

République Algérienne démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE A.MIRA –BEJAIA



Faculté de la Technologie, Département de Génie des Procédés

## Mémoire

Présenté par

**Ghania AIT CHERIF**

Pour l'obtention du diplôme

## MAGISTER

Filière : Génie des procédés  
Option : Génie des polymères

**Thème :**

**Recyclage de déchets de polyéthylène utilisé en  
emballage du lait dans des nanocomposites**

Soutenu le, **28/06/2011**

Devant le jury composé de :

<b>Mr. K. BELHAMEL,</b>	Professeur, (U.A.M. Béjaïa),	Président
<b>Mr. A. BOUKERROU,</b>	Maitre de conférences, (U. A. M. Bejaïa),	Examineur
<b>Mr. A. HABI,</b>	Maitre de conférences, (U. A. M. Bejaïa),	Examineur
<b>Mr. T. SADOUN,</b>	Professeur, (U.A.M. Béjaïa),	Encadreur

2010/2011



## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Matériaux Organiques de l'université Abderrahmane MIRA de Béjaia, dirigé par le professeur Tahar SADOON, qui, je remercie sincèrement pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Il a su me guider au cours de ce travail tout en me laissant souvent une belle autonomie. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour l'intérêt avec lequel il a suivi mon travail et les nombreux conseils qu'il n'a jamais cessé de me donner au long de cette étude.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail : Pr. K. BELHAMEL qui m'a fait l'honneur de présider ce Jury, Mr. HABI et Mr. A. BOUKERROU qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour être les examinateurs de ce travail.

Un grand merci à toutes personnes ayant, de près ou de loin, contribué à ce mémoire, en particulier les techniciens et les ingénieurs et tous les membres du Laboratoire des Matériaux Organiques. Merci à tous mes collègues, du laboratoire pour les bons moments passés tout le long de ces jours. Notre entente cordiale, dans la bonne humeur, a été un atout majeur pour le déroulement de nos travaux.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Mr. Nabil, Mr. Salim et Mr. Aissam de PROFIPLAST, de m'avoir accueillie dans leur laboratoire pour préparer les composites.

Ma gratitude va aussi à toute personnes qui m'a aidé de Cevital pour avoir l'argile, à Mme Sanhadji du LMO de m'avoir octroyé l'aliquat 336, sans oublier Mme KEROUANI Samira de l'université de Jijel.

Mes plus sincères remerciements s'adressent également à Mr. MOSTFAI de l'ENPC pour son aide et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

*Un grand merci à vous tous.*





## Dédicaces

*Je tiens vivement à  
dédier ce modeste travail à :*

*Mon très cher  
époux Messaoud, un  
grand merci pour ton  
aide précieuse, tes  
encouragements de tous  
les jours et surtout pour  
ta patience avec moi.*

*Ghania*

# SOMMAIRE

INTRODUCTION .....	1
<b><u>CHAPITRE I :</u></b>	<b>GENERALITES</b>
I.1. DEFINITIONS .....	3
I.1.1. Le polyéthylène .....	3
I.1.2. L'impression des films plastiques.....	5
I.1.2.1. Encres conventionnelles et encres UV.....	5
I.1.2.2. Traitement de surface.....	7
I.1.2.3. Procédés d'impression.....	7
I.1.3. Utilisation des films de PE dans l'emballage.....	8
I.2. TRAITEMENT DES DECHETS PLASTIQUES .....	9
I.2.1. Sources des déchets plastiques.....	10
I.2.2. Différentes méthodes de valorisation.....	11
I.2.2.1. La valorisation énergétique.....	11
I.2.2.2. Le recyclage chimique .....	12
I.2.2.3. Le recyclage mécanique.....	13
I.3. NANOCOMPOSITES PLASTIQUE/ARGILE .....	15
I.3.1. La modification des argiles .....	16
I.3.1.1. L'échange cationique .....	16
I.3.1.2. Greffage d'organosilanes .....	18
I.3.1.3. Autres méthodes .....	19
I.3.2. Préparation des nanocomposites polymère/argile organophile .....	20
I.3.2.1. Par voie fondue .....	20
I.3.2.2. En solution .....	20
I.3.2.3. Polymérisation « <i>in-situ</i> ».....	21
I.3.3. Les morphologies générées .....	22
I.3.4. Méthodes de caractérisation des nanocomposites .....	23
I.3.4.1. La diffraction des rayons X .....	23
I.3.4.2. Microscopie électronique à transmission (MET).....	24
I.3.4.3. La rhéologie.....	25
I.3.4.4. RMN à l'état solide.....	25

## CHAPITRE II : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

II.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LE RECYCLAGE DU PE .....	27
II.1.1. Le recyclage mécanique du polyéthylène .....	27
II.1.2. Le recyclage chimique du polyéthylène.....	33
II.1.2.1. Le craquage thermique et thermo-catalytique.....	33
II.1.2.2. La pyrolyse.....	34
II.2. LES APPLICATIONS DU POLYETHYLENE RECYCLÉ.....	36
II.2.1. Dans les serres agricoles.....	37
II.2.2. Dans les bitumes.....	37
II.2.3. Dans les lubrifiants.....	39
II.2.4. Dans l'emballage alimentaire.....	39
II.2.5. Dans les composites.....	40
II.3. LES PROPRIETES DES NANOCOMPOSITES.....	42
II.3.1. Propriétés mécaniques.....	42
II.3.2. Propriétés thermiques.....	46
II.3.2.1. La stabilité thermique.....	46
II.3.2.2. La tenue au feu.....	46
II.3.3. Les propriétés barrières.....	47

## CHAPITRE III : TRAITEMENT ET CARACTERISATION DES DECHETS DE PE

III.1. MATERIEL ET METHODES .....	50
III.1.1. Matériel.....	50
III.1.2. Méthodes .....	52
III.1.2.1. Préparation des flocons de PE .....	52
III.1.2.2. Désencrage avec un tensioactif .....	52
III.1.2.3. Extrusion des flocons de PE.....	53
III.1.2.4. Techniques de caractérisation.....	53
1) Taux de gonflement .....	53
2) Thermogravimétrie .....	54
3) Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	54
III.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS .....	55
III.2.1. Le désencrage .....	55
III.2.2. Caractérisation du PE traité.....	57
III.2.2.1. Taux de gonflement .....	57
III.2.2.2. Spectroscopie infrarouge .....	62
III.2.2.3. La thermogravimétrie (ATG).....	65

