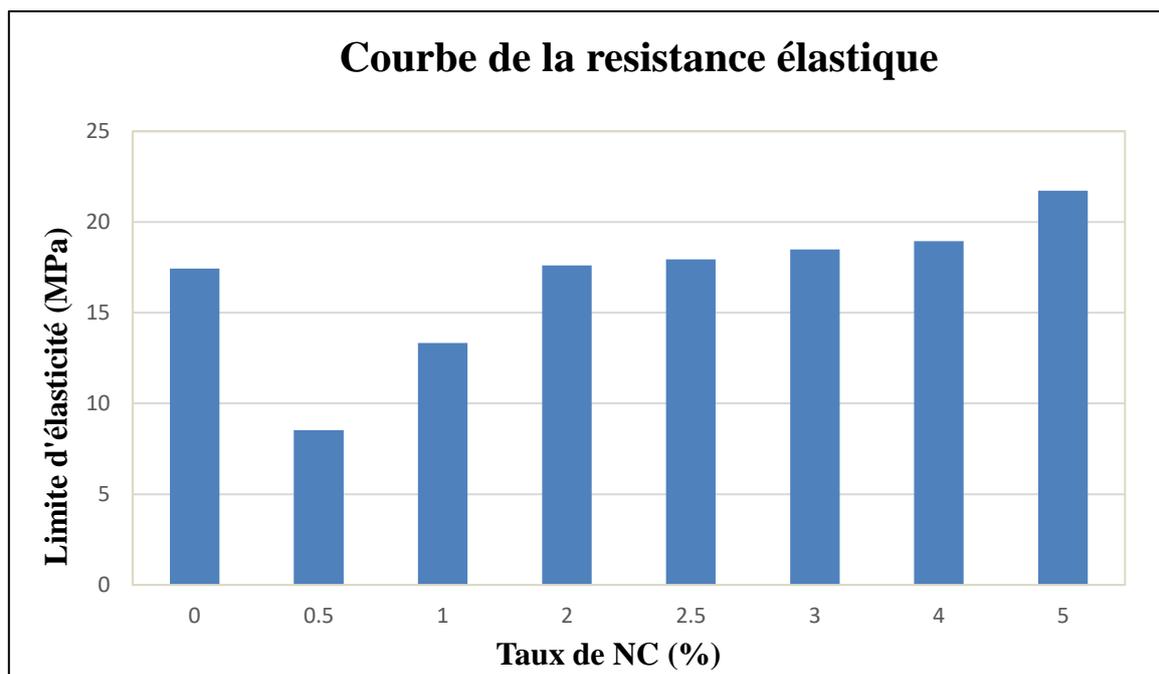


Figure V-6 : Variations de la limite d'élasticité des composites PEHD/NC en fonction du taux de NC.

Les Variations de l'élongation à la rupture des composites PEHD/NC en fonction du taux de NC sont représentées par la **figure V-7**.

On observe que la déformation du PEHD neutre dépasse 500% avant la rupture, c'est un polymère très ductile. Cependant, on remarque d'après les résultats ci-dessus, que l'ajout de 0.5% du NC fait chuter notablement l'élongation du composite. Cela est traduit par le caractère rigide de cet additif qui rend le composite fragile et cassant.

Au-delà de ce taux, on note une augmentation proportionnelle à l'ajout du NC. Le taux de 2.5% présente le meilleur pourcentage de déformation par rapport aux autres taux, même s'il n'a pas atteint la valeur minimale (350%) fixée par les normes du PE80 [1].

Au-delà de ce taux, une autre diminution est remarquée ; ceci s'explique par la restriction du mouvement des chaînes macromoléculaires au niveau de la région interfaciale due aux fortes interactions à l'interface entre la matrice et l'additif.

