



Rapport de Stage

Présenté par :

- OUZEBIHA SAIDA
- BIBA FAZIA

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

Synthèse et caractérisation des films thermo-
rétractables à base de polyéthylène

Soutenu le : 29/06/2016

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M. MAHTOUT Sofiane	Physique (FSE)	Président
Mme MEDDOURI Malaaz	Chimie (FSE)	Examineur
Mme HAMICHE Nadjeh	Cadre technique	Co-encadreur
M. AKSAS Ali	TCSN (FSNV)	Encadreur

2015-2016

Remerciements

Nous remercions Dieu, le tout Puissant et Miséricordieux pour la volonté et la patience qu'il nous a attribué, qu'il soit louer pour l'aide qu'il nous a fournie afin d'achever nos études et poires nous avoir guidé dans le droit chemin dans notre vie.

Nous tenons surtout à exprimer nos sincères remerciements, notre reconnaissance et notre respect à notre encadreur Monsieur A.AKSAS pour avoir guidé, conseillé et aidé tout au long de la réalisation de ce travail.

Nos remerciements vont aussi à Mme Hamiche et l'équipe du laboratoire de l'entreprise **MeriPlast**, qu'ils trouvent ici l'expression de nos sincères remerciements.

Nos remerciements également aux membres de l'honorable jury le président M. MAHTOUT Sofiane et Mme. MEDDOURI Malaaz (examinatrice) pour avoir bien accepté d'évaluer ce modeste travail, et nous inclinons humblement devant leur esprit scientifique.

Merci.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à ma famille:

- Mes parents qui m'ont toujours aidé

- Mes sœurs: Dida, Hayette et leurs maris

*- A mes neveux et nièces : Narimene, Sid Ali,
Yasmine, Rima, sans oublier Zakari.*

- Mes frères: Mohamed et Meziane

- A mes oncles et mes tantes

Précisément à tonton Guerrout et Maya.

- A ma grand-mère.

- Et à la mémoire de mon grand-père,

*que dieu t'accorde sa clémence et t'accueille dans son
paradis.*

- A ma belle famille

*- A tous mes amies et aussi à toute personne ayant
contribuée, de près ou de loin, à la réalisation de ce
travail.*

SADA.

Dédicaces

- A Mes très chers parents qui ont toujours été la
pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle
de labeur et de persévérance.

J'espère qu'ils trouveront dans ce Travail toute ma
reconnaissance et tout mon amour.

- A mes frères Oualid, Ryad et ma sœur Sarah.

Pour leurs affections et leurs encouragements.

- A mes grand-pères et grand-mères.

- A mes tantes et oncles

Cousins et cousines.

- A ma belle famille.

A tous ceux que j'aime.

Fazia.

Sommaire

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : LES POLYMERES	
I.1. Historique.....	3
I.2. Définition.....	6
I.3. Classification des polymères organiques.....	9
I-3-1- Selon leur origine.....	9
I-3-2-Selon leur domaine d'application.....	9
I-3-3-Selon leur structure	9
I-3-4-Selon leur comportement thermique.....	11
I-4- Nomenclature des polymères.....	11
I.4. 1. Utilisation des nomenclatures.....	12
I.5.Structure macromoléculaire des polymères.....	12
a) Polymère cristallin.....	12
b) Polymère semi-cristallin.....	12
c) Polymère amorphe.....	13
I.6.Propriétés des polymères.....	14
I.6.1.Propriétés mécaniques.....	14
I.6.2.Propriétés thermiques.....	14
I.6.3. Recyclage	15
I-6-4-Vieillessement des polymères.....	16
I.7.Elaboration des polymères.....	17
I.8.Mise en œuvre des polymères.....	18

I-8-1- Moulage	18
I-8-2-Calandrage.....	18
I-8-3-Extrusion.....	18
I-8-4- Procédé d'injection.....	19
I.9. Applications des polymères.....	19

Références bibliographique.

CHAPITRE II : LE POLYETHYLENE

II.1. Historique.....	21
II.2. Notions de base	21
II-2-1-Définition.....	21
II-2-2- Formule.....	21
II-2-3- Structure.....	22
II.3. Fabrication.....	22
II-3-1- Obtention du l'éthylène.....	22
II- 3-2- Raffinage et le vapocraquage.....	22
II-3-3- Réactions de polymérisation de l'éthylène.....	23
II.4. Type de polyéthylène	25
II-4-1- Polyéthylène basse densité (PE bd).....	25
II-4-2- Polyéthylène haute densité (PE hd).....	25
II-4-3- Polyéthylène basse densité linéaire(PEbdl)	26
II.5. Propriétés d'usage.....	27
II.5.1. Propriétés PEhb	27

II.5.2. Propriétés PEbd.....	28
II.5.3. Comportement au feu	29
II.5.4. Tenu chimique.....	29
II.5.5. Tenu dans le temps	29
II.6. Mise en œuvre.....	29
II.7. Formes commerciales du polyéthylène	30
II.8. Principales références commerciales	30
II.9. Recyclage du PE.....	30

Références bibliographiques

CHAPITRE III : Procédé de fabrication des films thermo rétractables

III.1. La machine d'extrudeuse	31
III.1.1. Description.....	31
III.1.2.Principe de fonctionnement d'une extrudeuse par gonflage.....	33
III.1.2.1. Extrusion de la matière.....	33
III.2. Panier de calibrage	34
III.3.Mise à plat	34
III.4. Tirage.....	35
III.5.Enrouleur.....	35
III.6. Fonctionnement.....	36
III.7.Fonction contrôle / surveillance	37
III.8. Elaboration des échantillons.....	37

III.8.1. Caractéristiques dimensionnelles et visuelles.....	38
III.8.2. Dimensions de la gaine.....	38
a. Taux de gonflage.....	38
b. Taux de tirage	39
III.8.3. Propriétés mécaniques et thermiques	39
a. Test de traction.....	39
b. Test de rétraction.....	41

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV-1- Diffraction des Rayons X (DRX).....	44
IV-2- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)	48
IV-3- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	51
Références bibliographiques	
Conclusion générale.....	55

Liste d'abréviations

\overline{DP}_n	<i>Degré de polymérisation moyen en nombre</i>
\overline{DP}_p	<i>Degré de polymérisation en poids</i>
\overline{M}_n	<i>Masse moléculaire moyenne en nombre</i>
AFNOR	<i>Association Française de Normalisation</i>
CO	<i>Oxyde de carbone</i>
CO ₂	<i>Dioxyde de carbone</i>
D_{hkl}	<i>Distance inter réticulaire</i>
DP	<i>Degré de polymérisation</i>
DRX	<i>Diffraction des Rayons X</i>
FTIR	<i>Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier</i>
h, k, l	<i>Indices de Miller des plans réticulaires</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
M ₀	<i>Masse du motif élémentaire</i>
MEB	<i>Microscopie Electronique à Balayage</i>
M_i	<i>Masse moléculaire</i>
n	<i>Ordre de réflexion (nombre entier) dans la famille de plans parallèles</i>
N ₂	<i>Azote</i>
N_i	<i>Nombre de macromolécules i</i>
PE	<i>Polyéthylène</i>
PEBDL	<i>Polyéthylène basse densité linéaire</i>
PEBD	<i>Polyéthylène basse densité</i>
PEHD	<i>Polyéthylène haute densité</i>
P_i	<i>Poids de l'espèce i</i>
PMMA	<i>Poly méthacrylate de méthyle</i>
PP	<i>Polypropylène</i>
PS	<i>Polystyrène</i>
PTFE	<i>Polytetrafluorethylene</i>
PVC	<i>Polychlorure de vinyle</i>
SL	<i>Sens longitudinale</i>
ST	<i>Sens transversale</i>
TE	<i>Taux de tirage</i>
T_f	<i>Point de fusion</i>
T_g	<i>Température de transition vitreuse</i>
TG	<i>Taux de gonflage</i>
UV	<i>Ultraviolet</i>
X_x	<i>Taux de cristallinité</i>
θ	<i>Angle de Bragg</i>
λ	<i>Longueur d'onde du faisceau de rayon x</i>
ρ_a	<i>Masse volumique (amorphe)</i>
ρ_c	<i>Masse volumique (cristalline)</i>

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: *Structure d'un polymère*

Figure I-2: *Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire*

Figure I-3: *Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel (le carbone graphite)*

Figure I-4: *Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel*

Figure I-5 : *Représentation d'un polymère semi cristallin*

Figure I-6 : *Interpénétration de structure en pelote*

Figure I-7 : *Signe de la propriété de recyclage*

Figure I-8 : *Sigles Ruban de Möbius pour quelques polymères*

Figure I-9 : *Grandes étapes de la fabrication des plastiques*

Figure II-1 : *Polymérisation du polyéthylène*

Figure II-2 : *Schéma représentatif d'une molécule linéaire de polyéthylène*

Figure II-3 : *Obtention des granulées de polyéthylène*

Figure III-1 : *Dispositif d'une extrudeuse par gonflage*

Figure III-2: *Différents éléments constituant la vis*

Figure III-3: *Dispositif de mise à plat*

Figure III-4 : *Dispositif de tirage*

Figure III-5: *Dispositif d'enroulement*

Figure III-6 : *Principe de fonctionnement au niveau de la bulle*

Figure III-7 : *Courbe de traction*

Figure III-8 : *Machine d'essai de traction*

Figure III-9 : *Sens d'extrusion des échantillons*

Figure III-10 : *Eprouvettes de PE1*

Figure IV-1 : *Famille de plans cristallins en condition de Bragg*

Figure IV-2 : *Diffractomètre des rayons X utilisé*

Figure IV-3 : *Diagramme de DRX des trois échantillons de PE*

Figure IV-4 : *Spectre de DRX élargi pour calculer le taux de cristallinité*

Figure IV-5 : *Spectromètre de FT-IR utilisé*

Figure IV-6 : *Spectre FT-IR des trois films des PE*

Figure IV-7 : *Interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électrons*

Figure IV-8: *Image du MEB de PE1*

Figure IV-9 : *Image du MEB de PE2*

Figure IV-10 : *Image du MEB de PE3*

LISTE DES TABLAEUX

Tableau I-1 : *Grandes dates de l'histoire des polymères*

Tableau I-2 : *Propriétés mécanique des polymères*

Tableau I-3 : *Propriétés thermiques des polymères*

Tableau I-4 : *Quelques applications des polymères*

Tableau II-1 : *Propriétés du PE hd*

Tableau II-2 : *Propriétés du PE bd*

Tableau IV-1 : *Valeurs de la distance inter-réticulaire*

Introduction générale

Le concept de macromolécule a été formulé au début du vingtième siècle par le chimiste pionnier allemand Staudinger. Il étudia, dès 1920, la structure et les propriétés de ces molécules rares et inhabituelles à cette époque. Ses travaux, constituant la base de la science des polymères, lui permirent de recevoir le prix Nobel de chimie en 1953. Les hypothèses de Staudinger furent très controversées par les scientifiques. En effet, ils pensaient que les polymères étaient formés par de petites molécules soudées entre elles, ou par des particules colloïdales.

D'une part, la synthèse macromoléculaire conduit à l'élaboration de polymères dont les masses molaires, leurs distributions, la nature des extrémités de chaînes, la composition et la structure sont bien définies; constituent l'étape de base pour élaborer des édifices supramoléculaires. Quelque soit la technique de polymérisation les réactions de la synthèse chimique des polymères sont effectuées selon deux types principaux. Il y'a la polymérisation par étape qui est la polycondensation dont les réactions sont simples, équilibrées et constituent en l'union de molécules polyfonctionnelles par réactions habituelles d'estérification, d'amidation, d'anhydridation etc. Le deuxième type est la polymérisation en chaîne pour laquelle un centre actif initial (ion ou radical) permet la formation d'une chaîne polymérique. D'autre part, la structure cible est généralement établie avec certitude par la base conjointe de plusieurs méthodes d'analyse pour contrôler ses caractéristiques physico-chimiques.

L'un des résultats de cette synthèse est le plastique qui désigne communément une famille, toujours plus nombreuse, de produits constitués de macromolécules (ou polymères) caractérisées par la répétition, un très grand nombre de fois, du même groupe d'atomes appelé motif constitutif. Ce dernier diffère d'un polymère à l'autre et détermine en grande partie les propriétés physiques et thermomécaniques du produit fini (après sa mise en œuvre).

Dans cet objectif, ce présent mémoire décrit l'élaboration et la mise en œuvre des films thermo-rétractables à base d'un polymère de polyéthylène et sa caractérisation par différents techniques d'analyses.

Le travail effectué est structuré en quatre chapitres dont : le premier chapitre a comme objectif de définir et de présenter les polymères d'une manière générale, leurs élaborations avec les différentes propriétés mécaniques et thermiques sous forme de tableaux. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude du polymère de base qui est le polyéthylène, ses différents types, les techniques de polymérisations ainsi que ses propriétés physiques, mécaniques, thermiques et électriques. Dans le troisième chapitre, nous allons procéder à la partie pratique qui manifeste sur l'élaboration de nos trois échantillons de films de polyéthylène. Le dernier chapitre qui termine par l'obtention des résultats des analyses de différentes techniques de caractérisations : DRX, FTIR, MEB et l'interprétation de ces derniers.

I.1. Historique

Un polymère s'agit d'un terme utilisé dès 1866 par Berthelot qui, dans un article publié dans le Bulletin de la Société Chimique de France, notait que « *le styrolène (le styrène), chauffé à 200 °C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux* ».

Il désignait ainsi probablement le premier polymère synthétique reconnu. Mais, c'est Hermann Staudinger, dans les années 1920, qui fut le premier à proposer la notion de polymère dans le sens que nous lui donnons aujourd'hui. Il obtint le prix Nobel en 1953 pour ses travaux qui sont à la base de toute la science des macromolécules. Ce n'est cependant qu'au cours de la décennie suivante que la théorie «macromoléculaire» a définitivement remplacé la théorie «micellaire» à laquelle elle était opposée.

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

Une étape importante avait été franchie avec la production industrielle des premiers polymères synthétiques (bakélite, caoutchoucs synthétiques). Mais c'est à partir de la théorie proposée par Staudinger que leur variété s'est accrue de façon considérable. Il en fut le principal utilisateur et la plupart des polymères synthétiques vinyliques utilisés aujourd'hui sont issus de ses travaux. En 1933, la firme ICI (Imperial Chemical Industries), au Royaume-Uni, a réussi, pour la première fois, à polymériser l'éthylène et à obtenir un matériau totalement nouveau. Il s'agit d'un polymère d'une importance extrême, encore produit de nos jours à l'échelle de plusieurs dizaines de millions de tonnes. C'est durant cette même décennie (1938), que W. Carothers et son équipe de recherche (Du Pont de Nemours), ont découvert les polyamides (*nylons*) et ont montré que la chimie des polymères pouvait générer des matériaux dont les caractéristiques mécaniques pouvaient être supérieures à celles des polymères naturels.

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

Prix Nobel

Les jurys du prix Nobel ont voulu honorer cette science encore jeune, en attribuant les prix de Chimie ou de Physique à nombre de ses représentants : Staudinger fut le premier récompensé mais on peut aussi citer Ziegler et Natta, Flory, la triade McDiarmid, Shirakawa, Heeger ainsi que, plus récemment, une autre triade avec Chauvin, Grubbs et Schrock. Pierre-Gilles de Gennes a aussi été honoré par le jury du prix Nobel ; les polymères n'ont été que l'un de ses centres d'intérêt mais son nom est connu de tous les scientifiques pour ses théories dans le domaine de la science des polymères.