## CHAPITRE IV : PREPARATION ET ETUDE DES COMPOSITES PE RECUPERE/ARGILE

IV.1. MATERIEL ET METHODES .....	68
IV.1.1. Matériel.....	68
IV.1.2. Procédures expérimentales .....	72
IV.1.2.1. Modification de la bentonite par l'aliquat 336.....	72
IV.1.2.2. Modification de la bentonite par le chlorure d'octadécylammonium.....	73
IV.1.2.3. Préparation des composites dans un mélangeur à deux cylindres.	73
IV.1.2.4. Préparation des composites dans un mélangeur interne.....	73
IV.1.2.5. Préparation des films.....	74
IV.1.3. Techniques de caractérisation.....	74
IV.1.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	74
IV.1.3.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	75
IV.1.3.3. Microscopie électronique à balayage .....	75
IV.1.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	75
IV.1.3.5. Mesure de la surface spécifique (méthode BET).....	75
IV.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS .....	76
IV.2.1. Modification de la bentonite .....	76
IV.2.1.1. Caractérisation par la MEB.....	76
IV.2.1.2. Spectroscopie IR.....	80
IV.2.1.3. Diffraction des rayons X .....	84
IV.2.1.4. Thermogravimétrie (ATG).....	85
IV.2.1.5. Etude de la porosité et de la surface spécifique .....	87
IV.2.2. Caractérisation des nanocomposites .....	88
IV.2.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	88
IV.2.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX).....	91
IV.2.2.3. La stabilité thermique.....	97
CONCLUSION.....	99
PERSPECTIVES.....	101

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

ATG : Analyse thermogravimétrique  
BT : Bentonite  
BT/A336: Bentonite modifiée avec l'aliquat 333  
BT/OCTA: Bentonite modifiée avec l'octadécylammonium  
BTX : Benzène, Toluène, xylène  
CEC : Capacité d'échange cationique  
CMC : Concentration micellaire critique  
C30B: Cloisite 30B  
d : Distance inter-feuillets  
DRX : diffraction des rayons X  
DSC : Calorimétrie différentielle à balayage  
DSM : Déchets solides ménagers  
EPDM : Ethylène-propylène-diène monomère  
EVA : Ethyle vinyle acétate  
IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier  
MEB : Microscopie électronique à balayage  
MET : Microscopie électronique à transmission  
MMT : Montmorillonite  
MPa: Mégapascal  
Pa: Pascal  
PAV : Poly(acide vinylique)  
PA6 : Polyamide 6  
PC: Polycarbonate  
PE : Polyéthylène  
PEBD : Polyéthylène basse densité  
PEBDL : Polyéthylène basse densité linéaire  
PEHD : Polyéthylène haute densité  
PE-T : Polyéthylène traité  
PE-TR : Polyéthylène traité et ré-extrudé  
PE-V : Polyéthylène vierge

PET : Poly (éthylène téréphtalate)

PLA : Poly (acide lactique)

PP : Polypropylène

PP-g-MA : Polyéthylène greffé- anhydride maléique.

PS : Polystyrène

PS-co-POE : Copolymère Polystyrène /poly (oxyde d'éthylène).

PU : Polyuréthane.

PVC : Poly (chlorure de vinyle)

RMN : Résonance magnétique nucléaire

$T_d$  : Température de début de dégradation

$T_g$  : Température de transition vitreuse

$T_m$  : Température à la vitesse maximale de perte



# LISTE DES FIGURES

Fig. I.1. Marché de l'emballage plastique en Europe (par type de matière première) - année 2000.....	8
Fig. I.2. La production française de film d'emballage – année 2000 -640 000 tonnes .....	8
Fig. I.3. Répartition des différents types de plastiques dans les déchets solides ménagers (DSM) aux Etats Unis .....	9
Fig. I.4. Les étapes du recyclage mécanique décrit par Aznar et al.....	15
Fig. I.5 : Image schématique d'une réaction d'échange cationique.....	16
Fig. I.6 : Schéma représentatif du processus d'échange cationique entre les cations alcalins (Na <sup>+</sup> ) et les ions alkylammoniums.....	18
Fig. I.7 : Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu.....	20
Fig. I.8 : Schéma représentant la technique de préparation de nanocomposites en solution.....	21
Fig. I.9 : Schéma représentant la technique de polymérisation « <i>in situ</i> ».....	22
Fig. I.10 : Schématisation des différentes morphologies possibles pour les composites à renfort d'argile.....	23
Fig. I.11 : Diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de nanocomposites	24
Fig. II.1 : La résistance à la traction du PEBD et du PEHD en fonction du taux de matériau recyclé .....	28
Fig. II.2 : Effet des extrusions multiples sur la résistance à la traction des déchets de PE recyclées stabilisées et non-stabilisées .....	28
Fig. II.3 : L'allongement à la rupture du PEBD et PEHD en fonction du taux de matériau recyclé .....	29
Fig. II.4 : Effet des extrusions multiples sur l'allongement à la rupture des pochettes de lait recyclées stabilisées et non-stabilisées.....	30
Fig. II.5 : La structure des films à 5 couches co-extrudés ((a), avec 100% du PEBD recyclé, (b), avec 50% du PEBD recyclé).....	38
Fig. II.6 : Structure des films à 5 couches co-extrudés .....	39
Fig. II.7 : La tortuosité dans les polymères nanocomposites.....	47