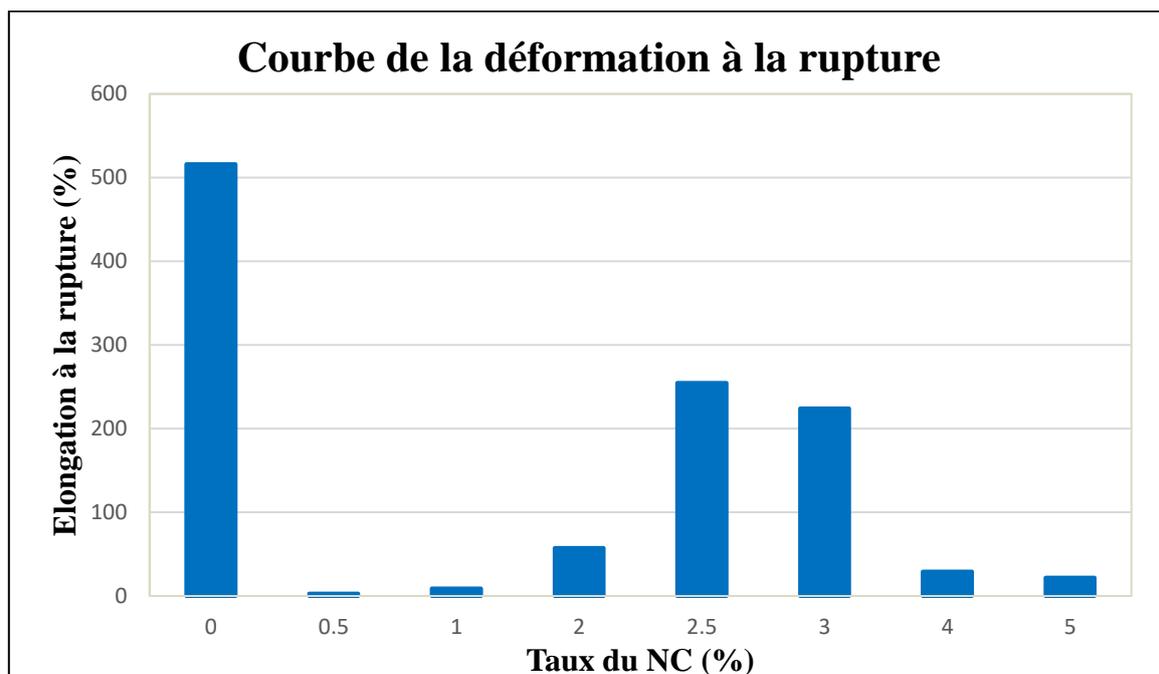


Figure V-7 : Variations de l'élongation à la rupture des composites PEHD/NC en fonction du taux de NC.

La **Figure V-8** montre les variations de la résistance à la rupture des composites PEHD/NC en fonction du taux de NC.

Lors de la traction au-dessus de la limite d'élasticité, le matériau subit un changement d'arrangement d'atomes de son réseau cristallin, créant ainsi des défauts linéaires appelés dislocations. C'est ce phénomène qui confère au polyéthylène haute densité (PEHD) ses propriétés plastiques [3].

On observe une augmentation progressive de la résistance à la rupture avec l'augmentation du taux de NC. Cette augmentation est attribuée à l'augmentation du poids moléculaire, qui génère de nouvelles dislocations, favorisant l'interaction entre la matrice et l'additif. Ainsi, le composite devient plus ductile lorsque le taux de NC atteint 2,5% en poids, avec la meilleure résistance à la rupture de 4,10MPa. Cependant, au-delà de ce taux, on remarque une légère diminution de la résistance à la rupture, en raison des fortes interactions entre le PEHD et le NC. Tous ces taux ne sont pas acceptés selon les normes où la valeur minimale est de 6MPa [1].