L'amélioration des propriétés des polymères a progressivement effacé leur mauvaise réputation et, à l'heure actuelle, on peut considérer qu'« *il n'y a pas de mauvais polymères, on n'en connaît que de mauvaises applications* » [1].

Les polymères ont pénétré les différents secteurs les plus avancés de la technologie. Dans le tableau I.1, ci-après, quelques dates majeurs qui ont marqué les étapes importantes dans l'histoire des polymères.

Tableau I.1. Grandes dates de l'histoire des polymères [1]

1838	A.PAYEN réussit à extraire du bois un composé de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ auquel il donne le nom de cellulose.
1844	C.GOODYAR met au point la vulcanisation du caoutchouc naturel.
1846	C.SCHONBEIN obtient la nitrocellulose, premier polymère « artificiel », par action d'un mélange sulfo-nitrique sur la cellulose.
1866	M.BERTHELOT découvre que « le styrolène, chauffé à 200 °C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux ».
1883	H.de CHRDONNET obtient une « soie artificielle » par filage d'un collodion à

	base de nitrocellulose.
1907	A.HOFMANN réalise les premiers caoutchoucs synthétiques par polymérisation de diènes conjugués.
1910	L.BAEKELAND met au point le premier procédé industriel de production d'un polymère synthétique ; les polymères formo-phénoliques sont produits sous le nom de « bakélite ».
1919	H.STAUDINGER introduit la notion de macromolécule puis réalise la polymérisation de nombreux monomères éthylénique. Il peut être considéré comme le père de la science macromoléculaire.
1925	T.SVEDBERG apporte la preuve de l'existence des macromolécules en mesurant leur masse molaire par ultracentrifugation.
1928	K.MEYER et H.MARK relie la structure chimique à la structure cristallographique des polymères.
1933	E.FAWCETT et R.GIBSON, ingénieurs de I.C.I., réalisent la polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression.
1938	W.CAROTHERS(du Pont de Nemours)et son équipe préparent les premiers polyamides synthétiques(connus le nom de « nylons »)
1942	P.FLORY et M.HUGGINS proposent une théorie des solutions macromoléculaires.
1943	O.BAYER synthétise les premiers polyuréthanes.
1947	T.ALFREY et C. PRICE proposent la théorie de la copolymérisation en chaîne.
1953	F. CRICK et J.WATSON identifient la double hélice de l'ADN par cristallographie aux rayons X.
1953	K.ZIEGLER découvre la polymérisation de l'éthylène sous basse pression.
1954	G.NATTA obtient et identifie le polypropène iso tactique.
1955	M.WILLIAMS, R. LANDEL et J. FERRY proposent une relation vitreuse.
1956	M.SZWARC établit les principes des polymérisations « vivantes », à partir de ses travaux sur la polymérisation anionique du styrène.
1957	A.KELLERE obtient et caractérise les premiers monocristaux macromoléculaires.
1959	J.MOORE met au point la chromatographie d'exclusion stérique.
1960	Découverte des élastomères thermoplastiques et mise en évidence des morphologies correspondantes.

1970 à 1980	P.-G. de GENNES formule des lois d'échelle qui permettent de rendre compte de la variation des grandeurs caractéristiques d'un polymère en fonction de sa concentration et introduit la notion de reptation des chaînes polymères à l'état fondu.
1974	Développement des polyamides aromatiques par la firme Du Pont et de Nemours.
1980	W.KAMINSKY et H.SINN découvrent l'effet des aluminoxanes sur la polymérisation des oléfines amorcée par les métallo cènes.
1982	Une équipe de Du Pont de Nemours, dirigée O. WEBSTER, découvre la polymérisation par transfert de groupe des monomères acryliques et donne le départ à une multitude de travaux de recherche sur le contrôle de la polymérisation de ces monomères.
1982	T.OTSU introduit la notion de contrôle des polymérisations radicalaires. Cette notion sera appliquée par E.RIZZARDO et D.SOLOMON(1985) puis par M.GEORGE(1992), à la polymérisation contrôlée du styrène.
1986	D.TOMALIA réalise la synthèse des premiers dendromères.
1992	D.TIRRELL synthétise le premier polymère parfaitement iso moléculaire par ingénierie génétique.
1994	M.SAWAMOTO et K. MATYJASZEWSKI mettent au point la polymérisation radicalaire contrôlée d'atome.
2000	Après plus de vingt années de travaux sur les polymères conducteurs intrinsèques, H.SHIRAKAWA, A.J. HEEGER et A.G.Mc DIARMID sont récompensés par le Prix Nobel de chimie.

I.2. Définition

Les polymères sont des molécules géantes (également appelées macromolécules) qui sont essentiels à notre existence. Ils sont des produits chimiques importants dans notre corps (protéines, les poly (acides nucléiques)), dans les végétaux (amidon, cellulose), et dans notre vie quotidienne (fibres, plastiques, élastomères) [2].

Le terme polymère définit le matériau obtenu soit dans son état naturelle ou par synthèse organique. Le terme plastique souligne plus fortement le caractère de matériau de synthèse fini (à partir duquel des pièces sont produites selon des technologies spécifiques) ; que la structure du matériau et les réactions requises pour son élaboration [3].

Le mot polymère revient au terme macromolécule constitué par un ensemble d'un grand nombre de motifs unitaire ; ces motifs peuvent suivre un enchainement unidimensionnel (polymère linéaire) formant des chaînes linéaires. Ou bien formant un réseau tridimensionnel (polymère réticulé) [4] (figure I.1)

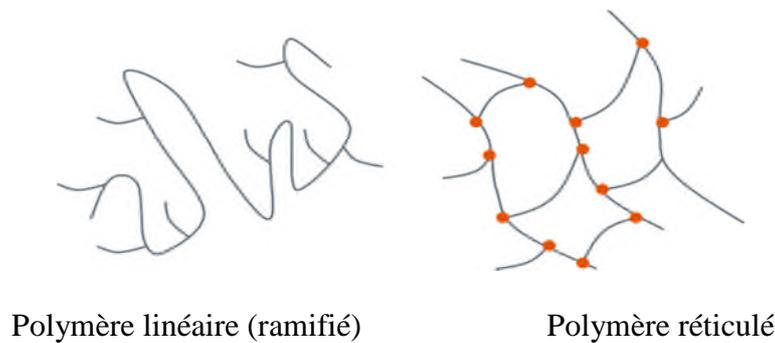


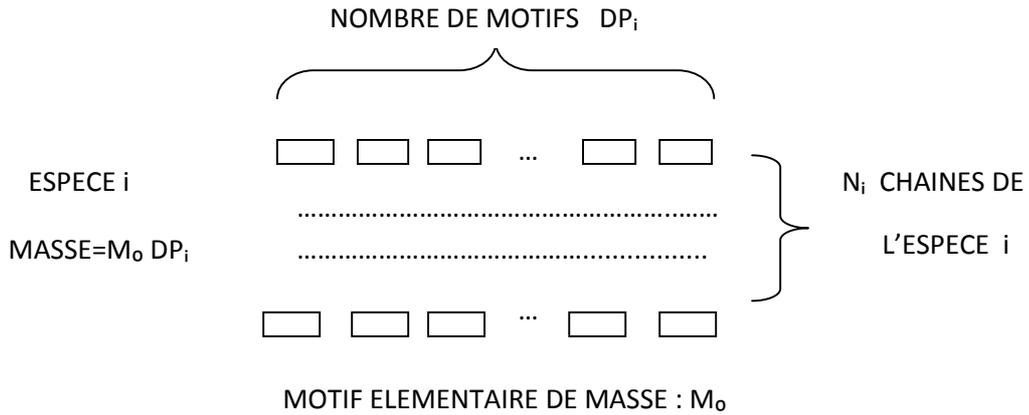
Figure I.1. Structure d'un polymère

À part les propriétés considérées, il est difficile de définir le passage de l'état simple à l'état macromoléculaire avec précision. L'état macromoléculaire exerce son effet pour une masse molaire plus ou moins élevée. Pour fixer ces idées, l'ordre de grandeur des masses molaires de la plupart des polymères linéaires produits industriellement est de $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. [5].

Dans des conditions bien contrôlées, des polymères peuvent être constitués des macromolécules de même taille. Alors que; industriellement la polymérisation des chaînes obtenues ont des tailles différentes.

L'échantillon polymère généralement poly moléculaire caractérisé par des grandeurs moyennes. L'échantillon de polymère est constitué de i espèces de macromolécules ; chacune est caractérisé par :

- Son degré de polymérisation DP_i , c'est-à-dire le nombre de motifs dans la macromolécule,
- Sa masse moléculaire $M_i = M_o * DP_i$ avec M_o masse du motif élémentaire,
- Le nombre N_i de macromolécules i .



Le degré de polymérisation moyen en nombre \overline{DPn} de l'échantillon de polymère s'écrit :

$$\overline{DPn} = \frac{\sum N_i DP_i}{\sum N_i} = \sum DP_i \left[\frac{N_i}{\sum N_i} \right]$$

Et sa masse moléculaire moyenne en nombre \overline{Mn} sera donnée par :

$$\overline{Mn} = M_0 \overline{DPn} \quad ; \quad \overline{Mn} = \frac{\sum N_i DP_i M_0}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum M_i \left(\frac{N_i}{\sum N_i} \right)$$

Dans les deux cas, la valeur moyenne en nombre s'exprime en faisant la somme des grandeurs de l'espèce i affectées d'un coefficient égal au rapport du nombre de macromolécules de l'espèce i au nombre total de macromolécules $\sum N_i$ de l'échantillon.

On définit également le degré de polymérisation en poids \overline{DPp} , on appelant P_i le poids de l'espèce i , par :

$$\overline{DPp} = \frac{\sum P_i DP_i}{\sum P_i} = \sum DP_i \left(\frac{P_i}{\sum P_i} \right)$$

D'où on déduit la masse moléculaire moyenne en poids \overline{Mp} :

$$\overline{Mp} = M_0 \overline{DPp} = \sum M_0 DP_i \left(\frac{P_i}{\sum P_i} \right) = \sum M_i \left(\frac{P_i}{\sum P_i} \right)$$

$$\overline{Mp} = \sum M_i \left(\frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \right) = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

I.3. Classification des polymères organiques

Il existe plusieurs modes de classification des polymères que peuvent être classés selon divers critères :

I.3.1. Selon leur origine

- **Les polymères naturels** : sont issus des règnes végétal ou animal .ils sont important ; on peut citer dans cette catégories, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon,..) celle des protéines (laine, soie,..) le caoutchouc naturel,
- **Les polymères artificiels** : sont atteindre par modification chimique des polymères naturels on transformant certaines de leurs propriétés ; les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose..).
- **Les polymères synthétiques** : totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules de monomères. Leurs variétés extrêmes et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés par la suite.

I.3.2. Selon leur domaine d'application

- **Les polymères de grande diffusion** (polymère de commodité) : le développement de la production annuelle par million de tonnes. Le polyéthylène, le polystyrène le poly (chlorure de vinyle) sont considérée important à l'échelle économique.
- **Les polymères techniques** : en marquons le caractère mécanique leur permettent de se substitués. Surtout pour les matériaux traditionnels (métaux, céramique...) pour de nombreuses applications.
- **Les polymères spéciaux** (polymères de fonction) : ont une propriété spécifique résultant de l'utilité pour une application particulière. C'est dans cette classe qu'on trouve les polymères conducteurs, photo-actifs, thermostables, adhésifs, etc...[1].

I.3.3. Selon leur structure (dimensionnalité)

Elle-même est classée en trois catégories :

- **Les polymères monodimensionnel ou linéaire** : chaque chaîne macromoléculaire est formée de plus en plus d'unités monomères, la macromolécule linéaire peut être présentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure I.2).



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

- **Les polymères bidimensionnel** : produits par la nature (carbone graphite, kératine) ; les polymères synthétiques toujours sous la recherche. Ils se présentent sous la forme de feuilles bidimensionnelles, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (figure I.3).

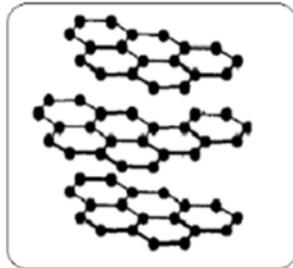


Figure I.3. Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel (le carbone graphite)

- **Les polymères tridimensionnels** : en initiant une polymérisation à partir d'un grand nombre de monomères qui contiennent 3 groupes fonctionnels ou plus. En réticulant un polymère à structure linéaire ou branchée via une opération de réticulation. Les liaisons s'effectuent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté comme sur la figure I.4

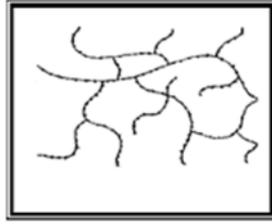


Figure I.4. Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel [1].

I.3.4. Selon leur comportement thermique

- **Les thermoplastiques** : les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur. A température ambiante ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit la forme donnée est figée [6]. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires, reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes. Ces Polymères peuvent se cristalliser (thermoplastiques cristallins) ou non (thermoplastiques amorphes), et mis en forme même de façon répétitive par chauffage et refroidissement [7].
- **Les thermodurcissables** : Ils sont constitués par des macromolécules s'étendant dans les trois directions de l'espace, d'autant plus rigides que le réseau tridimensionnel est plus dense. Leur réticulation obtenue le plus souvent sous l'effet de la chaleur est irréversible; ces produits résistent donc mieux à l'effet de la chaleur [8].
- **Les élastomères** : Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifié transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble. Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchouteuse, c'est -à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contraintes mécaniques [9].

I.4. Nomenclature des polymères

La nomenclature International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) recommande de partir du motif de base de la répétition. Cependant de très nombreux polymères ont des noms usuels ne respectant pas cette nomenclature, mais sont basés sur le nom des molécules servant à synthétiser le polymère. Exemple : le polymère de formule : $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ est couramment appelé polyéthylène (PE). Pour respecter la nomenclature

UICPA, il devrait être nommé polyméthylène car le motif constitutif n'est pas le groupe éthylène $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ mais le groupe méthylène $-\text{CH}_2-$.

I.4.1. Utilisation des nomenclatures

L'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), suivie par les différents organismes de normalisation à l'échelon de l'Association Française de Normalisation (AFNOR) et International Organization for Standardization (ISO), a adopté pour les plastiques une nomenclature reflétant la nature chimique:

— soit du monomère de départ dans le cas d'une polymérisation simple ;

— soit du motif unitaire constitutif du polymère, lorsque ce dernier résulte de la polyaddition ou de la polycondensation de deux produits de base distincts [10].