Fig. III.1 : Cinétique de gonflement du PE vierge dans l'heptane, le toluène et l'acétone...	56
Fig. III.2 : Cinétique de gonflement du PE traité dans l'heptane, le toluène et l'acétone ...	57
Fig. III.3 : Cinétique de gonflement du PE traité et ré-extrudé dans l'heptane, le toluène et l'acétone.....	57
Fig. III.4 : Cinétique de gonflement du PE vierge, du PE traité et du PE traité et ré-extrudé dans le toluène .....	58
Fig. III.5 : Cinétique de gonflement du PE vierge, du PE traité et du PE traité et ré-extrudé dans le l'heptane.....	59
Fig. III.6 : Cinétique de gonflement du PE vierge, du PE traité et du PE traité et ré-extrudé dans l'acétone.....	59
Fig. III.7 : Spectre IR du PE vierge, PE traité et du PE traité et ré-extrudé.....	61
Fig. III.8 : Spectre IR du PE traité et ré-extrudé entre 1550 et 1800 $\text{cm}^{-1}$ .....	62
Fig. III.9 : Indices des carbonyles du PE-T et du PE-TR.....	62
Fig. III.10 : Spectre IR du PE traité et ré-extrudé entre 3200 et 3700 $\text{cm}^{-1}$ .....	63
Fig. III.11 : Thermogrammes du PE traité et ré-extrudé et du PE vierge .....	64
Fig. IV.1 : Diffractogramme de la bentonite .....	67
Fig. IV.2 : Micrographe en MEB de la bentonite.....	67
Fig. IV.3 : Structure de l'ion modifiant de la Cloisite 30B .....	68
Fig. IV.4 : Diffractogramme de la bentonite .....	69
Fig. IV.5 : Micrographe en MEB de la Cloisite 30B .....	69
Fig. IV.6 : Structure chimique de l'aliquat 336 .....	70
Fig. IV.7 : Micrographie en MEB de la bentonite : x 1500.....	75
Fig. IV.8 : Micrographie en MEB de la bentonite (a), de BT/OCTA (b) et de C30B (c) : x 3000.....	76
Fig. IV.9 : La microanalyse de la BT/OCTA .....	78
Fig. IV.10 : La microanalyse de la Cloisite 30B.....	78
Fig. IV.11 : Spectres IRTF de la BT, la BT/OCTA, la BT/A336 et la C30B.....	79
Fig. IV.12 : Spectres IRTF de la BT, la B/OCTA, la B/A336 et la C30B entre 1800 et 400 $\text{cm}^{-1}$ .....	80
Fig. IV.13 : Spectres IRTF de la BT, la B/OCTA, la B/A336 et la C30B entre 4000 et 1800 $\text{cm}^{-1}$ .....	81

Fig. IV.14 : Diffractogramme de la BT, la B/OCTA, la B/A336 et la C30B.....	82
Fig. IV.15 : Thermoigrammes de la BT, la BT/OCTA et la BT/A336.....	84
Fig. IV.16 : Micrographie en MEB des nanocomposites F1B (a) et F2B (b).....	86
Fig. IV.17 : Micrographie en MEB des nanocomposites F3C (c) et F3B (d).....	87
Fig. IV.18 : Micrographie en MEB des nanocomposites F4C (e) et F4B (f).....	87
Fig. IV.19 : Diffractogramme des nanocomposites F1B, F1C, du PE traité et de la bentonite.....	89
Fig. IV.20 : Diffractogramme des nanocomposites F4B, F4C, du PE traité et de la Cloisite 30B.....	90
Fig. IV.21 : Diffractogramme des nanocomposites F3B, F3C, du PE traité et de la BT/OCTA.....	91
Fig. IV.22 : Diffractogramme des nanocomposites F2B, du PE traité et de la BT/A336.....	92
Fig. IV.23 : Thermoigrammes du PE-TR et des nanocomposites F2B et F3B.....	94

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Familles de polyéthylènes et copolymères éthylène/ $\alpha$ -oléfines .....	4
Tableau I.2 : Techniques d'impression des plastiques .....	7
Tableau I.3 : Pouvoir calorifique de certains polymères et des carburants communs .....	10
Tableau I.4 : Rendements des produits gazeux et liquides obtenus par pyrolyse du PEBD et de PEHD.....	12
Tableau I.5 : Répartition des produits gazeux obtenus par pyrolyse du PEBD et de PEHD.....	13
Tableau I.6 : Exemples d'alkylammoniums étudiés par Kwolek et al. et Lee and Lee ...	17
Tableau I.7 : Exemples d'alkylphosphoniums .....	18
Tableau II.1 : Module de Young et résistance à la traction de quelques nanocomposites à base d'argile .....	42
Tableau II.2 : Allongement à la rupture de quelques nanocomposites à base d'argile	44
Tableau III.1 : Effet de l'agent de désencrage .....	54
Tableau III.2 : Taux de gonflement limites des PE dans différents solvants ; $\delta$ représente le paramètre de solubilité ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ ) <sup>0,5</sup> .....	55
Tableau III.3 : Bandes d'absorptions caractéristiques des trois polymères testés .....	60
Tableau III.4 : Les températures $T_d$ et les pertes de masse (m) du PE- TR et du PE-V	64
Tableau IV.1 : Propriétés physiques de la bentonite .....	66
Tableau IV.2 : Composition chimique de la bentonite selon le fournisseur .....	67
Tableau IV.3 : Microanalyse de la bentonite .....	67
Tableau IV.4 : Caractéristiques de la Cloisite 30B.....	68
Tableau IV.5 : Microanalyse de la Cloisite 30B.....	69
Tableau IV.6 : Notation des nanocomposites.....	72
Tableau IV.7 : Composition chimique de la BT, la BT/OCTA et de la BT/A336 et de la C30B.....	77
Tableau IV.8 : Les distances interfoliaires de la bentonite avant et après modification.....	83
Tableau IV.9 : Les caractéristiques de la BT, la BT/OCTA et de la BT/A336.....	85
Tableau IV.10 : Distances interlamellaires (d) des nanocomposites préparés dans un PLASTOGRAPH.....	93
Tableau IV.11 : Les températures $T_d$ et les pertes de masse (m).....	94

# INTRODUCTION

L'industrie du plastique connaît depuis 1960 une croissance remarquable, pour atteindre en 2007, une production mondiale de 260 millions de tonnes [1]. Mais cette forte production, donc, forte consommation, génère ainsi un gros volume de déchets qui s'accumulent dans la nature, notamment les polymères de commodité, tels que le PE, le PP, PET...provoquant ainsi des problèmes écologiques et environnementaux.

Cependant, la récupération et le retraitement des rejets de plastiques deviennent un impératif écologique et économique qui conditionne leur développement. En dehors de la mise en décharge, polluante et de plus en plus réglementée, trois voies principales de valorisation des déchets plastiques sont possibles.

- *Valorisation énergétique* : il s'agit du traitement des déchets plastiques par incinération avec récupération d'énergie.
- *Recyclage chimique* : cette valorisation vise à récupérer la matière première.
- *Valorisation matière* : dans ce cas le matériau plastique est réutilisé tel quel ou après modification chimique.

Nous avons opté pour cette dernière méthode pour étudier la recyclabilité d'emballage en PEBD des sachets de lait. Sachant qu'en Algérie et d'après la chambre nationale d'agriculture, le besoin annuel en lait est de 3,5 milliards de litres. Cette forte consommation de lait génère ainsi plus de 1,75 milliards de sachets jetés annuellement dans la nature, équivalent de 10 500 tonnes de déchets, si on considère seulement que la consommation de lait en sachet est de 50%.