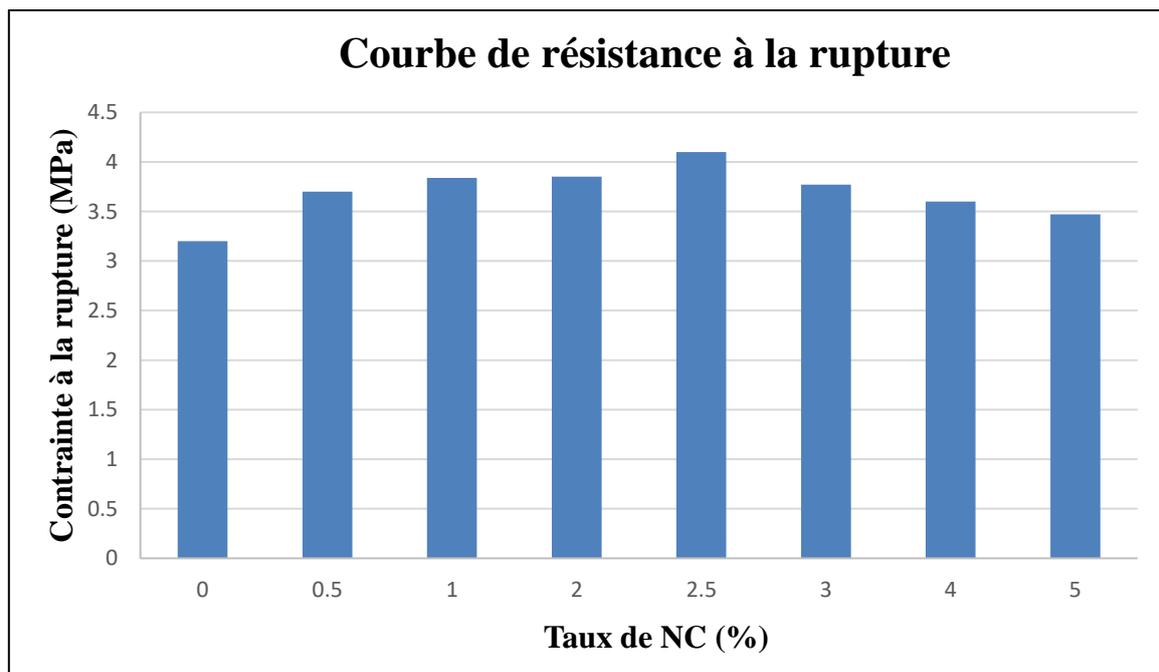


Figure V-8 : Variations de la résistance à la rupture des composites PEHD/NC en fonction du taux de NC

On remarque que les essais de traction ne nous ont pas permis d'atteindre les normes, que ce soit pour les composites préparés ou pour la matrice neutre, contrairement aux autres essais. On suppose donc, que ces écarts sont dus à une erreur lors de la manipulation ou de la préparation des éprouvettes.

Références bibliographiques

- [1] : Document de laboratoire CP2K, Sonatrach, Skikda
- [2] : Talhi, F.Z. (2008). Etude de l'effet des cycles de transformation sur les propriétés des tubes en PE pour réseaux de distribution GAZ & EAU. Thèse de magister en Génie des polymères, Université Ferhat Abbas, Sétif.
- [3] : Laulhé, C. (2018). Structure de la matière. Cours Défauts dans les cristaux. Université Paris-saclay.

Conclusion générale

Le présent travail a été réalisé dans le but d'étudier l'effet de noir de carbone sur les propriétés du PEHD grade TR-402 en incorporant des différents pourcentages de noir de carbone dans la matrice du PEHD, et réaliser différents essais sur chaque échantillon.

L'étude comparative du comportement des différentes éprouvettes élaborées a permis d'obtenir des résultats significatifs et de tirer des conclusions importantes.

L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus à partir des essais physiques et thermiques effectués, nous ont permis de constater que le taux de noir de carbone a une influence notable sur la variation de la masse volumique du matériau mais n'affecte que légèrement sa viscosité. Contrairement au PEHD neutre, le PEHD chargé de noir de carbone présente une corrélation proportionnelle entre ces deux paramètres. Cependant, il a été noté que les taux de 2% et 2,5% de NC on permit d'obtenir une densité conforme aux normes du PE80 et les taux de 2% à 4% de NC se situent dans la plage de viscosité attendue.

En ce qui concerne la température de ramollissement, l'influence du NC sur cette propriété a été jugée négligeable.

Nous avons observé à travers les résultats obtenus des essais mécaniques, que l'ajout de NC influence notablement les propriétés mécaniques de la matrice. Le NC a entraîné une augmentation de la dureté Shore D et la limite d'élasticité du composite, mais n'augmente que faiblement la résistance à la rupture. Par ailleurs, il a entraîné une diminution de la résistance au choc, sauf le taux de 2,5% en masse du NC a permis d'obtenir un composite incassable. La résistance à l'allongement obtenue est satisfaisante pour un taux de 2,5% de NC.

Il convient de noter qu'avec l'ajout de NC le composite tend à être relativement rigide et cassant par rapport au PEHD neutre.

En résumé, cette étude démontre que l'ajout de noir de carbone améliore certaines propriétés du composite, notamment l'indice de viscosité, la dureté, la limite d'élasticité et la résistance à la rupture. Cependant, le taux 2,5% en poids de NC donne les meilleures caractéristiques à ce grade de PEHD, il est important de souligner que le gain de poids est négligeable avec l'ajout de cet adjuvant

Perspectives :

Pour compléter cette recherche sur l'influence du noir de carbone sur les propriétés du PEHD, il serait pertinent d'étudier d'autres paramètres importants tels que la mesure d'absorption des UV et la conductivité thermique et électrique. Ces paramètres fourniront des informations supplémentaires sur les performances du PEHD renforcé au noir de carbone dans différentes conditions et applications.