I.5. Structure macromoléculaire des polymères

a) Polymère cristallin : un polymère peut avoir des structures différentes des macromolécules selon les différentes dispositions moléculaires. Ces arrangements présentent des structures plus ou moins cristallines donnant des différentes propriétés de la matière plastique dont les caractéristiques [3] :

- La constitution : elle définit la structure chimique d'une molécule dont le type d'atome et leur disposition, la nature des groupements et les substituants, le type et la longueur des ramifications.
- La configuration : c'est la disposition des atomes et des groupements d'atomes dans l'espace pour une même constitution.
- La conformation : caractérise l'architecture spatiale ont la même configuration basant sur la rotation des axes de liaisons.

b) Polymère semi-cristallin : les polymères ne sont pas tous 100% cristallins mais ils sont des semi cristallins, car ils possèdent un ordre cristallin et contiennent toujours des zones amorphes, lorsque la cristallisation a lieu, les molécules sont serrées les unes contre les autres et parfaitement ordonnées dans des lamelles cristallin (figure I.5)

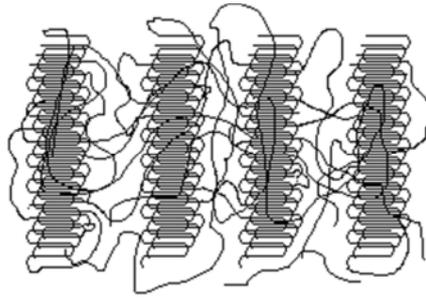


Figure I.5. Représentation d'un polymère semi cristallin [11].

Les principales caractéristiques de l'état semi cristallin sont les suivantes

- Ils ne cristallisent jamais totalement pour différentes raisons : la présence d'irrégularité structurale (en particulier ramification).
- La compacité est supérieure à celle de la phase amorphe, les masses volumique ρ_c (cristalline) et ρ_a (amorphe) sont telles que, généralement : $1,0 < \rho_c/\rho_a < 1,15$.
- Existence d'un point de fusion T_F .
- Absence de transition vitreuse T_g .
- Rigidité supérieure a celle de la phase amorphe. [12]

c) **Polymère amorphe** : l'état amorphe est caractérisé par l'absence d'ordre à grande distance. Il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation et ceci en raison de la structure et de la disposition aléatoire des chaînes individuelles [13-14]. Les macromolécules dans la conformation de types pelote statistique peuvent, selon les conditions auxquelles elles sont soumises, s'entrelacer, s'enchevêtrer, mais aussi créer des nœuds chimiques (réticulation) à certain endroits (figure I.6) [3].

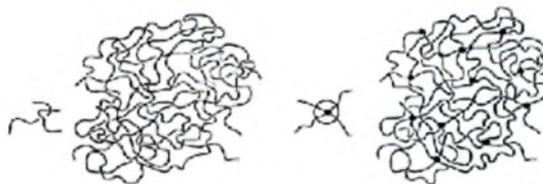


Figure I.6. Interpénétration de structure en pelote

I.6. Propriétés des polymères

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures, telles que la température, la durée de vie, le type de chargement, les radiations UV et les agents chimiques.

I.6.1. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques d'un polymère dépendent de la position des températures expérimentale par rapport aux températures caractéristiques (température de fusion, température de transition vitreuse). Généralement, le polymère se traite à température ambiante [15].

Les propriétés mécaniques sont aussi influencées par la vitesse de déformation. Pour un même matériau, l'augmentation de la température conduit à un comportement évoluant de fragile à ductile [16].

Le tableau I.2 montre des propriétés mécaniques de quelques polymères [17].

Tableau I.2. Propriétés mécanique des polymères.

Polymère	Masse Volumique (Mg.m ⁻³)	Module de Young (20°C/100s) (GPa)	Résistance à la traction (MPa)
Polyéthylène basse densité (PE bd)	0,91-0,94	0,15-0,24	07-17
Polyéthylène haute densité (PE hd)	0,95-0,98	0,55-1,00	20-37
Polypropylène (PP)	0,91	1,20-1,70	50-70
PolytétraFluoréthylène (PTFE)	2,20	0,35	17-28
Polystyrène (PS)	1,1	3,0-3,3	35-68
Polychlorure de vinyle (PVC) (non plastifié)	1,4	2,4-3,0	40-60
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	1,20	3,3	80-90
Nylons	1,15	2,0-3,5	60-110
Epoxydes	1,2-1,4	2,1-5,5	40-85
Polysters	1,1-1,4	1,3-4,5	45-85
Phénolformaldéhyde	1,27	8,00	35-55

I.6.2. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des polymères sont, comme les métaux, reliées à la conductivité thermique et au coefficient de dilatation linéique qui est fonction de type des liaisons qui assurent la cohésion des atomes ou des molécules du matériau. Elles sont inversement à l'intensité des liaisons et la cohésion du polymère qui est due à la faible intensité des

liaisons. Si le cas d'un polymère amorphe, ramifié ou réticulé, les macromolécules ont peut de points de contact et la cohésion totale est diminuée [18].

Le tableau I.3 regroupe quelques propriétés thermiques des polymères connus [17].

Tableau I.3. Propriétés thermiques des polymères. [17].

Polymères	Tenacité (20°C) (MPa m ^{1/2})	Température de transition vitreuse T _g (K)	Conductivité thermique (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Coefficient de dilatation Thermique (M K ⁻¹)
Polyéthylène basse densité (PE bd)	1-2	270	0,35	160-190
Polyéthylène haute densité (PE hd)	2-5	300	0,52	150-300
Polypropylène (PP)	3,5	253	0,2	100-300
PolytétraFluoréthylène (PTFE)	-	-	0,25	70-100
Polystyrène (PS)	2	370	0,1-0,15	70-100
Polychlorure de vinyle (PVC)(non plastifié)	2,4	350	0,15	50-70
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	1,6-1,0	378	0,2	54-72
Nylons	0,5	340	0,2-0,25	80-95
Epoxydes	0,6-1,0	380	0,2-0,5	55-90
Polysters	0,5	340	0,2-0,24	50-100
Phénolformaldéhyde	-	-	0,12-0,24	26-60

I.6.3. Le recyclage

Le recyclage des plastiques en générale et les polymères en particulier est un moyen de protection de l'environnement et ce par la réduction de déchets. Représentent un intérêt environnemental et économique, sachant que le recyclage d'une tonne de plastique équivaut à une économie de 700 Kg de pétrole brut [19].

Les thermoplastiques se distinguent par leurs propriétés de recyclage. Ils ont la possibilité de conserver leurs propriétés plastiques contrairement aux thermodurcissables et les élastomères.

La figure I.7 signifie que le matériau concerné à la propriété de recyclage, ce signe est appelé sigle Ruban de Möbius [20].



Figure I.7. Signe de la propriété de recyclage [20].

Chacune de ces trois flèches se trouvent dans cette figure a une signification, soit [21]:

- La première : symbolise la collecte des matériaux usés ;
- La seconde : la réutilisation et la production de nouveaux produits grâce aux rebuts
- La troisième : reconnaît le rôle important du consommateur qui réclame de plus en plus des produits recyclés.

Généralement, un nombre est indiqué entre ces trois flèches comme le montre la figure I.7 [21]. Ce système de codage peut être utilisé pour identifier les plastiques lorsqu'ils sont triés manuellement.



Figure I.8. Sigles Ruban de Möbius pour quelques polymères.

I-6-4- Vieillessement des polymères

Le terme de vieillissement désigne l'évolution (généralement défavorable) des propriétés d'un matériau au cours du temps par interaction en volume avec un facteur physique ou chimique environnant. Bien que la distinction soit parfois difficile, le terme de corrosion désigne plus spécifiquement une dégradation et/ou une perte de matière par réaction chimique du matériau avec son environnement, réaction qui se produit en surface de la pièce considérée.

L'usure est une perte de matière d'origine mécanique, consécutive au mouvement relatif de deux surfaces solides en contact, Qui dit vieillissement des polymères il dit dégradation physique et vieillissement sous irradiation [22].

I. 7. Elaboration des polymères

La nature des polymères conditionne leur mode d'élaboration. Même si plusieurs voies sont chimiquement et économiquement possibles, la liberté du choix de la méthode de la mise en œuvre est restreinte. Pour un objet thermoplastique, il est rarement possible d'effectuer la polymérisation dans le moule à partir des monomères, alors qu'un thermodurcissable nécessite toujours que la chimie soit faite lors de la mise en forme. Ces contraintes font qu'entre le début des opérations de synthèse et la mise en forme du matériau en objet, il va falloir passer par des étapes intermédiaires. Les substances de base nécessaires à l'élaboration des matières plastiques peuvent, à priori, être choisies dans les trois origines de la nature (animale; végétale et minérale) [23].

Actuellement les matières plastiques sont essentiellement produites à partir de la pétrochimie (on pourrait également utiliser la carbochimie, mais il est plus facile d'utiliser directement un liquide ou un gaz). On opère suivant le cycle représenté dans la figure I.8.

A partir de naphta, le producteur de plastiques prépare par vapocraquage (ou reformage) les rands intermédiaires de la pétrochimie, dont les monomères qui, sous l'effet de pression, température, catalyseurs... deviendront des polymères (polycondensats), qui constituent les matières plastiques proprement dites, que l'on utilisera dans la transformation. On passe du monomère au polymère (combinaisons de monomères) de trois façons : par polymérisation; par polycondensation et par polyaddition.

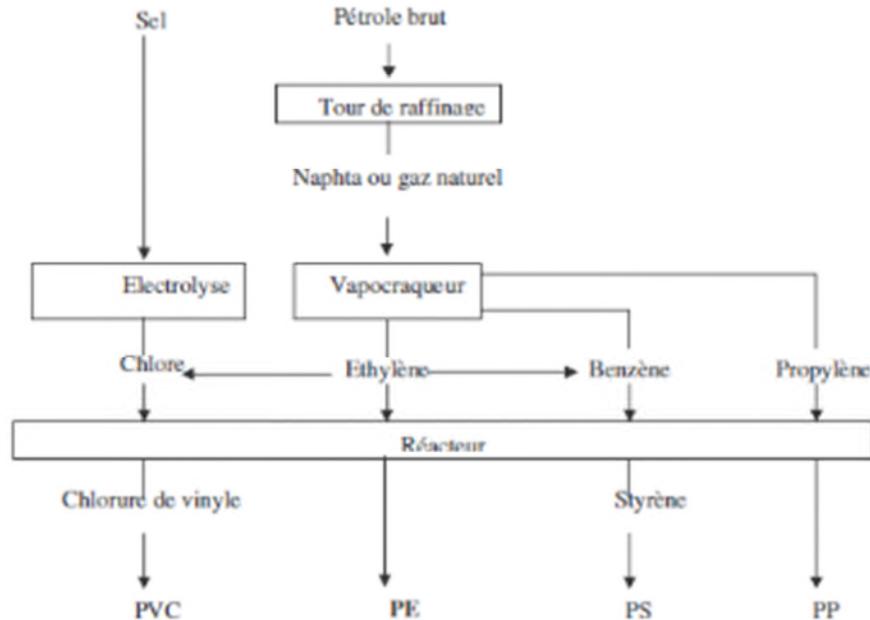


Figure I.9. Grandes étapes de la fabrication des plastiques [23].

I.8. Mise en œuvre des polymères

I-8-1- Moulage

Le moulage est une technique mécanique qui permet de donner une forme aux matières plastiques, son principe est bien connu, il consiste à solidifier dans une empreinte une résine préalablement fluidifiée.

- **Le moulage par injection:** est le procédé le plus utilisé pour la transformation des matières thermoplastiques. Le principe est d'introduire la résine dans la presse par une trémie. Elle est plastifiée puis injectée dans un moule à deux matrices. Après solidification, l'objet est éjecté par ouverture du moule.
- **Le moulage par compression:** s'applique essentiellement aux thermodurcissables. Son principe est de verser la poudre à mouler dans le moule. Sous l'action de la chaleur et de la pression, elle se fluidifie et prend la forme de l'empreinte.

I-8-2-Calandrage

Permet la fabrication de feuilles de plastiques aussi bien que le doublage de films plastiques sur support papier ou textile. Il se fait sur une machine à plusieurs cylindres, le plus souvent quatre, appelée calandre [4].

I-8-3-Extrusion

La plupart des polymères passent toujours une fois dans une extrusion qui sont sous forme de granulés pour fabriquer des films, des tubes, des gainages de câbles, des profilés [12].

I-8-4-Procédé d'injection

Par simple opération c'est le procédé par lequel on fabrique des pièces de géométrie complexe, même pour différents dimension. [12]

I.9. Applications des polymères

Les polymères sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités, des plus visibles aux plus cachés, des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées. Le tableau I.3 montre quelques applications des polymères dans différents domaines.

Tableau I.4. *Quelques applications des polymères [1].*

Polyéthylène haute densité	<ul style="list-style-type: none"> • Bouteilles de lait en particulier • Articles ménagers • Tuyau • Casiers à bouteilles
Polyéthylène basse densité	<ul style="list-style-type: none"> • Films pour l'agriculture • Films rétractables pour l'emballage • Feuilles pour la construction • Sacs poubelles
Polypropylène	<ul style="list-style-type: none"> • Tuyaux • Pare-chocs • Bandes d'emballage • Coques de valises
Polystyrène	<ul style="list-style-type: none"> • Pièces pour l'électroménager • Gobelets gradués, casiers de réfrigérateur
Polystyrène expansé	<ul style="list-style-type: none"> • Plaques isolantes du froid et du chaud pour le bâtiment • emballage
Polychlorure de vinyle	<ul style="list-style-type: none"> • Tuyaux • Bouteilles pour les produits alimentaires • Volets roulants et gouttières

	<ul style="list-style-type: none"> • Gainage des câbles électriques • Revêtements de sols et muraux
Poly tétrafluoroéthylène	<ul style="list-style-type: none"> • Enduction de surfaces anti adhérentes • Paliers sans lubrifiant • Isolant électrique • Filtres résistant aux produits chimiques
Polyuréthane	<ul style="list-style-type: none"> • Mousses de garnitures pour voitures, sièges, peintures, vernis et revêtements de sols
Poly méthacrylate de méthyle	<ul style="list-style-type: none"> • Vitrage d'avions, de véhicules, de guichets de banque • Boîtiers de clignotants • Verriers • Baignoires moulée à chaud transparentes
Polymères phénoliques	<ul style="list-style-type: none"> • Colles pour panneaux de particules et laine de verre • Poignées de casseroles et de fers à repasser • Stratifiés-papiers et stratifiés-tissus pour l'électronique • Liants d'abrasifs
Aminoplastes	<ul style="list-style-type: none"> • Colles pour panneaux de particules • Revêtements pour meubles de cuisines
Polyesters insaturés	<ul style="list-style-type: none"> • Plaques ondulées • Coques de bateaux et carrosseries • Vernis • Stratifiés

Références bibliographiques

- [1] : M. Fontanille, Y.Gnanou, chimie et physico-chimie des polymères, Dunod, Paris, 2002
- [2] : F.W. Harris : State of the art - Polymer chemistry introduction. Journal of Chemical Education, 58 (11), 836-843 (1981)
- [3] : G.W. Ehvenstein, F.Montagne, Matériaux polymères, structure, propriétés et application, Hermès, Paris 2000
- [4] : R.PERRIN, J.-P.SCHARFF, chimie industrielle, prix ROBERVAL du livre et de communication en technologie (1993)
- [5] : J.Gossot, les matières plastiques, fabrication, technologie, BORDAS, Paris (1977)
- [6] : "Différents types de matières plastiques", Dossiers Enseignant voyage en industrie, CAP SCIENCE, pp¹⁻⁵, (2006)
- [7] : M.Fontanille, Y.Gnanou, Chimie et physicochimie des polymères, Ed Dunod, pp278, 393,586, (2002)
- [8] : M.Mairesse, J.M.Petit, J.Chéron, M.Falcy, "Produits de dégradation thermique des matières plastiques : évaluation des risques", Cahier de notes documentaire-hygiène et sécurité du travail, INRS, 47-49, (1999)
- [9] : C.Chassanieux, H.Lefebvre, S.Pascual, "Indispensable en polymère", Ed Bréal, pp 42-44,111, (2008)
- [10] : C-A.NAUDIN, Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères, Ingénieur de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon Responsable de traités aux Techniques de l'Ingénieur
- [11] : R.J.Young, P. A .Lovell, Introduction to polymers, Chapman & Hall, London, p260, (1991)