Cependant, les propriétés des produits recyclés sont généralement différentes de celles des polymères de départ, dans le sens où ils peuvent contenir des additifs et subir des dégradations lors de transformation, pendant le processus de recyclage. Pour pallier aux problèmes de dégradation, le « remède », est généralement l'ajout de stabilisants, ou en leur additionnant d'autres matériaux. C'est ainsi qu'on a choisi d'incorporer au polymère traité une charge minérale qui est l'argile, afin d'améliorer ses propriétés. Cette argile doit être tout d'abord modifiée (la rendre organophile), pour faciliter sa dispersion dans la matrice polymère qui est de nature organique.

De nombreux travaux traitent d'études de recyclage du polyéthylène (PEBD, PEBDL, PEHD...), mais à notre connaissance, l'étude de recyclage d'emballage des sachets de lait n'est étudié que par **A. Choudhury et al. (2005) [2]**.

Ces sachets sont formés de 50% de PEBD et de 50% de PEBDL. Ce matériau récupéré a fait l'objet de plusieurs études ; soit pour préparer des composites déchets de pochettes de lait recyclées/ fibres de coco [3], pochettes de lait recyclées/ fibres de jute [4], vulcanisation dynamique de mélange de pochettes de lait recyclées (PEBD-PEBDL) avec l'EPDM utilisant le peroxyde dicumyl [5], mélange déchets de pochettes de lait/ PEBD-PEBDL vierges [6].

En outre, le recyclage du PE dans les nanocomposites n'a pas fait l'objet d'études antérieures.

Notre travail, consiste à étudier le recyclage du PE des sachets de lait dans des nanocomposites. Dans la première partie du travail, on a effectué des tests de désencrage de sachets de polyéthylène (utilisés pour l'emballage du lait) par un tensioactif dans diverses conditions (pH, concentration, temps de pré-trempage). Après déchiquetage et extrusion, des déchets de PE, ils ont été analysés et caractérisés par ATG, taux de gonflement et spectroscopie IR.

La deuxième partie consistait à traiter une argile avec deux alkyl ammonium différents. Après traitement, les argiles ont été analysées par ATG, DRX, IR, MEB et BET.

Enfin, on a préparé des nanocomposites à base de déchets de polyéthylène traités et de l'argile modifiée, ainsi que des nanocomposites déchets de polyéthylène/Cloisite 30B. Les échantillons ont été analysés et caractérisés par l'ATG, la MEB et la DRX.

Nous présentons ce travail en quatre chapitres. Le premier chapitre consiste à faire un rappel de quelques généralités sur le polyéthylène et son utilisation dans l'industrie des emballages, des méthodes de valorisation des déchets plastiques et sur les nanocomposites. Le deuxième chapitre résume une recherche bibliographique sur le recyclage du PE et les applications de PE recyclé et sur les propriétés des nanocomposites. Le troisième chapitre est consacré à l'étude de recyclage des déchets du PE utilisés pour l'emballage du lait. Quand au quatrième, celui-ci s'intéresse à la préparation des nanocomposites à base du PE traité et des argiles organomodifiées.

# **CHAPITRE I :**

# **GENERALITES**



Bien entendu, l'intérêt croissant porté à la valorisation des matières plastiques peut être lié à la diminution des ressources mondiales en matières premières et à la législation concernant la protection de la nature et la préservation de la qualité de l'environnement. Certaines mesures sont actuellement prises pour encourager le recyclage en vue de conserver les ressources naturelles pour les générations futures dans des perspectives de développement durable.

Dans ce chapitre, on se propose de faire un résumé des enjeux concernant la valorisation des déchets de ce type, en commençant par donner quelques définitions sur le polyéthylène et les procédés d'impression des films plastiques ainsi que quelques données sur l'utilisation du PE dans l'industrie d'emballage. Dans un second temps, on donnera quelques généralités sur les nanocomposites ; la modification des argiles naturelles, les principes de fabrication, puis, nous décrivons les techniques généralement utilisées pour parvenir à les disperser à l'échelle nanométrique et les techniques de caractérisation.

## I.1. DEFINITIONS

### I.1.1. Le polyéthylène

Le **polyéthylène** ou **polyéthène** (PE) est un des polymères les plus simples et les moins chers. C'est un plastique inerte. Il appartient à la famille des polyoléfines. Son nom vient du fait qu'il est obtenu par polymérisation des monomères d'éthylène ( $CH_2=CH_2$ ) en une structure de formule générique :  $-(CH_2-CH_2)_n-$

**Classification** : Les polyéthylènes sont classés en fonction de leur densité (à 23°C) qui dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes sur les chaînes moléculaires (voire le tableau. I.1), les valeurs extrêmes des masses volumiques sont  $0,855 \text{ g/cm}^3$  pour un matériau complètement amorphe et  $1,003 \text{ g/cm}^3$  pour un PE parfaitement cristallin [7].

Tableau : I.1 : Familles de polyéthylènes et copolymères éthylène/ $\alpha$ -oléfines [3]

Type de polyéthylène	Mode de polymérisation <sup>a</sup>	Comonomère <sup>b</sup>	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Taux de cristallinité (%)	Température de fusion (°C)	Module De Young E (MPa)
<b>PEtbdl</b>	(m, ZN,)	++++	0,855-0,91	4-41	30-100	10-150
<b>PEbd</b>	Radicalaire	0	0,915-0,935	41-58	95-117	120-350
<b>PEbdl</b>	(m, ZN,)	+++	0,91-0,93	39-55	100-125	150-350
<b>PEmd</b>	(Cr, ZN, m,)	++	0,930-0,945	55-65	125-130	350-800
<b>PEhd</b>	(Cr, ZN, m,)	0/+	0,945-0,97	65-80	130-138	800-1300
<b>PE amorphe</b>			0,855	0		3
<b>Cristal de PE</b>			1,003	100	145	2,8 x 10 <sup>3</sup>

<sup>a</sup> Les différents modes de polymérisation par complexes de coordination utilisent les catalyseurs de type Ziegler-Natta (ZN), Phillips (Cr) ou métallocène (m).

<sup>b</sup> le nombre de « + » indique la proportion relative de comonomère vis-à-vis de l'éthylène. « 0 » signifie l'absence de comonomère.

✚ **Polyéthylène très basse densité linéaire (PEtbdl)** : Ces polymères sont des copolymères de l'éthylène avec des  $\alpha$ -oléfines : essentiellement butène, hexène ou octène et, parfois, propylène ou 4-méthyl-1-pentène. Relativement récents (1990-1995), ils sont obtenus par synthèse en solution ou en lit fluidisé.