- [12] : A. Dobraczinsky, M. Piperaud, J.-P. Trotignon, J. Verdu, Précis de matières plastiques, structure-propriétés, mise en œuvre, normalisation" (2006)
- [13] : M.Carrega et Coll, Matériaux polymères, Dunod, Paris (2000)
- [14] : F.Michal Ashby et D.R.h. Jones, Matériaux Tome 1 et Tome 2, Dunod, Paris (1991)
- [15] :M.Carrega, coll, Matériaux polymères, Dunod, Paris (2000)
- [16] : S.Degallaix, B.Ilschner, Caractérisation expérimental des matériaux I, propriétés physiques, thermiques et mécaniques, Presses polytechniques et universitaires romandes, (2007)
- [17] : M.F.Ashby, D.R.H.Jones, Matériaux; 2.Microstructure et mise en œuvre, Dunod, Paris(1991)
- [18] : J-P.Bilon, J-M.Dorlot, Des matériaux, Ecole Polytechnique de Montréal, Sciences Exactes, Département de Chimie (2009)
- [19] : Recyclage 03 htm.plastoc
- [20] : <http://ecoroute.uqcn.qc.ca/educ/etiquettes.htm>
- [21] : <http://www.chez.com/armange/>
- [22] : M.Dupeux, Aide -mémoire science des matériaux,Paris (2008)
- [23] : M. Kaddeche et K. Chaoui, *Etude expérimentale des propriétés mécaniques et des déformations résiduelles dans les tubes extrudés en HDPE-80 et HDPE-100*, Mémoire de Magister, Guelma (2006)

II.1. Historique [1]

- 1933 : découverte par Fawcett et Gibson (I.C.I.) du procédé de polymérisation de l'éthylène sous haute pression ;
- 1938 : construction de la première usine de PE pour la fabrication de polymère destiné à l'industrie électrique de la câblerie ;
- 1942 : démarrage de la production industrielle en Angleterre ;
- 1953 : découverte par Ziegler de la polymérisation sous basse pression, grâce aux catalyseurs stéréo – spécifiques.
- 1955 : travaux de Natta, en Italie et de Philipps Petroleum, sur le même type de polymérisation.

II.2. Notions de base

II.2.1. Définitions

Le polyéthylène est une matière plastique synthétique la plus répandue au monde et un matériau thermoplastique semi-cristallin, de la famille polyoléfine [2]. Il est obtenu par polymérisation de l'éthylène. La figure II.1 représente la polymérisation du polyéthylène.

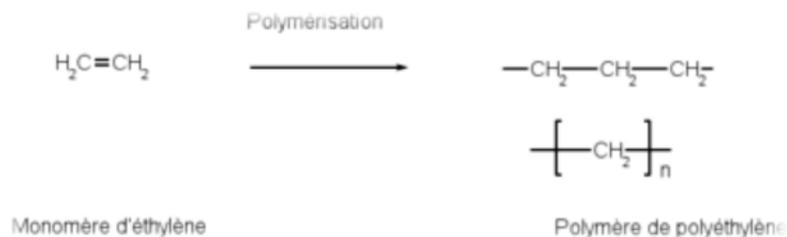


Figure II-1. Polymérisation du polyéthylène [3]

II.2.2. Formule

- Sigle : « PE »
- Formule : $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$ [2]
- Nomenclature IUPAC : poly (méthylène) [4]

II.2.3. Structure

Représentation schématique d'une molécule linéaire de polyéthylène (la figure II-2). Elle est faite de la succession de motifs CH_2 .

L'atome de carbone C (représenté en vert) est accompagné de deux atomes d'hydrogène (en rouge). Représente la molécule linéaire de polyéthylène.

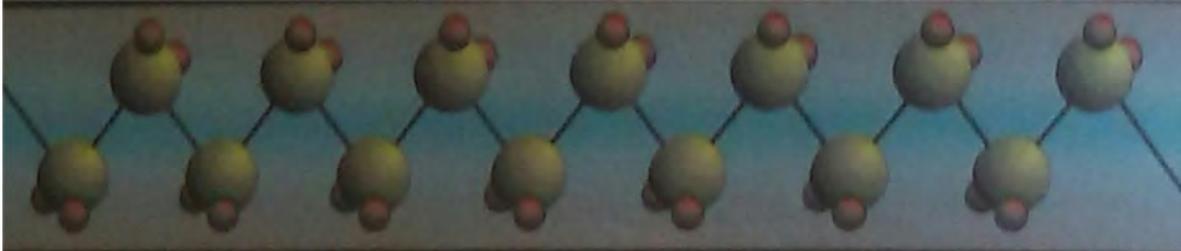


Figure II-2. Schéma représentatif d'une molécule linéaire de polyéthylène [5]

II.3. Fabrication

II.3.1. Obtention de l'éthylène

L'éthylène est un gaz incolore et inodore à la température ordinaire, sa température d'ébullition = -104°C , sous pression atmosphérique [1,6].

L'éthylène peut être obtenu à partir [1] :

- Déshydratation de l'alcool éthylique sur l'alumine ;
- Hydrogénation de l'acétylène ;
- Cracking des hydrocarbures aliphatiques se trouvant dans le naphta (pétrole brut) et les gaz naturels avec une température élevée. L'éthylène doit être soigneusement purifié, pour éliminer les impuretés gazeuses : CO , CO_2 , N_2

II.3.2. Raffinage et le vapocraquage [7]

À partir de la figure 9 (chapitre I) : on a l'étape du craquage qui représente l'une des méthodes permettant d'obtenir de monomère de l'éthylène.

Pour obtenir le polyéthylène granulé, on suit les étapes suivantes dans la figure II-3 :

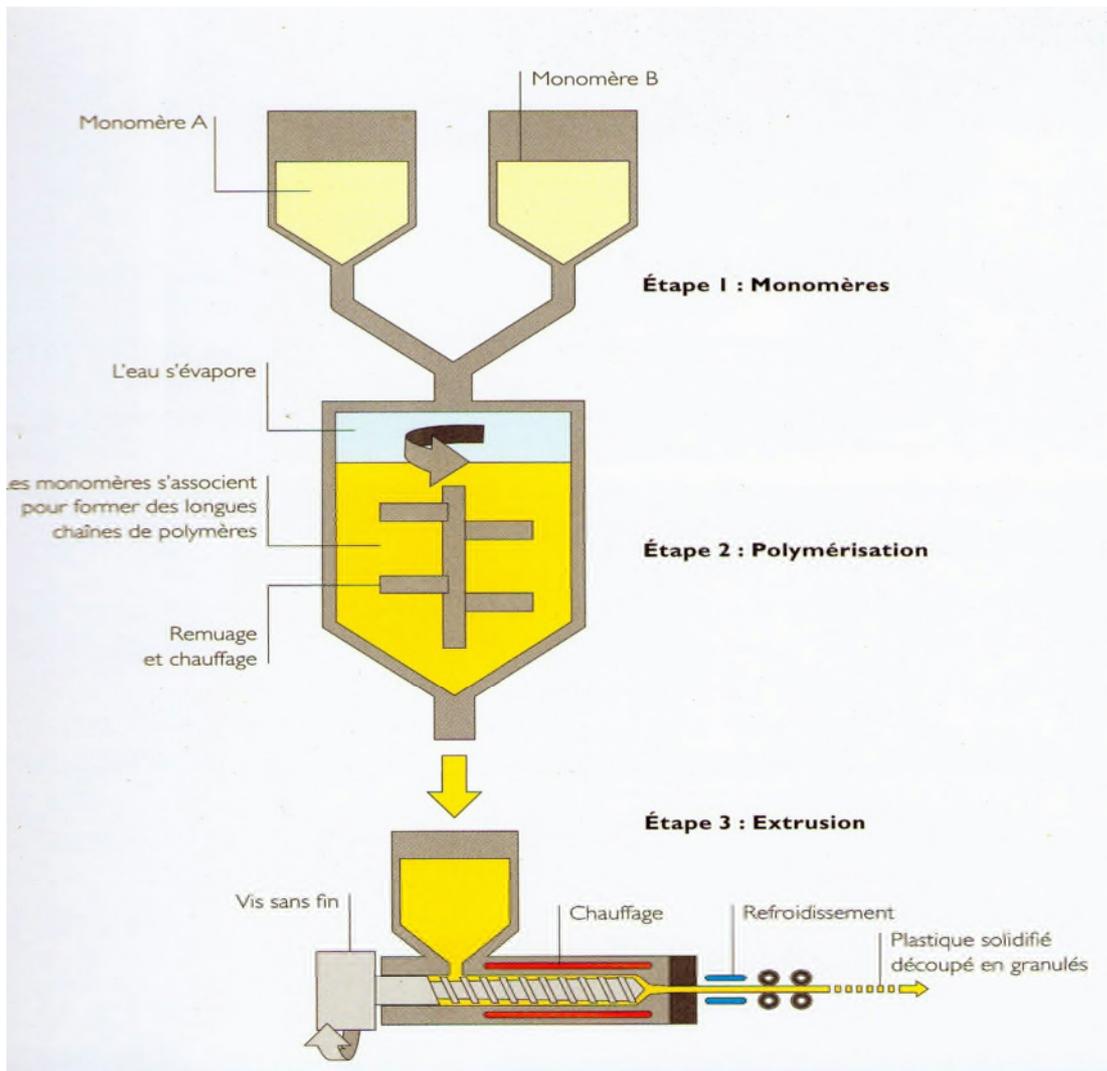


Figure II-3. Obtention des granulées de polyéthylène

- L'étape 1 : les monomères sont placés dans les cuves de réaction ;
- L'étape 2 : les monomères sont chauffés et remués de façon continue pour former des chaînes polymères longues et en l'espace de 12 à 24 heures l'eau s'évapore et le mélange devient plus visqueux ;
- L'étape 3 : le polymère est extrudé, découpé en granulés puis séché pendant environ 30 heures.

II-3-3. Réactions de polymérisation de l'éthylène

Deux grandes méthodes de synthèse existent : la polymérisation en chaîne et la polymérisation par étape (polycondensation) [8].

1- La polymérisation en chaîne : est une réaction qui dépend non seulement de la nature du monomère, mais aussi fortement de la nature du centre actif.

Les sites actifs localisés peuvent être de trois sortes :

- UN radical: donnant naissance à une polymérisation radicalaire.
- UN carbanion: donnant lieu à une polymérisation anionique
- UN carbocation: donnant lieu à une polymérisation cationique [9].

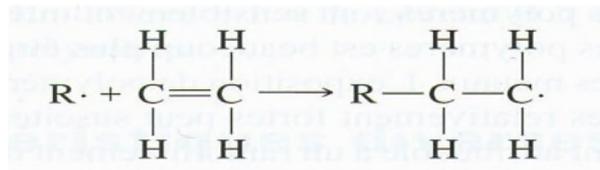
2- La polymérisation par étape (polycondensation) :

Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes : la macromolécule est construite suite aux réactions successives entre les groupements terminaux de molécules monomères. La poursuite de ce processus conduit à l'obtention d'un polymère qui passe souvent par l'élimination d'une molécule d'eau ou de l'alcool [10]

La polymérisation en chaîne sert à synthétiser du polyéthylène et se déroule en trois étapes [11] :

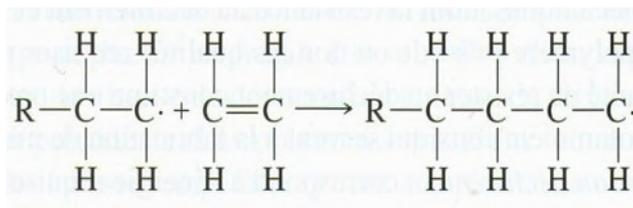
- Initiation ou amorçage

La réaction entre un catalyseur(R) et un monomère d'éthylène donne le monomère actif :



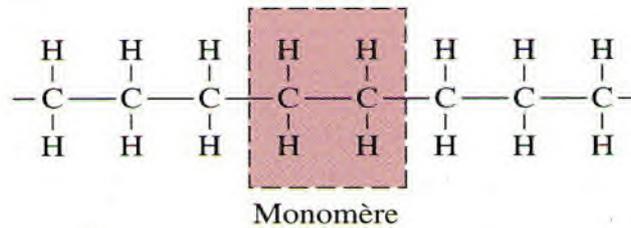
- Propagation

L'addition successive de monomères de polyéthylène au groupe actif formé du catalyseur et du monomère initial



- Terminaison

L'ajout de nombreux monomères d'éthylène pour l'obtention d'une molécule de polyéthylène.



II.4. Types de polyéthylène

II.4.1. Polyéthylène basse densité (PE BD)

Un polymère qui possède un plus grand nombre de ramifications ce qui produit une structure moléculaire moins compacte [13] et peu cristalline [12].

On fabrique le PE BD à partir de polymérisation en continu de l'éthylène sous haute pression (1500 bar à 3000 bar) et température de 150 °C à 300 °C en présence d'un initiateur générateur de radicaux.

Deux procédés ont été développés industriellement :

- procédé en autoclave :

Pression de 120 à 250 MPa

Initiateur : peroxydes ou peresters organiques.

- procédé tubulaire :

Pression de 120 à 300 MPa

Initiateur : traces d'oxygène

Les macromolécules de PE BD sont toujours ramifiées, entraînant pour les polymères une faible cristallinité et une densité relativement basse (0,91 à 0,93).

II.4.2. Polyéthylène haute densité (PE HD)

Ce polymère possède peu de ramifications ce que le rend plus rigide et moins perméable que le Polyéthylène basse densité linéaire (PE BDL) [13] avec une densité de 0,93 à 0,96 [12].

Le PE HD industriel contient un à deux groupements méthyle (CH_3) et éthyle (C_2H_5) pour 100 atomes de carbone.

Deux procédés ont été développés depuis les années cinquante :

- Procédé Ziegler (catalyseur à base de chlorure de titane associé à un organique de l'aluminium)
 - En milieu non solvant :
 - Le polyéthylène se trouve dispersé dans un hydrocarbure dans lequel il est insoluble ;
 - température de 50 à 100 °C
 - pression : quelques bars ($\neq 10^5$ Pa).
 - En solution
 - Le polyéthylène formé est soluble à chaud dans un solvant (cyclohexane)
 - température supérieure à 100 °C,
 - pression : 2 à 4 MPa.
- Procédé Phillips (catalyseur à base d'oxyde de chrome)
 - le polymère est généralement soluble à chaud dans le solvant utilisé ;
 - température élevée (>1000 °C).
 - pression : 3 à 5 MPa.

II.4.3. Polyéthylène basse densité linéaire (PE BDL)

Le polyéthylène basse densité linéaire combine la dureté du polyéthylène à basse densité avec la rigidité du polyéthylène à haute densité [13]. A ramifications contrôlées en longueur (3 à 7 atomes de carbone) et en répartition, sa masse volumique comprise entre 0,91 et 0,94 g/cm³ avec une structure régulière [12].

Les caractéristiques de PE BDL sont les mêmes avec l'éthylène est co-polymérisé avec des α -oléfinés (butène, hexène, octène) à l'aide des catalyseurs stéréo-spécifiques du type Ziegler [12].

- Procédé haute pression :
 - température de l'ordre de 200 à 250 °C ;
 - pression élevée (100 MPa).
- Procédé basse pression :
 - En solution :
 - En milieu solvant (cyclohexane).
 - température élevée : 180 à 250°C
 - pression faible : 2,5 à 4,2 MPa.
 - En lit fluidisé :
 - température d'environ 95°C.
 - pression faible
 - catalyseur : à base de chrome.
 - En milieu solvant :
 - procédé Ziegler.

II.5. Propriétés d'usage

II.5.1. Propriétés PE HD

Le tableau II.1 regroupe certaine propriétés importantes du polyéthylène haute densité.

Tableau II-1. Les propriétés du PE HD

Propriétés	Méthode d'essai	Unité	PE HD
PHYSIQUES [14]			
-Structure			Linéaire
-Masse volumique		g/cm ³	0,945-0,960
-Taux de cristallinité		%	65-80
-Température max de service		°C	80
-Température de fusion		°C	128-135
-Transition vitreuse		°C	Env.-110
-Indice de réfraction			1,54
-Permittivité à 1MHz			2,3-2,4
-Résistivité			10 ¹⁵ -10 ¹⁸
MECANIQUES [15]			

-Contrainte à la Rupture	BS.2782 :301.E	MPa	13 – 25
-Module de traction		MPa	200 – 300
-Module de flexion		MPa	60 – 400
-Dureté (shore)		Échelle D	41 – 60
THERMIQUES [15]			
-T° de fusion		°C	120 - 136
-T° Vicat	BS.2782 : Pt.2	°C	85 – 87
-Tg	ASTM : D955-51	°C	Environ –110
-Plage de T° de résistance		°C	De – 70 à + 60
-Retrait au moulage		%	1,5 – 3,5
ELECTRIQUES [15]			
-Cte diélectrique 1MHz	BS.2782 : Pt.2		2.25 – 2.35
-Résistivité volumique		Ω. Cm	> 10 ¹⁸

II.5.2. Propriétés du PE BD

Le tableau II.2 regroupe les propriétés les plus importantes du polyéthylène basse densité.

Tableau II-2. Les propriétés du PE BD

Propriétés	Unité	PE bd
Physiques [14]		
-Structure		Ramifiée
-Masse volumique	g/cm ³	0,915-0,935
-Taux de cristallinité	%	55-70
-Température max de service	°C	70
-Température de fusion	°C	110-120
-Transition vitreuse	°C	Env. 110
-Indice de réfraction		1.51
-Permittivité à 1MHz		2.2-2.35
-Résistivité	Ω. Cm	10 ¹⁵ -10 ¹⁸
MECANIQUES [16]		
-La résistance à la traction	MPa	9-23
-L'allongement à la rupture	%	150-1000

-Le module d'élasticité en traction	MPa	200-500
ELECTRIQUES [17]		
-Permittivité relative		Fiable (2-3)
-Facteur de pertes diélectriques		Fiable
-Rigidité diélectrique		Elevé

II.5.3. Comportement au feu [12]

Les polyéthylènes sont inflammables, avec dégagement du dioxyde de carbone et de l'eau.

II.5.4. Tenu chimique

Les polyéthylènes résistent :

- aux acides faibles et acides fortes non oxydants.
- aux bases faibles et fortes.
- aux solvants organiques en dessous de 80 °C (mais ils leur sont perméables).

Mais ce sont sensibles au phénomène de fissuration sous tension (stress-cracking) surtout en présence de tensio-actifs.

II.5.5. Tenu dans le temps

La chaleur, l'oxygène de l'air, les rayons ultra – violets altèrent les propriétés physiques, mécaniques et chimiques des polyéthylènes.

Pour des applications de longue durée (> 1an), on les protège par du ' par du noir de carbone (câblerie, films pour ensilage) ou par agents anti –U.V. Appropriés.

II.6. Mise en œuvre [12]

- Extrusion de plaques, tube, profiles.
- Extrusion gonflage de films.
- Extrusion soufflage de corps creux.
- Injection.

II.7. Formes commerciales du polyéthylène [6]

Le polyéthylène pour moulages est livré en poudre ou en granulés dans une grande gamme de coloris opaques ou transparents.

II.8. Principales références commerciales [12]

Atochem	Lacqténe	BASF	Lupolen
B.P.Chimie	Norex	DSM	Stamylan
Norsolor	Lotrène, Lotrex	Huls France	Vestolen A
HOECHST	Hostalen	Enichem	Riblène
Solvay	Eltex	Exxon Chemical	Escorène
Dow Chemical	Dowlex		

II.9. Recyclage du PE

Codes d'identification de recyclage de polyéthylène : PEHD [7], LDPE [18], PEBD.



Références bibliographiques

- [1] :J. Bost : Matières Plastiques I - Chimie-applications, Technique et documentation, Paris (1982)
- [2] :M. Carrega et Coll : matériaux polymère. Dunod , Paris(2007)
- [3]: M.bouterfa : Etude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères par voie mécanique « Effet de compatibilisant sur ce paramètre », mémoire de magister, Université Farhat Abbas Sétif(2011)
- [4] : M. Fontanille, Y. Gnanou : Chimie et physico-chimie des polymères, Dunod, Paris(2002)
- [5] : A.boudet : Voyage au cœur de la matière plastique, les microstructures des polymères, CNRS édition,Paris(2003)
- [6] : J.Gossot : Les matières plastiques, fabrication, technologie, BORDAS, paris (1977)
- [7] : R. Thompson : Matériaux renouvelables, Les procédés de fabrication, Photographies de Martin Thompson, Editions Vial.
- [8] : A-F.GOURGUES-LORENZON et J-M.HAUDIN : Matériaux pour l'ingénieur, sous la direction de : Transvalor-Presses des Mines, 60 boulevard Saint Michel-75272 Paris cedex 06-France.
- [9] : J.L.Halary,F.Lauprêtre :De la macromolecule au matériau polymère ,synthèse et propriétésdes chaînes , Ed Belin(2007)
- [10] : Gottfried,W.Ehrenstein, F.Montagne :Matériaux polymères ,Structure, propriétés et application, Ed Hermes Science(2000)
- [11] : William D.Callister, Jr.Dépôt : SCIENCE ET GENIE DES matériaux, Bibliothèque nationale du Canada(2001)
- [12] : E.POSTAIRE : les matières plastiques à usage pharmaceutique, propriétés générales et biotechniques, LAVIOSIER-TEC & DOC (1991).

[13] : M. Kaddeche et K. Chaoui : Etude expérimentale des propriétés mécaniques et des déformations résiduelles dans les tubes extrudés en HDPE-80 et HDPE-100, Mémoire de Magister, Université de Guelma (2006).

[14] : H. Boureghda, Etude de l'influence de la mise en forme sur la cristallisation et les propriétés physiques des polymères, Mémoire de Magister, Université de Batna (2006)

[16] : Connaissance de polyéthylène, Documentation technique de la société ELF-ATCHEM (1995)

[17] : S. Fuzesserry : Polyéthylènes basse densité, Techniques de l'ingénieur(1996)

[18] : M.Dequatremare, T. Devers : Précis des matériaux, de la conception aux contrôles, Dunod,Paris(2012)

Le gonflage de film est la méthode de production la plus importante des films de polyéthylène. A l'heure actuelle 90% des films à base de PE sont produits sur des lignes d'extrusion gonflage. Ce procédé offre en effet de nombreux avantages tels que la possibilité de faire varier facilement la largeur ou l'épaisseur, ainsi que les propriétés mécaniques par le biais de l'orientation bi-axiale.

Par rapport aux années 50, le débit des unités d'extrusion moyen a été multiplié par deux et même trois fois.

D'autre part, l'amélioration des performances d'un film passe par une amélioration de la qualité, ce qui fait que les équipements de contrôle ont connu un développement considérable. L'évolution vers le film de haute qualité est aussi basée sur la demande de films idéaux pour une application donnée.

De ce fait, la gamme des propriétés usuelles d'un film telles que la précision des dimensions, la force et l'allongement à la rupture, le retrait, la soudabilité s'élargissent à d'autres propriétés telles que l'imperméabilité aux gaz, à l'humidité, la résistance chimique et même la biodégradabilité.

Sur une ligne d'extrusion gonflage, on fabrique du film ou de la gaine. Il y a souvent des opérations de reprises, pour donner un produit fini.

Exemple:

- Sacherie
- Films pour l'agriculture.

L'extrudeuse est identique à celle des extrudeuses tubes et profilés, on trouve généralement un changeur de filtre à levier ou hydraulique, car on ne démonte pas les têtes pendant les arrêts de production.

III.1. La machine d'extrudeuse :

III.1.1. Description :

La figure III.1 montre les différents éléments constituant l'extrudeuse, soit :

- 1-alimentation centralisée
- 2- monte matière
- 3-trémie
- 4-extrudeuse
- 5-changeur de filtre
- 6- tête d'extrusion
- 7- filière
- 8- anneau de refroidissement
- 9- soufflerie ou ventilateur
- 10- ballon
- 11- grille de calibrage
- 12- auvent ou parabole
- 13-jeannette ou sabot
- 14- banc de tirage
- 15- embarage
- 16-banc d'enroulement
- 17- cylindre déplié
- 18-couteaux
- 19- support de tête

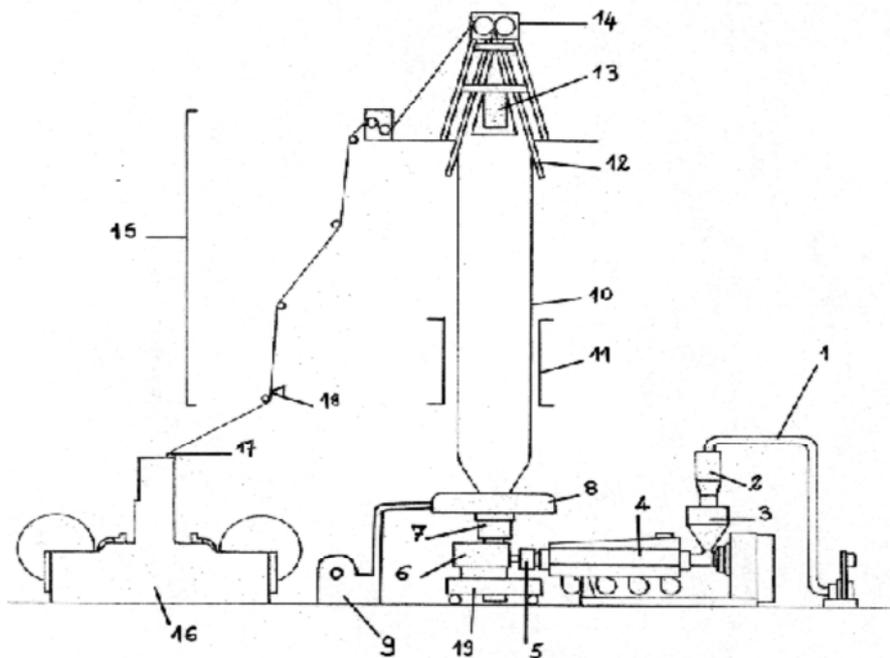


Figure III.1: Dispositif d'une extrudeuse par gonflage

III.1.2.Principe de fonctionnement d'une extrudeuse par gonflage :

La matière première qui le polyéthylène sous forme de granulé passe par les principales étapes qui sont les suivant :

III.1.2.1.Extrusion de la matière :

La matière venant de la trémie arrive dans le fourreau, est entraînée par la vis. Le fourreau est chauffé par les colliers de chauffe répartis en plusieurs zones de chauffe. La matière est compressée et chauffée, elle passe de l'état solide à l'état pâteux, tout au long de la vis. Les régulateurs de température, grâce aux colliers et aux ventilateurs, permettent de conserver la température désirée constante. Le moteur entraîne la vis par l'intermédiaire des courses et du réducteur. Comme le montre la figure III.3 ci-dessous.

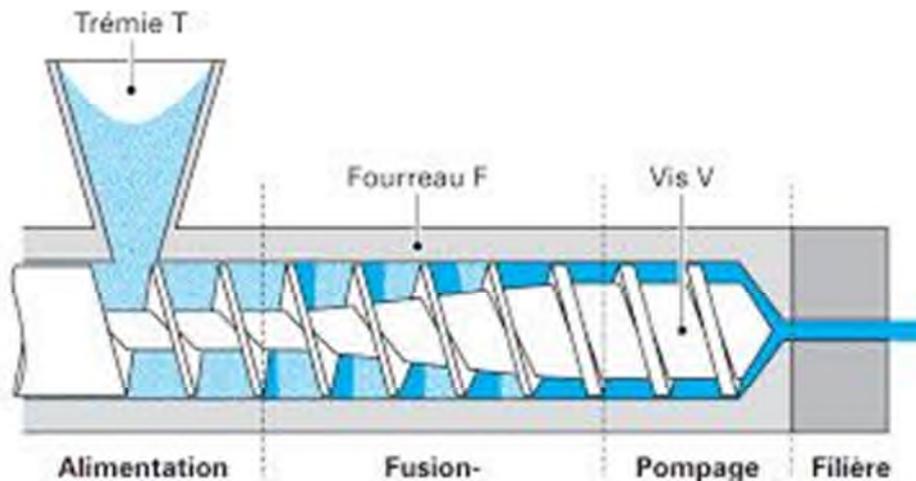


Figure III.2 : Différents éléments constituant la vis.

La vis est divisée en trois zones :

1. **Zone alimentation** : c'est la zone d'entrée la où se développe la force de pissettes.
2. **Zone de compression** : la température augmente dans cette zone (fusion de granulé), diminution du volume qui sera compensée par la conicité du noyau.
3. **Zone de pompage** : la où s'effectue le mélange et l'homogénéisation de la matière fondue.

III.2. Panier de calibrage :

La présence d'un panier de calibrage est rendue nécessaire par le fait qu'il faut obligatoirement une certaine distance entre la filière et le dispositif de tirage de façon à ce que la température de la gaine soit inférieure à 45°C en entrée des rouleaux de tirage. Cette distance est appelée hauteur de tirage. Celle-ci est en général élevée (de 5 à 10 m suivant le type de gaine, épaisseur, diamètre et débit) rend le ballon sensible aux déformations dues aux turbulences de l'air de refroidissement. Le panier de calibrage permet donc un guidage de la bulle.

III.3. Mise à plat :

Avant l'entrée de la gaine dans des rouleaux de tirage, il est nécessaire de faire une mise à plat progressive de la gaine afin d'éviter les plis. Comme le montre la figure III.3.

Le dispositif de mise à plat peut également être utilisé comme moyen complémentaire de refroidissement.

Les soufflets sont réalisés grâce à des sabots ou jeannettes disposés latéralement au niveau des auvents. Leurs dimensions sont directement reliées à la largeur du soufflet à réaliser.