✚ **Polyéthylène basse densité-haute pression (PEbd)** : ces polymères sont des polymères hétérogènes du point de vue de leur architecture moléculaire, caractérisés par une large distribution de branches longues et courtes. Ils sont fabriqués par amorçage radicalaire sous hautes pressions (120 à 345 MPa) et températures (150 à 300°C), suivant deux procédés, réacteur autoclave ou tubulaire, induisant justement l'apparition *in-situ* de ces branches, sans addition de  $\alpha$ -oléfines. Historiquement, ce sont les premiers polyéthylènes, découverts fortuitement en 1933.

- ✚ **Polyéthylène basse densité linéaire (PEbdl)** : la structure de ces polyéthylènes est similaire à celle des PETbdl. Ils sont obtenus de la même manière mais en utilisant une concentration plus faible de comonomère. Leur masse volumique est donc supérieure à celle des PETbdl. En plein essor depuis le début des années 1980, ils supplantent de plus en plus les PEbd.
  
- ✚ **Polyéthylène haute et moyenne densité (PEhd et PEmd)** : ces polyéthylènes sont des homopolymères ou des copolymères formés avec un peu de comonomère. Suivant le type de catalyse utilisée pour leur obtention : complexes de coordination de type Ziegler-Natta, métallocène ou à base d'oxyde de chrome, ils contiennent ou non des branchements longs. Ces PE sont apparus vers 1954-1960 pour ceux obtenus par catalyse Ziegler-Natta et à l'oxyde de chrome (procédé Phillips).

## I.1.2. L'impression des films plastiques

L'impression des films plastiques est d'une grande importance dans l'industrie d'emballage. Mais cette encre ne doit pas changer les caractéristiques du film et elle ne doit pas être détruite pendant l'emballage des produits ou bien lors de l'acquisition de ces produits par le consommateur [8].

### I.1.2.1. Encres conventionnelles et encres UV

L'encre est une dispersion de pigments ou de teintures dans un diluant. Commercialement il existe deux types d'encres : les encres UV et les encres conventionnelles [9].

- ▣ **Les encres conventionnelles** : les principaux composants de ce type d'encres sont les pigments, les liants, les diluants et les additifs.
  - Les pigments, organiques ou inorganiques, donnent la couleur et l'opacité à l'encre et influencent sa fluidité.
  
  - Les liants sont généralement des résines polymères à faible poids moléculaire, dispersent le pigment et le retiennent en surface du film après impression.

- Le diluant est un liquide qui assure la fluidité des encres et le transport de l'encre depuis le système d'impression vers le substrat. Après l'application le diluant doit s'évaporer rapidement et complètement.
- Les additifs dans les encres incluent les tensio-actifs, les agents antioxydants et des agents desséchants.

Les encres conventionnelles sont classées en plusieurs catégories, en tant qu'encres à base d'eau ou encres à base de solvants. Ces dernières utilisent les solvants ou bien un mélange de solvants hydro-miscibles comme diluants [8]. Les encres basées sur l'eau utilisent l'eau comme diluant mais elles peuvent contenir jusqu'à 20% d'alcool. La taille des particules des pigments de ce type d'encre est plus petite que celle des pigments pour encre à base de solvant et leurs liants sont des résines acides qui se dissolvent ou se dispersent dans l'eau une fois neutralisées par les bases organiques telles que les amines [8].

▣ **Les encres UV :** les encres UV sont des formulations alternatives des encres traditionnelles (conventionnelles), elles sont constituées de 100% de matière sèche, à base des dérivées d'acide acrylique (esters acryliques, oligomères). Leur séchage se fait par émission des radiations UV (par une lampe UV) sur la presse d'impression et une réaction catalysée par un photo-initiateur que contient l'encre, déclenche un processus de réticulation [10].

### **I.1.2.2. Traitement de surface**

Il existe plusieurs traitements de surface qui sont appliqués juste avant l'impression qui font augmenter l'énergie de surface, on peut citer le traitement chimique, décharge corona, traitement plasma et le traitement ultraviolet. Le traitement corona implique l'application d'un haut voltage (~ 10 000 V) en utilisant des électrodes positionnées à courte distance du film. L'air entre les électrodes est ionisé, et cet air oxyde la surface [8].

### **I.1.2.3. Procédés d'impression**

Les différents films plastiques peuvent être imprimés soit par le procédé de la flexographie soit par le procédé de l'héliogravure [8, 11]. Tous les produits rigides du style bouteille en plastique ne sont pas imprimés, mais la majorité ont une étiquette collée dessus.

Cette étiquette est la plupart du temps constituée d'un film plastique. Cependant, certains plastiques (PE, PP) peuvent subir un traitement de surface par effet corona. Ils peuvent alors être imprimés en sérigraphie [11].

**Tableau L2 : Techniques d'impression des plastiques**

Technique d'impression	Plastique
<b>Flexographie</b>	***
<b>Héliogravure</b>	**
<b>Sérigraphie</b>	*
<b>Offset</b>	*

\*\*\* : très important    \*\* : important    \* : peu important

### I.1.3. Utilisation des films de PE dans les emballages

L'utilisation des polymères dans les emballages connaît de plus en plus un essor particulier, tel que 1/3 des articles sont emballés dans du plastique [12]. L'agroalimentaire est le secteur le plus utilisateur de ce type d'emballage (65%) [13].

Par type de matière première, le PE représente 62% du marché de l'emballage plastique en Europe pour l'année 2000, Comme le montre la fig. I.1 ci-dessous [13].

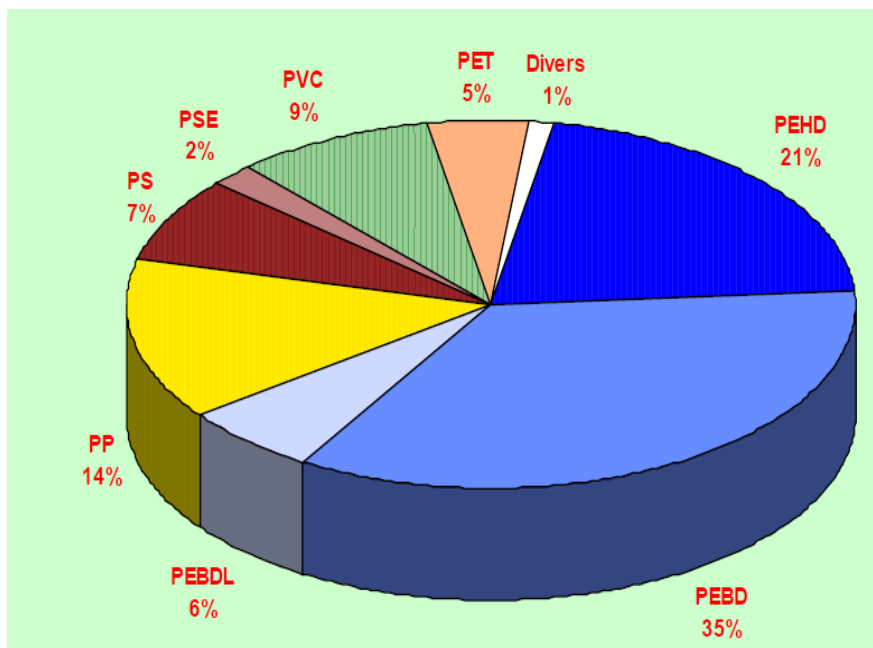


Fig. I.1 : Marché de l’emballage plastique en Europe (par type de matière première) - année 2000 [13]

La production française des films d’emballage pour l’année 2000 est représentée dans la fig. I.2. Elle a atteint 640 000 tonnes, dont 62% sont des films de PE, donc une production de 396 800 tonnes [14].

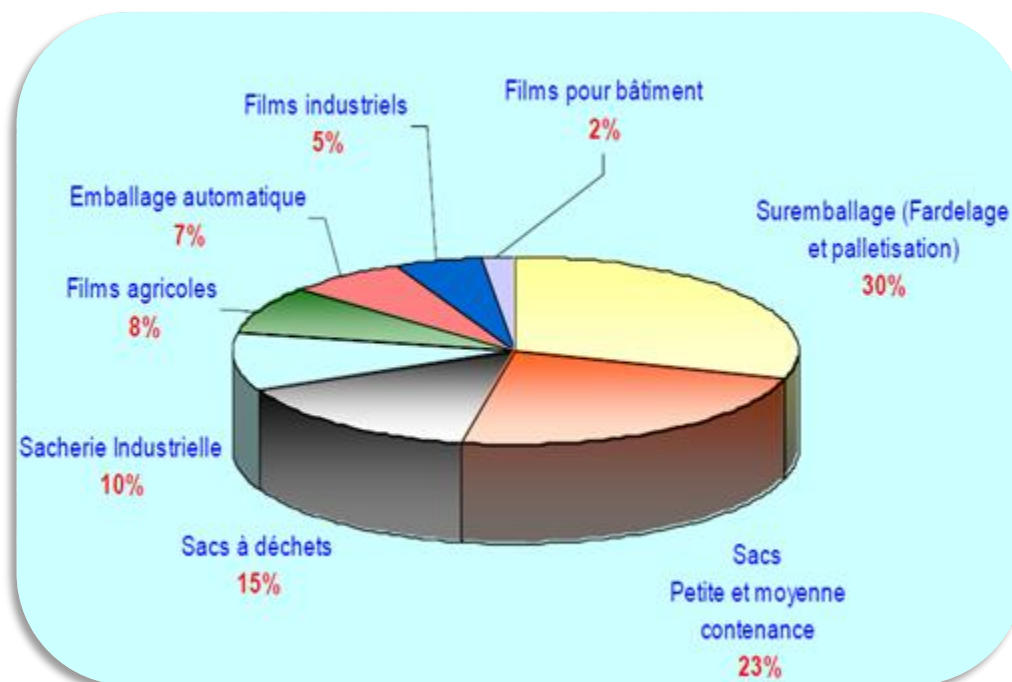


Fig. I.2 : La production française de film d’emballage – année 2000 -640 000 tonnes- [14]

## I.2. TRAITEMENT DES DECHETS PLASTIQUES

La fig. I.3 ci-dessous, représente la répartition des différents types de plastiques dans les déchets solides ménagers (DSM) aux Etats Unis. Cinq principaux polymères dominent ces déchets, le plus grand tonnage est celui de **PEBD à 5 millions tonnes par an, suivi du PEHD à 4,1 millions tonnes par an**, ensuite le PP à 2,6 millions tonnes par an, le PS à 2 millions tonnes par an et enfin le PET à 1,7 millions tonnes par an [15]. Ces cinq types de déchets plastiques ainsi que le PVC, dominent aussi les DSM de la communauté européenne [16].

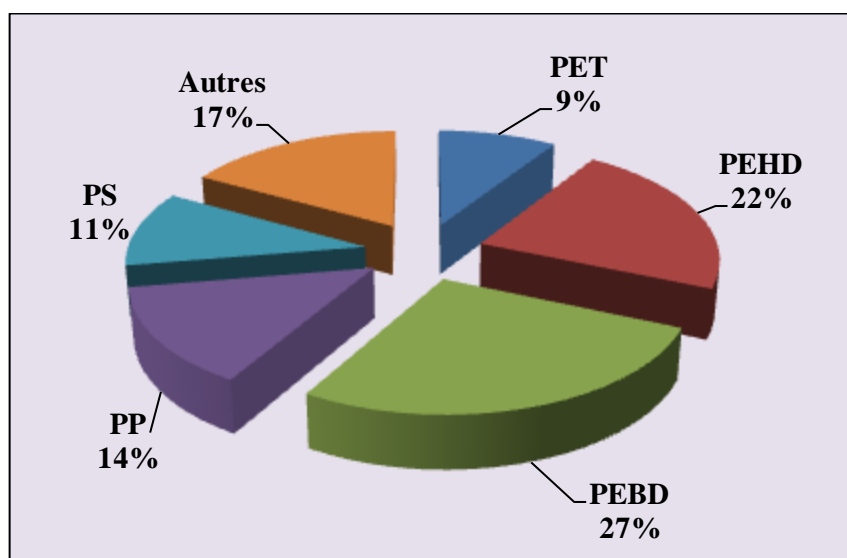


Fig. I.3 : Répartition des différents types de plastiques dans les déchets solides ménagers (DSM) aux Etats Unis [15].

Donc, le polyéthylène seul (PEBD et le PEHD) représente 49% des déchets plastiques municipaux.

### I.2.1. Sources des déchets plastiques

Il existe deux principales sources de déchets plastiques :

- Les déchets issus des sous produits industriels, faciles à collecter car les stocks sont homogènes, non pollués et facilement identifiables. Ces déchets sont généralement directement recyclés par le producteur [16]. Le recyclage de ces déchets s'applique très bien aux mélanges pour lesquels un deuxième passage en machine (extrudeuse par exemple) peut avoir un effet favorable, en améliorant la dispersion. Pour toutes ces raisons, ce type de recyclage est bien répandu dans de nombreux secteurs (automobile, etc.) [17].

- Les déchets de post-consommation. Ils sont principalement collectés dans les ordures ménagères. Ces matériaux sont généralement pollués, mélangés et incompatibles entre eux, ce qui rend difficile leur simple mélange ou compactage pour en faire de nouveaux produits [16].