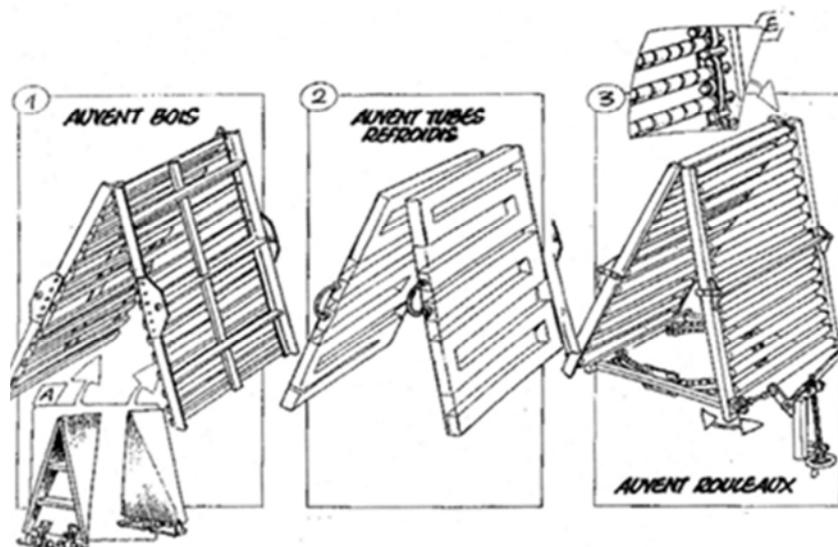


Figure III.3 : Dispositif de mise à plat.

III.4. Tirage :

Ce dispositif a pour fonction de pincer et tirer la bulle. Le cylindre moteur est entraîné par un groupe moto-variateur qui lui assure une vitesse de rotation stable ainsi qu'une plage de vitesses étendue à variation progressive. Le cylindre presseur est commandé par des vérins. La pression est contrôlée de manière à ne pas fragiliser le film au niveau des plis. (figure III.4).

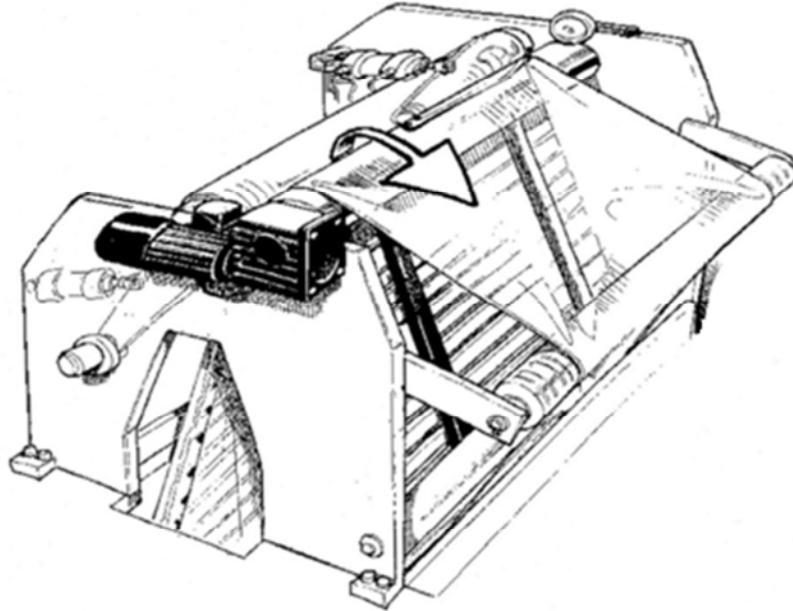


Figure III.4 : Dispositif de tirage.

III.5. Enrouleur :

Elle consiste à conditionner et découper le produit selon les prescriptions définies soit par le client, soit par l'entreprise elle-même.

Le paramètre de réglage est principalement la longueur des bobines conditionnées. Pour des faibles épaisseurs, alliées à des hautes vitesses de production, les machines sont maintenant équipées de nombreux cylindres "moteur" et de capteurs de forces de tension de la gaine qui régissent, notamment les vitesses de l'enroulement. (Figure III.5).

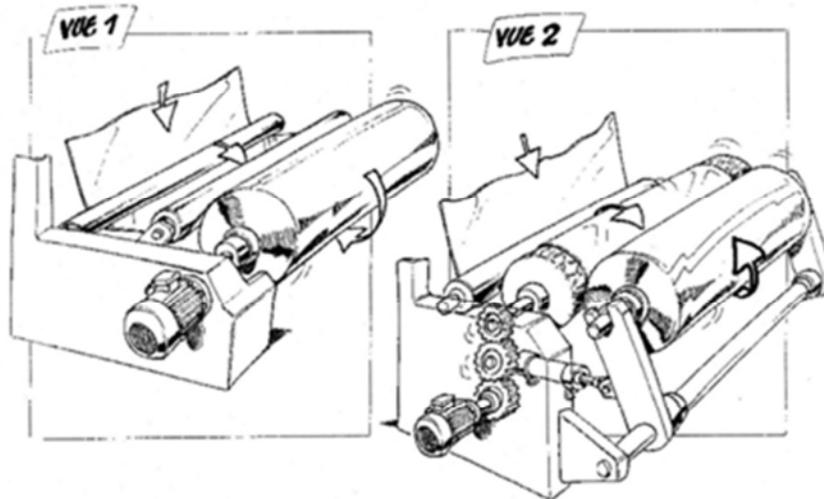


Figure III.5 : Dispositif d'enroulement.

III.6.Fonctionnement :

La matière sortante de la filière subit 2 étirages mécaniques. Le premier dans le sens de la hauteur qui est dû à la différence de vitesse entre le tirage et la vitesse d'extrusion. Le deuxième, dans le sens de la largeur, est dû à l'air, légèrement sous pression, contenu dans le ballon. Le film subit un double étirage : on dit qu'il est bi-orienté.

L'air introduit dans le ballon permettra d'obtenir la largeur à plat et la vitesse de tirage permettra d'obtenir l'épaisseur. Pour éviter des différences d'épaisseur, la matière doit être refroidie de la même façon sur toute la périphérie.(figure III.6).

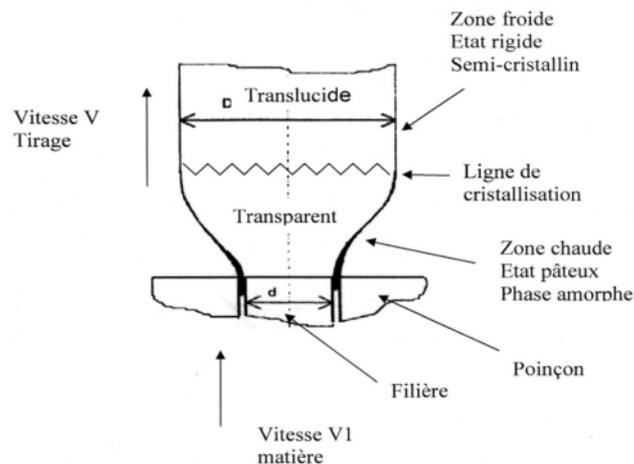


Figure III.6: Principe de fonctionnement au niveau de la bulle.

- **Refroidissement de la bulle**

Lorsque la matière sort de la tête d'extrusion, elle est étirée et gonflée. Elle se refroidit progressivement au contact de l'air.

- **Ligne de cristallisation:**

Lorsque la matière est chaude, elle est transparente (s'il n'y a pas de colorant). lorsqu'elle est refroidie, elle devient opaque ou translucide. On peut voir sur la bulle la zone où la matière perd sa transparence. C'est la ligne de cristallisation. Cette ligne doit être horizontale. Si ce n'est pas le cas, cela veut dire que le refroidissement ne se fait pas correctement donc qu'il y a un défaut sur la gaine (en général de répartition d'épaisseur).

III.7. Fonction contrôle / surveillance :

Elle s'effectue selon une fréquence définie, par exemple à chaque changement de bobine. Sur la gaine, le contrôle et la surveillance peuvent porter sur :

- La largeur à plat ou le diamètre *Auto/Manu*
- L'épaisseur *Auto/Manu*
- L'aspect de surface extérieur *Auto/Manu*
- Caractéristiques mécaniques (dart-test, traction, rétraction).

Les contrôles effectués en automatique sur les lignes instrumentés vont détecter d'éventuelles dérives et, dans la mesure du possible, corrigeront celles-ci. Si la dérive est trop importante, le système préviendra pour une intervention manuelle.

III.8. Elaboration des échantillons :

A base de polyéthylène, 03 échantillons ont été élaborés, soient :

- Echantillon 01: PE BD
- Echantillon 02: PE BD + PE BDL
- Echantillon 03: PE BD + PE BDL + Additif

III.8.1. Caractéristiques dimensionnelles et visuelles :

Les essais suivants sont réalisés sur les trois échantillons :

- Longueur-largeur : le client définit les tolérances pour ces deux caractéristiques pour respecter les critères au volume et au rapport largeur/longueur utile.
- Epaisseur: le contrôle de l'épaisseur est réalisé grâce à l'appareil de mesure d'épaisseur de film (appareil palmère)
- Longueur du voile : pour les sacs fermeture incorporée.
- Résistance des soudures
- Opacité
- Aptitude à l'écriture : pour les films destinée l'impression, le contrôle se porte sur l'efficacité de l'effet CORONA grâce à un stylo appelé corona stylo test dyne.

III.8.2. Les dimensions de la gaine :

a. Taux de gonflage:

Le taux de gonflage de nos échantillons exprime la largeur qui' est calculé comme suit :

$$TG = \frac{2 \times \text{nombre de bobine} \times \text{laize}}{\pi \Phi \text{filliere}}$$

Echantillon 1 :

$$\left. \begin{array}{l} \text{longueur} = \text{laize} = 690 \text{ mm} \\ \varnothing \text{filière} = 300 \text{ mm} \\ \text{nombre de bobine} = 2 \end{array} \right\} \Rightarrow TG = \frac{2 * 2 * 690}{3,14 * 300} \Rightarrow TG = 2,93$$

Echantillon 2 :

$$\left. \begin{array}{l} \text{longueur} = \text{laize} = 420 \text{ mm} \\ \varnothing \text{filière} = 400 \text{ mm} \\ \text{nombre de bobine} = 4 \end{array} \right\} \Rightarrow TG = \frac{2 * 4 * 420}{3,14 * 400} \Rightarrow TG = 2,67$$

Echantillon 3 :

$$\left. \begin{array}{l} \text{longueur} = \text{laize} = 744 \text{ mm} \\ \varnothing \text{filière} = 350 \text{ mm} \\ \text{nombre de bobine} = 2 \end{array} \right\} \Rightarrow TG = \frac{2 * 2 * 744}{3,14 * 350} \Rightarrow TG = 2,71$$

b. Taux de tirage

Selon la formule, le taux de tirage, qui exprime l'épaisseur du film résultant, de nos échantillons est calculé comme suit :

$$TE = \frac{0,82 * E_f}{TG * E_p}$$

Echantillon 1 : Machine 01

$$\left. \begin{array}{l} E_f = 1 \text{ mm} \\ E_p = 65 \text{ } \mu\text{m} \\ TG = 2,93 \end{array} \right\} \Rightarrow TE = \frac{0,82 * 1}{2,93 * 65 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow TE = 4,3$$

Echantillon 2 : Machine 02

$$\left. \begin{array}{l} E_f = 1,5 \text{ mm} \\ E_p = 60 \text{ } \mu\text{m} \\ TG = 2,67 \end{array} \right\} \Rightarrow TE = \frac{0,82 * 1,5}{2,67 * 60 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow TE = 7,68$$

Echantillon 3 : Machine 07

$$\left. \begin{array}{l} E_f = 1,5 \text{ mm} \\ E_p = 70 \text{ } \mu\text{m} \\ TG = 2,71 \end{array} \right\} \Rightarrow TE = \frac{0,82 * 1,5}{2,71 * 70 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow TE = 4,48$$

III.8.3. Propriétés mécaniques et thermiques :

a. Test de traction

Module de Young / Module d'élasticité : Le module de Young ou module d'élasticité ou encore module de traction est la constante qui relie la contrainte de traction et la déformation pour un matériau élastique isotrope.

Le physicien britannique Thomas Young (1773-1829) avait remarqué que le rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte (un allongement relatif) est constant, tant que cette déformation reste petite et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte. la loi d'élasticité (la loi de Hook) :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

avec : σ est la contrainte (en unité de pression) , E est le module de Young (en unité de pression) et ε est l'allongement relatif (adimensionnel).(figure III.7).III

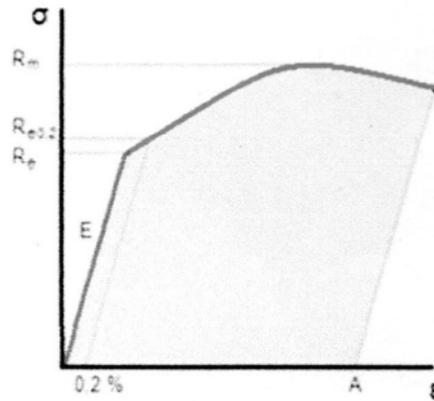


Figure III.7 : Courbe de traction.



Figure III.8: Machine d'essai de traction.

Une fois l'éprouvette en place, on applique un léger pré charge afin d'être sûr que l'on n'a pas de jeu. Puis, on effectue un déplacement de la travée qui a pour effet d'étirer l'éprouvette, et on mesure l'effort généré par ce déplacement; le mouvement peut se faire

Par un système de vis sans fin ou un piston hydraulique, l'effort se mesure par la déformation élastique de la travée ou, plus communément, par un capteur de force inséré dans la ligne de charge. L'essai s'arrête à la rupture de l'éprouvette et comme résultat on reçoit un rapport

Interprétation :

Sur le graphe $\sigma = f(\epsilon)$, on remarque trois phases.

- Linéaire : celle qui nous permet de calculer le module de Young.

$$E = \tan \alpha = d\sigma/d\epsilon$$

- Élastique : la déformation élastique est une déformation réversible ; le milieu retourne à son état d'origine quand on supprime les sollicitations.
- Rupture : la déformation élastique intervient pour les faibles sollicitations. Si on augmente les sollicitations, on change le mode de déformation c.-à-d. la rupture (endommagement) pour les matériaux.

b. Test de rétraction

Le retrait après le chauffage doit être déterminé selon les principes de l'EN en ISO 11 501.

Mode opératoire :

- Procéder au réchauffement du bain d'huile jusqu'à 130 °C ;
- Prélever, dans un échantillon récupérer en aval, des éprouvettes (3 échantillons) à l'aide d'un gabarit en métal (10x10cm) uniformément tout au long de la laize en respectant le sens d'extrusion ;
- Noter la direction de ce dernier.
- Plonger l'éprouvette perpendiculairement à la surface du bain soit sous l'action de sa propre masse, soit en la lestant légèrement en cas de besoin; pour obtenir une immersion rapide et par suite, une rétraction homogène ;
- Maintenir les éprouvettes dans le bain pendant un temps de 120 s \pm 5 s ;
- Extraire avec précaution l'éprouvette du bain en la prenant par l'une des extrémités à l'aide d'une pince brucelle, la poser à plat sur une feuille de papier filtre, jusqu'au refroidissement à la température de la salle de préparation ;
- Mesurer les nouvelles dimensions des éprouvettes dans les deux sens longitudinal et transversal.

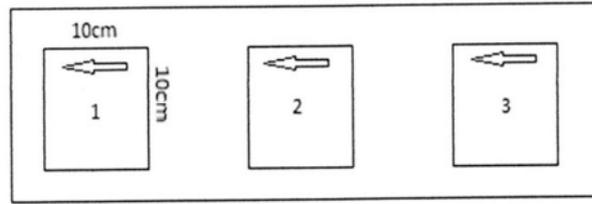


Figure III.9 : Sens d'extrusion des échantillons.

Pour l'échantillon de PE1:

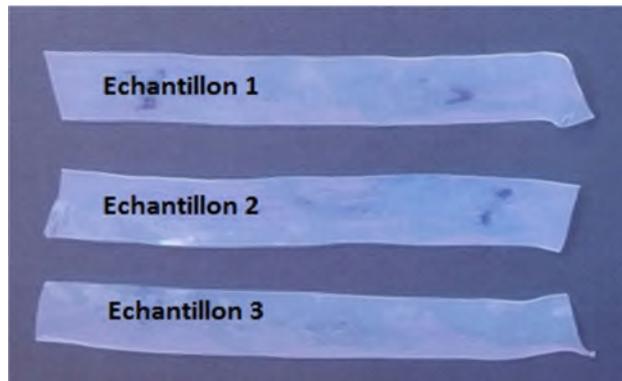


Figure III.10 : Eprouvettes de PE1.

La même opération est effectuée pour les deux autres échantillons (2 et 3).

Le taux de variation dimensionnelle est donné par la formule:

$$T = 10 - \frac{L1 + L2 + L3}{3} * 10$$

T: est le taux de variation dimensionnelle

L1, L2, L3 : sont respectivement les distances des éprouvettes après rétraction.

Echantillon 01 :

Sens longitudinale $SL = 10 - \frac{1.9+2+1.9}{3} * 10 = 80.6$

$$SL \cong 81\%$$

Sens transversale $ST = 10 - \frac{9.9+9.8+10}{3} * 10 = 1$

$$ST = 1\%$$

D'après les résultats de ce test thermique, on a enregistré une valeur de rétraction de 81% dans le sens longitudinal qui est en adéquation par rapport à la norme (70 à 80%). Par contre, la valeur transversale est nettement faible (1%) par rapport à la norme (20 à 30%) et cela veut dire que ce film qui est à base de PE bd (sans additif et sans linéaire) présente une mauvaise rétraction en sens inverse ce qui engendre un problème au niveau de la fardeleuse.

Echantillon 02 : on procède au même calcul

$$SL = 10 - \frac{3.7 + 3.3 + 3.5}{3} * 10 = 65\%$$

$$ST = 10 - \frac{5.6 + 6.1 + 5.8}{3} * 10 \cong 42\%$$

Comparativement au 1^{er} échantillon, on remarque une amélioration de rétraction et cela est dûe à la linéarité qui donne au film une certaine élasticité donc diminuer le taux de cristallisation (adoucir la rétraction).

Echantillon 03: même calcul

$$SL = 10 - \frac{1.5 + 1.6 + 1.5}{3} * 10 = 85\%$$

$$ST = 10 - \frac{7.7 + 7.5 + 7.7}{3} * 10 = 24\%$$

Ces résultats signifient que ce film se rétracte dans les deux sens convenablement. Ce qui concerne les additives, ces derniers influencent le glissement et absorbent la charge statique qui est due au frottement.

Les différents échantillons de polyéthylène ont été caractérisés par différentes techniques de caractérisations : FT-IR, DRX, MEB. Au cours de cette partie, des rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir ces méthodes de caractérisation.

IV-1- Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la méthode la plus efficace et la plus simple pour caractériser rapidement un composé cristallisé. La structure cristalline d'un matériau se caractérise par une maille élémentaire donnant des familles de plans parallèles et équidistants, les plans réticulaires (hkl). La distance entre les plans d'une même famille est appelée la distance inter réticulaire d_{hkl} . Les distances de chaque famille de plans (hkl) sont la signature d'une phase et elles peuvent être mesurées par diffraction de rayon X.

Lorsqu'un faisceau parallèle de rayon X monochromatique arrive en incidence θ sur les plans cristallins, il est diffracté par une famille de plans réticulaires lorsque la condition de Bragg est réalisée (figure IV.1).

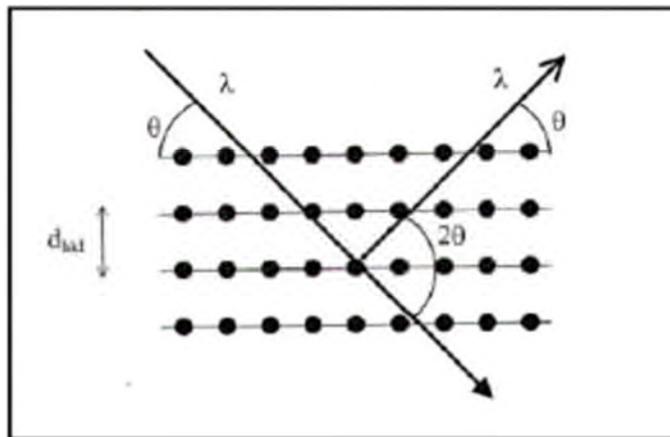


Figure IV.1. Famille de plans cristallins en condition de Bragg

Relation de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Où :

- d_{hkl} : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques ;

- λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X ;
- θ : angle de Bragg ;
- n : ordre de réflexion (nombre entier) dans la famille de plans parallèles.

Si une radiation est envoyée, de longueur d'onde λ , sur un réseau cristallin et si une réflexion est détectée à l'angle 2θ , l'équation de Bragg permet de déterminer la distance inter-réticulaire d et donc la famille de plans qui diffractent.

La méthode générale consiste à bombarder des échantillons avec des rayons X, et à retenir l'intensité de rayons X qui sont diffusés selon l'orientation dans l'espace. La connaissance des angles θ et l'intensité des pics nous permet alors d'obtenir une série de valeur d $\{h, k, l\}$ qui constitue la signature d'un solide cristallisé. Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller, on peut donc indexer les pics de diffraction selon ces indices.

Cette méthode d'analyse permet de caractériser l'arrangement des couches d'atomes au sein de cristaux. Cependant, cette technique ne peut généralement pas permettre d'identifier des composés amorphes.

Dans le but de déterminer la cristallinité et les valeurs des paramètres cristallographiques de nos échantillons, on a procédé à l'enregistrement des diagrammes de diffraction de rayon X sur les échantillons de Polyéthylène. (figure IV.2)



Figure IV.2. Diffractomètre des rayons X utilisé

Les spectres obtenus par la DRX sont regroupés dans la figure VI.3.

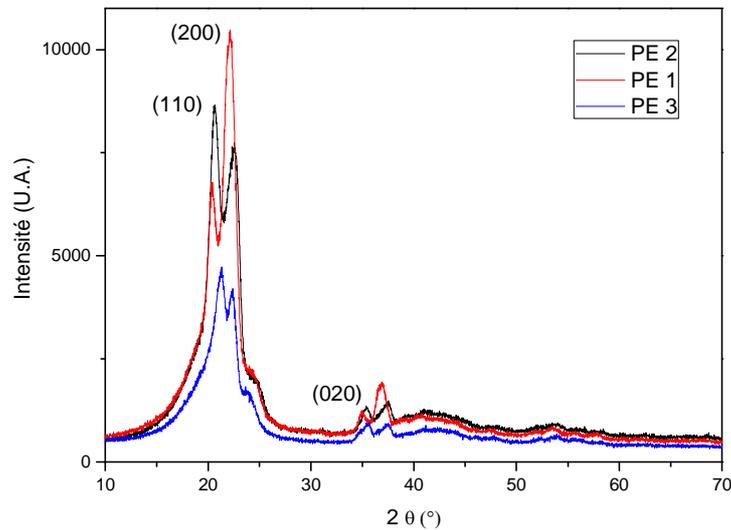


Figure IV.3. Diagrammes de DRX des trois échantillons de PE

On remarque que les trois pics des différents échantillons de PE1, PE2, PE3 sont presque confondues, mais le pic de spectre de PE1 est plus intense par rapport à PE2 et PE3.

On constate aussi, sur les trois spectres, la présence des pics caractéristiques du PE1, PE2, PE3 à 20,43°; 22,1°; 35,01°; correspondants aux plans ((110), (200), (020)) respectivement de la structure orthorhombique d'après la fiche ASTM n° (001-040-1995). Les paramètres de maille sont les suivants : $a = 7,4550 \text{ \AA}$, $b = 4,9660 \text{ \AA}$, $c = 2,5890 \text{ \AA}$.

Dans le cas d'un système orthorhombique, la distance inter-réticulaire d_{hkl} et les cotés a , b , c , de la maille élémentaire sont déterminés à partir de la relation suivantes :

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2$$

Avec :

- θ : l'angle de diffraction
- h, k, l : indices de Miller des plans réticulaires
- d : distance inter-réticulaire
- λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X ;
- a, b et c : paramètres de la maille orthorhombique.

On calcule d'abord la distance inter-réticulaire et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous (tableau IV.1).

(hkl)	110	200	020
$d_{hkl} (\text{Å})$	4,13298	3,7250	2,48300

Les valeurs des distances inter-réticulaires calculées sont très proches de celles de la fiche ASTM. On peut conclure que la maille élémentaire n'a pas été modifiée.

La présence simultanée des zones cristallines et des zones amorphes dans un polymère, a une influence importante sur ses propriétés, notamment ses propriétés thermomécaniques. Il faut tout d'abord noter que la valeur du taux de cristallinité est liée à la technique expérimentale utilisée de diffraction de rayons X. [1].

On détermine le taux de cristallinité d'un polymère comme le rapport de la surface totale des pics cristallins C par la surface totale de tous les éléments diffractant cristallins et amorphes $C + A$ (figure IV.4) [2].

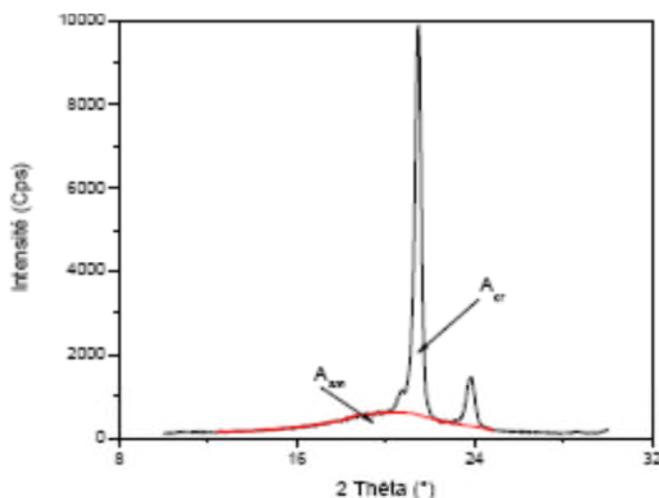


Figure IV.4. Spectre de DRX élargi pour calculer le taux de cristallinité

La valeur du taux de cristallinité s'obtient par la formule :

$$Xx = \frac{C}{C + A}$$

L'échantillon PE1 : on a $Xx = \frac{4117,539}{2783,287+4117,539} \Rightarrow Xx = 59\%$

L'échantillon de PE2 : on a $Xx = \frac{8176,247}{2705,537+8176,247} \Rightarrow Xx = 75\%$

L'échantillon de PE3 : on a $Xx = \frac{2515,751}{2148,500+2515,751} \Rightarrow Xx = 54\%$

Notons que les taux de cristallinité sont acceptable et en accord avec ceux présentés en littérature [3] et l'échantillon PE2 présente le taux le plus considérable (75%).

IV.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

Les applications de la spectroscopie sont très diverses; elles se situent dans de nombreux domaines : science des matériaux, physique fondamentale, physique, physique nucléaire, physique des plasmas, physique de l'état solide [4].

Lorsqu'une radiation infra-rouge traverse une molécule, on constate pour certaines longueurs d'onde une absorption sélective la lumière correspondant aux fréquences de vibrations caractéristiques. Le spectre d'absorption infra-rouge d'un composé est donc constitué d'un certain nombre de bandes identifiant la structure de ce produit [5].

La spectroscopie infra-rouge peut être utilisée pour caractériser les polymères à longue chaîne car l'infra-rouge active les groupements, présents le long de la chaîne [6].

La spectroscopie infrarouge (IR) permet de solliciter des transitions d'énergie, dans le domaine de l'infrarouge correspond aux énergies de vibration de la molécule, vibrations de valence ou vibrations de déformation (élongation, rotation ou torsion). A partir d'un spectre IR, on peut obtenir des renseignements structuraux sur les groupes chimiques fonctionnels en présence dans le composé. Une source infrarouge émet un faisceau de lumière s'étalant sur toute une gamme de fréquence, le faisceau est partagé en deux parties d'égales d'intensités par une lame séparatrice. Une partie est réfléchi sur un miroir fixe et part vers le détecteur; la seconde partie se réfléchit sur un miroir animé d'un mouvement à vitesse imposée avant de se combiner avec l'autre partie du rayonnement puis d'entrer dans le détecteur. L'intensité observée à la détection est modulée par la différence de chemin optique qui varie à cause du mouvement du miroir mobile [7].

Le spectre FT-IR en Transmittance se présente sous forme d'un diagramme de bandes qui pointent vers le bas [8].

Dans le cadre de notre étude, le spectromètre utilisé présenté dans la figure IV.5, à l'université A.M de Bejaia, est de marque IR Affinity-1 SHIMADZU. Pour les analyses IR, les échantillons ont été analysés dans la plage de 400 à 4000 cm^{-1} à la vitesse de balayage 40 coups/min pour 4 cm^{-1} de résolution (Figure IV.4).



Figure IV.5. Spectromètre de FT-IR utilisé

Les spectres de l'analyse FT-IR des films de polyéthylène obtenus sont présentés sur les la figure IV.6.

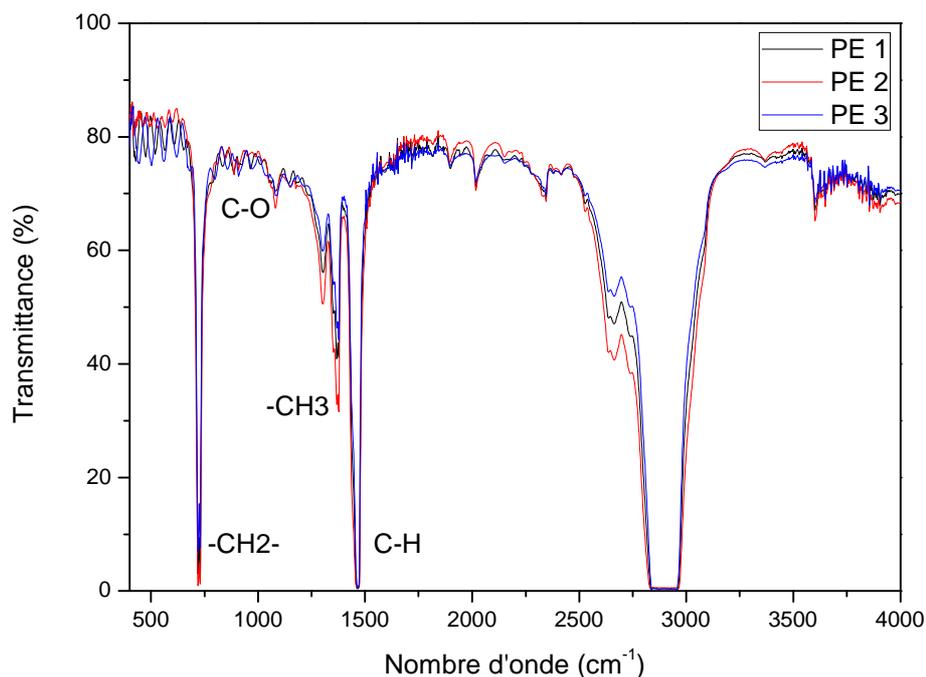


Figure IV.6 : Spectres FT-IR des trois films de PE

On remarque que les trois spectres issus des films de PE se confondent ce qui résulte de la présence des mêmes liaisons dans les trois échantillons. Et les bandes caractéristiques résultantes de l'analyse FT-IR correspondent aux :

- Bande intense à 745 cm^{-1} correspond à la vibration interne $\delta\text{-CH}_2\text{-}$ de la partie cristalline [9]
- Bande peut intense a 908 cm^{-1} caractérisant la liaison C-O lié aux réactions d'oxydations.[10]
- Bande à 1375 cm^{-1} intense correspond la liaison $\delta\text{-CH}_3$ due à déformation dans le plan [9]
- Bande à 1470 cm^{-1} caractérise un pic fin et plus intense attribué à la liaison C-H [9]
- Bande à 2875 cm^{-1} : bande caractérise la liaison $\gamma\text{-CH}_2\text{-}$ correspond à un étirage antisymétrique [9]

On constate que les liaisons caractéristiques du polyéthylène sont présentes dans les trois échantillons.