## I.2.2. Différentes méthodes de valorisation des déchets plastiques

### I.2.2.1. Valorisation énergétique

Les matériaux plastiques possèdent un très grand pouvoir calorifique. Le tableau. I.3 illustre le pouvoir calorifique d'un certain nombre de polymères, comparativement à celui des carburants communs [18].

**Tableau I.3 : Pouvoir calorifique de certains polymères et des carburants communs**

L'ARTICLE	VALEURS CALORIFIQUES (MJ Kg <sup>-1</sup> )
Polyéthylène	43,3-46,5
Polypropylène	46,50
Polystyrène	41,90
Kérosène	46,50
Gazole	45,20
Pétrole lourd	42,50
Mélange de déchets plastiques ménagers	31,8

La valorisation énergétique implique l'incinération (combustion totale) des déchets pour la production d'énergie sous forme de chaleur, vapeur et d'électricité [19]. En général, l'incinération des déchets plastiques permet une réduction de volume de 90 à 99% dans les décharges [18].

Les déchets sont tout d'abord déchiquetés, puis acheminés dans une zone de combustion de manière à assurer une alimentation continue et uniforme du foyer. On peut à tout moment régler la quantité d'air nécessaire pour assurer la combustion optimale des déchets solides et pour réaliser une postcombustion efficace au sein des effluents gazeux.



La combustion donne naissance d'une part à des gaz chauds dont on va chercher à récupérer l'énergie et d'autre part à des résidus de combustion qu'il faudra traiter pour les éliminer. On récupère de l'électricité et de la vapeur basse pression pour le chauffage [7].

### I.2.2.2. Le recyclage chimique

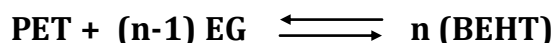
Le recyclage chimique se réfère à la décomposition de la structure macromoléculaire en matière première (monomères d'origine, oligomères ou combustibles), réutilisables dans les raffineries, la pétrochimie et la chimie [16]. On distingue différentes approches :

#### ➤ La dépolymérisation

Les polymères sont divisés en deux groupes : les polymères de polycondensation et les polymères de polyaddition. Les premiers incluent les polyesters tels que le PET, les polyamides, qui peuvent se dépolymériser en diamines, diacides et diols initiaux, généralement par des réactions d'alcoolyse, de glycolyse et d'hydrolyse qui donnent des rendements de conversion très élevés. Par contre, les polymères de polyaddition tels que les polyoléfines, qui généralement forment de 60 à 70% des déchets plastiques municipaux ne peuvent pas être facilement dépolymérisés en leurs monomères d'origine [20].

L'exemple de polymères dépolymérisables par hydrolyse est le PET et les polyuréthanes (PU), les polyols produits par cette hydrolyse peuvent être utilisés comme des hydrocarbures effectifs et les produits intermédiaires peuvent être utilisés pour produire des polymères vierges [1].

La glycolyse peut être décrite comme un processus de dépolymérisation moléculaire par trans-estérification entre les groupes ester du PET et d'un diol, l'éthylène glycol (EG) en général en excès, pour obtenir le monomère bis (2 - hydroxy éthyl téréphtalat) (BHET), selon le schéma réactionnel [21].



Dans ce processus, des liaisons ester sont brisés et remplacés par des terminaux hydroxyles. Le principal avantage de cette stratégie est qu'elle peut être facilement intégrée dans une usine conventionnelle de production de PET et le BHET récupéré peut être mélangé avec du BHET frais.

En outre, les monomères (et oligomères) ainsi obtenus peuvent être utilisés pour la synthèse d'autres polymères avec plus de valeurs économiques, tels que les polyesters insaturés, mousses de polyuréthane, mousses de polyisocyanate, co-polyesters et des résines thermodurcissables à basse température [21].

### ➤ La pyrolyse

C'est une décomposition des macromolécules en atmosphère inerte par chauffage [20]. Les déchets plastiques sont convertis en un gaz, qui convient à une utilisation soit pour les moteurs à gaz, avec une génération d'électricité, soit dans les chaudières sans avoir besoin de traiter le flux gazeux. Les gaz obtenus ont un pouvoir calorifique de 22-30 MJ/m<sup>3</sup> [18].

Dans le cas des polyoléfines, la dégradation thermique se déroule par un mécanisme de scission de chaînes qui génère un mélange hétérogène de n-paraffines,  $\alpha$ -oléfines et  $\alpha,\omega$ -diènes, sur une large gamme de poids moléculaire [22]. Les produits obtenus dépendent du type de plastique, de temps de séjour, de la température et du type de réacteur utilisé [23].

Dans le cas du PE (PEBD, PEHD), les principaux produits de la fraction C<sub>5</sub>-C<sub>32</sub> sont des hydrocarbures linéaires (n-paraffines,  $\alpha$ -oléfines) [22, 24]. La présence du catalyseur fait changer la distribution du nombre de carbone, et donne des hydrocarbures C<sub>5</sub>-C<sub>28</sub>. Les produits gazeux obtenus sont des alcanes et des alcènes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> à 20°C [24].

Le rendement des produits gazeux et liquides obtenus par pyrolyse catalytique à 450°C dans un réacteur à lit fixe des déchets de PEBD et de PEHD [25] est donné dans le tableau I.4.

**Tableau I.4 : Rendements des produits gazeux et liquides obtenus par pyrolyse du PEBD et de PEHD [25].**

	Gaz (%)	Liquides (%)	Résidus (%)
Déchets de PEBD	8,5	72,1	19,4
Déchets de PEHD	3,3	44,2	52,5

Les produits gazeux obtenus sont du monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), dihydrogène (H<sub>2</sub>), méthane (CH<sub>4</sub>), éthane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), propylène (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) avec des très faibles teneures, nC<sub>4</sub>, nC<sub>5</sub>, iC<sub>5</sub> et C<sub>6</sub> avec des teneures plus importantes.

Les produits liquides formés appartiennent à la fraction C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, dont la composition est donnée dans le tableau I.5.

**Tableau I.5 : Répartition des produits gazeux obtenus par pyrolyse du PEBD et de PEHD [25].**

	Alcanes (%)	Alcènes (%)	Iso-alcanes (%)	Iso-alcènes (%)	Naphtène (%)	Aromatiques (%)
<b>Déchets de PEBD</b>	11,0	39,9	16,9	10,1	4,6	5,7
<b>Déchets de PEHD</b>	0,7	10,7	21,4	27,1	11,8	25,8

### I.2.2.3. Le recyclage mécanique

Le recyclage mécanique est un processus de récupération des déchets plastiques pour une réutilisation dans la fabrication de nouveaux produits plastiques. Il a été développé dans le monde entier depuis 1970, et il ne peut être effectué que sur une seule matière plastique (exemples : PE, PS, PP) ; plus le déchet est complexe et contaminé, plus son recyclage mécanique est difficile.