IV.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'interaction d'un faisceau d'électrons avec de la matière provoque différentes émissions de particules telles que :

- Les électrons rétrodiffusés, qui proviennent d'une collision élastique avec l'échantillon, et qui sont renvoyés vers la source.
- Les électrons secondaires, qui proviennent des couches situées près de la surface ;
- Enfin, le rayonnement X, qui provient de la désexcitation de certains atomes.

Chaque type de rayonnement est exploitable pour connaître la nature d'un matériau, le MEB utilise ces trois types d'émission, l'émission des rayons X et l'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés.

Le microscope électronique à balayage est un appareil d'analyse, pouvant fournir des informations sur la morphologie de la surface d'un objet solide, son principe de base est donné comme suit :

La surface de l'échantillon à analyser est balayée point par point par un faisceau d'électrons, les électrons qui irradiant la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et constitue un volume d'interaction dit poire de diffusion.

Le volume de cette poire dépend du matériau analysé (numéro atomique) et de l'énergie des électrons incidents, la profondeur totale de la poire est de l'ordre de 0,2 μ m et la largeur maximale est de l'ordre de 0,1 μ m.

Dans ce volume d'interaction, des électrons du faisceau vont perdre leurs énergies par collisions multiples avec les atomes du matériau donnant ainsi naissance à diverses émissions de particules, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X [11] (Figure IV.7)

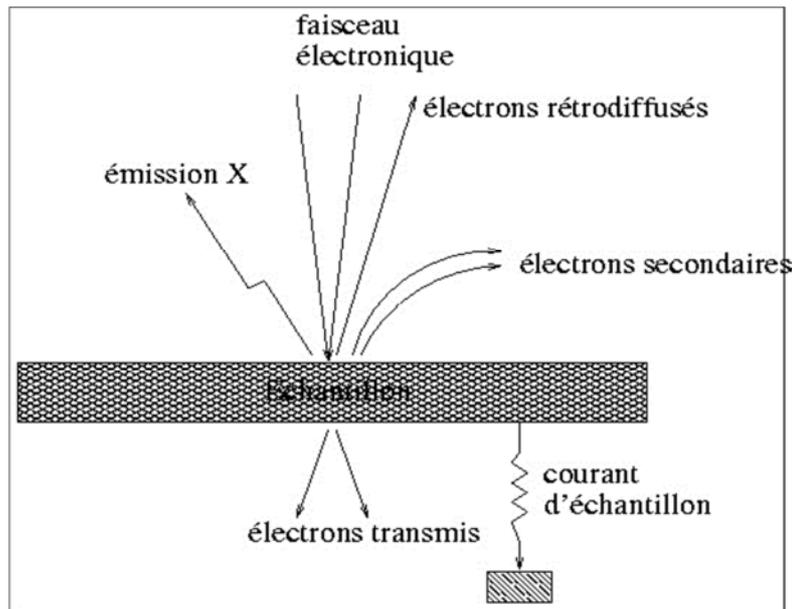


Figure IV.7 : Interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électrons.

L'échantillon balayé par la sonde électronique émettant des informations de différentes formes et qui sont par la suite transformées en un signal électrique, avec une correspondance ponctuelle entre un point de la surface et un point de l'image sur l'écran.

L'image est transmise point par point et ne devient complète qu'après une période de balayage, c'est une image de type télévision qui permet une grande souplesse dans le traitement des informations. La résolution du MEB atteint 100 \AA et un agrandissement variant de quelques unités jusqu'à 400.000.

La micrographie (figure IV.8) révèle une image des nuages condensés et présente des irrégularités sur sa structure et sa peut être du aux défauts de formation d'élaboration avec une surface parsemée qui pourrait être de la poussière. On constate que le PE1 a une homogénéité qui n'est pas très nette.

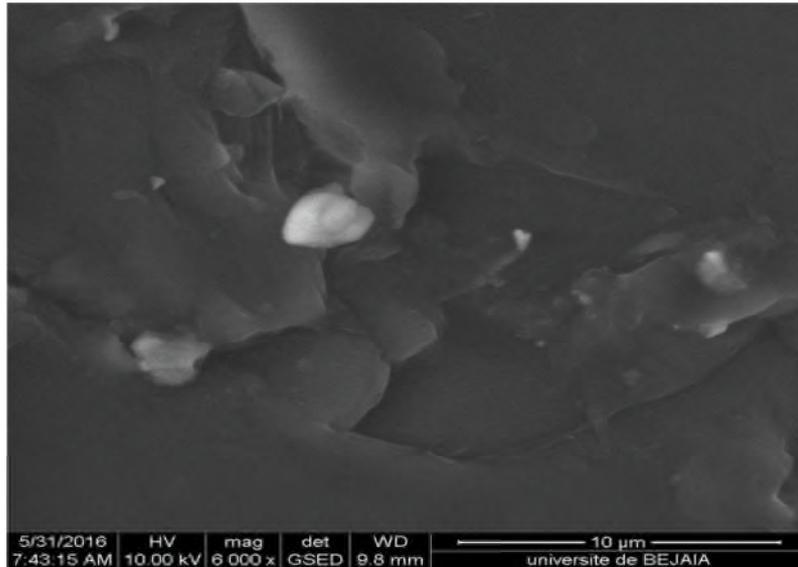


Figure IV.8 : Image MEB de PE1

L'image du MEB de l'échantillon PE2, présentée dans la figure IV.9 montre une forme aléatoire et creuse qui ne peut être que des déformations du matériau lui-même. Sur le niveau de l'homogénéité, on remarque que dans certaines zones, la structure l'est tandis que dans d'autres non.

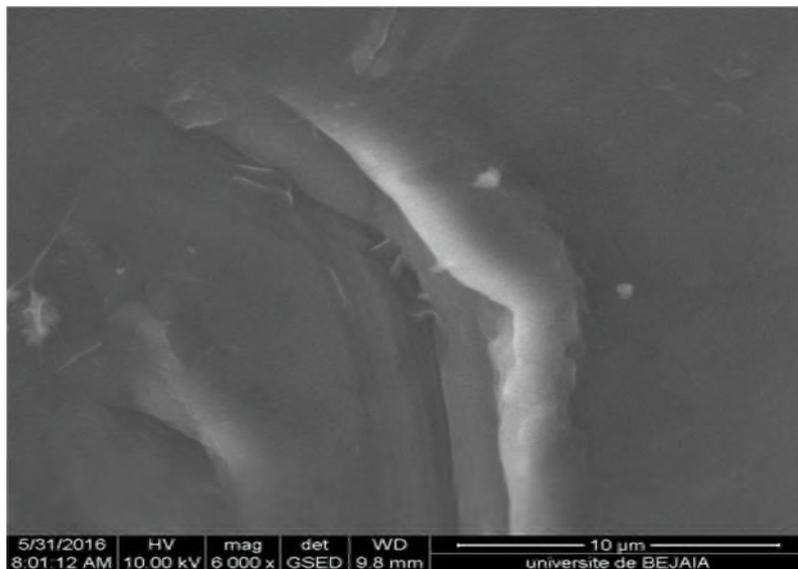


Figure IV.9 : Image MEB de PE2

La figure IV.10 présente l'image de l'échantillon PE3 où des déformations sont observées au niveau de la surface qui elle-même présente une homogénéité meilleure par rapport aux échantillons précédents.

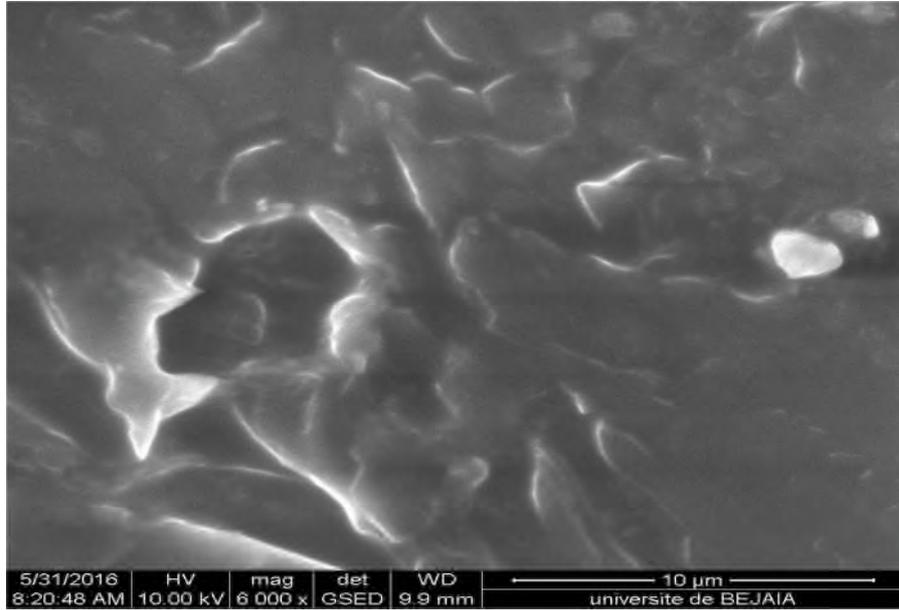


Figure IV.10 : Image MEB de PE3

Référence bibliographiques

- [1] : H. Ben Romdhane : Cours pour les étudiants de première année de master de chimie. Chapitre II et III. Département de Chimie - Faculté des Sciences de Tunis www.orgapolym.com/pdf/polym/chap_1.pdf.
- [2] : L. Lin et A.S. Argon : Structure and plastic deformation of polyethylene. Journal of Materials Science, 29 (2) : 294-323 (1994)
- [3] : A. Labeled : caractérisation morphologique et mécanique du polyéthylène semi cristallin extrudé. Mémoire de magister, Université de Annaba (2012).
- [4] : M. Sain. Simon : Spectroscopie - ChapVII : Application. Encyclopédie Universalis (2011)
- [5] : M. Sain. Simon : « Analyse Spectrochimique », Encyclopédie Universalis, Corpus 17, 25,(2011)
- [6] : J. M. G. Cowie : Polymers chemistry and physics of modern materials. Ed. Keithstead . MA. A. Phil (1973)
- [7] : D. Remi et F.Grard : Introduction aux matériaux polymères-Chap 4 : Méthodes de caractérisation. Ed Techniques et Documentation-Lavoisier (1997)
- [8] : P. Frajman et J. M. Urbain : Chimie organique et polymères. Ed Nathan (2007)
- [9] : F. Gaston, N. Dupuy, S. R.A. Marque, M. Barbaroux et S. Dorey : One year monitoring by FTIR of γ -irradiated multilayer film PE/EVOH/PE. Radiation Physics and Chemistry 125: 115-121 (2016)
- [10] : Bum Ki Baeka, Yun Ho Laa, Albert S. Lee, Haksoo Han, Seong Hun Kim, Soon Man Hong, et Chong Min Koo : Decrosslinking reaction kinetics of silane-crosslinked polyethylene in sub- and supercritical fluids. Polymer Degradation and Stability 130 : 103-108 (2016)

[11] : P.LÉVÊQUE., « Caractérisation des matériaux et composants », Université Louis Pasteur UFR Sciences Physiques, Master 2 MNE (micro et nanoélectronique : composants et systèmes)/ CNRS InESS.

Conclusion générale

La synthèse d'un polymère avec des caractéristiques bien précises est un travail qui demande rigueur et patience. La maîtrise des paramètres de transformation de ce polymère en un produit fini ou semi fini nécessite un travail sans relâche. Il faut varier les paramètres de la mise en œuvre un par un pour essayer de comprendre et de maîtriser l'influence de ces différents paramètres sur les propriétés du produit final souhaité.

Le présent travail est un essai de contribution à l'élaboration et la caractérisation des films thermo rétractable à base de polyéthylène où on a préparé trois films par extrusion gonflage de polyéthylène.

Les résultats expérimentaux obtenus en rétraction ont montré que le film PE1, préparé à base de PE BD, présente une mauvaise rétraction en sens inverse ce qui engendre un problème au niveau de la fardeleuse. Pour le film PE2, on a constaté une amélioration de rétraction et cela est dû à la linéarité qui donne au film une certaine élasticité donc diminuer le taux de cristallisation (adoucir la rétraction). Pour le dernier film, PE3, on a enregistré une rétraction dans les deux sens convenablement. Ce qui veut dire que la présence d'additifs influence le glissement et absorbe la charge statique.

Différentes caractérisations réalisés dans le but d'être en évidence les films élaborés. La DRX a montré que notre polymère s'est cristallisé sous la maille orthorhombique et le film PE2 a présenté le taux de cristallinité le plus élevé qui avoisine 75%.

Les bandes caractéristiques du polyéthylène ont été confirmées par FT-IR au alentour 745 cm^{-1} et 2875 cm^{-1} .

La microscopie à balayage a mis en évidence l'homogénéité de nos films qui est meilleure pour le polyéthylène à basse densité linéaire chargé par des additifs.

Perspectives:

En pratique, les outils utilisés nous ont permis de caractériser nos échantillons, De ce fait, on projette à plus de caractérisation sur les échantillons, on a la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) afin d'étudier les transitions thermiques qui interviennent dans le polymère en chauffant de plus de changer l'un des échantillons en PEHD afin d'obtenir des résultats meilleurs.

Résumé

Cette étude porte sur l'élaboration et la caractérisation des films de polyéthylène. Ce dernier, sous forme de granulés, a subi une extrusion gonflage pour la synthèse de trois films PE1, PE2, PE3.

Une série d'analyses techniques a été réalisée sur les échantillons, soit :

- Le test de rétraction où les résultats obtenus ont montré un problème au niveau de la fardeleuse, une certaine élasticité avec diminution de taux de cristallisation et une absorption des charges statiques due aux additifs ;
- L'analyse par DRX a permis de calculer la distance inter-réticulaire et de déterminer le taux de cristallinité des trois échantillons qui avoisine les 70 % ;
- L'analyse par FT-IR a montré la structure du composé ainsi que la présence des groupements chimiques fonctionnels caractéristiques du polyéthylène ;
- L'analyse par MEB a révélé l'homogénéité de la surface et la présence de quelques défauts.