Le recyclage mécanique des déchets plastiques implique un certain nombre de traitements et des étapes de préparation. Généralement la première étape consiste à réduire la taille de ces plastiques (pastilles, poudre ou flocons), ceci est généralement accompli par un broyage et un déchiquetage [20].

Tout d'abord, deux étapes principales sont à considérées, la collecte et le tri.

1. **La collecte** : La collecte constitue une contrainte majeure, ce qui impose une organisation efficace afin de diminuer le coût de transport.

Les déchets en phase post-consommation sont généralement mélangés et pollués lorsqu'on les récupère dans le flux des déchets municipaux. C'est pour cette raison que des efforts ont été faits pour encourager les consommateurs à séparer les types de déchets de matières plastiques, au moins ceux qui sont faciles à identifier. Il peut s'agir par exemple de bouteilles ou de sacs de supermarché [16]. Il existe plusieurs types de collecte :

- *La collecte globale* : C'est une collecte multi-matériaux où la phase organique des ordures ménagères est mélangée avec l'ensemble des autres déchets.
  - *La collecte sélective* : Elle a pour objectif de trier, au départ des ménages, un ou plusieurs types de matériaux afin de faciliter leur valorisation ou leur élimination ultérieure.
  - *La collecte spécifique* : Exemple : bouteilles PET transparentes.
2. **Le tri** : la récupération des matières plastiques dans les déchets municipaux mélangés, demande beaucoup de main-d'œuvre et il faudra se concentrer sur la mise au point de systèmes automatisés économiques. La capacité à séparer les matières plastiques pour un coût raisonnable est un facteur clef dans le développement éventuel d'une technologie de recyclage. Il s'agit de séparer la fraction plastique des autres fractions à savoir : les papiers, les textiles, les métaux et les verres et de séparer ensuite les différents types de matières plastiques [16].

Le schéma le plus général du recyclage mécanique a été décrit par **Aznar et al.** [26], et illustré dans la fig. I.4 ci-dessous, dont les étapes de tri sont les suivantes :

- **Découpage/ déchiquetage** : Les grandes parties du plastique sont découpées par des scies pour former des petits flocons pour un usage ultérieur.
- **Séparation des contaminants** : papier, poussière et tout autre type d'impuretés sont éliminés dans un cyclone.
- **Flottation** : Les différents types de flocons plastiques sont séparés selon leur densité dans une cuve de flottage.
- **Broyage** : Les flocons en plastique séparés, sont broyés ensemble. Cette étape est généralement prise comme première étape chez plusieurs recycleurs dans le monde.

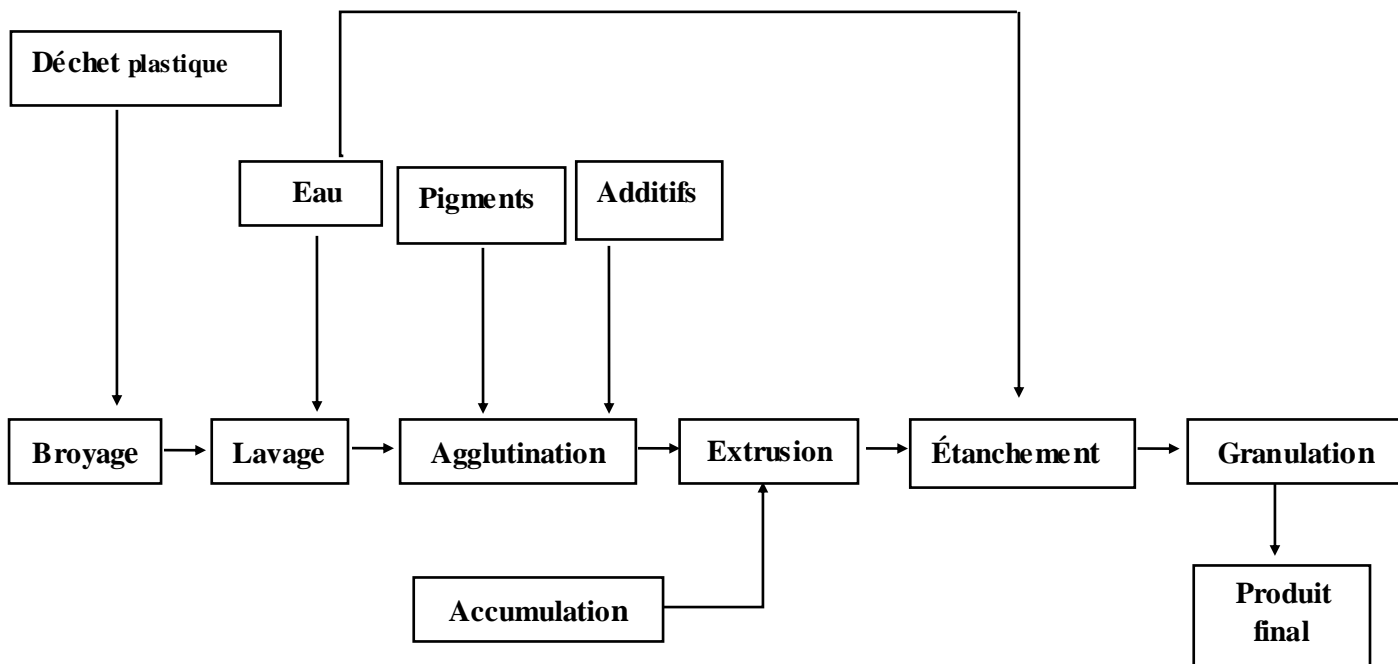


Fig. I.4 : Les étapes du recyclage mécanique décrit par Aznar et al. [26]

Les étapes qui suivent l'étape de tri sont [26] :

- **Lavage et séchage** : cette étape se réfère au stade de pré-lavage (début de la ligne de lavage). Le lavage réel des plastiques se fait après, si un traitement ultérieur est exigé. Les deux étapes de lavage se font avec de l'eau. Un lavage chimique où la soude caustique et des tensio-actifs sont employés.
- **Agglutination** : Le produit est assemblé soit pour être emmagasiné et vendu après ajout de pigment et d'additifs, ou bien envoyé pour d'autres processus.
- **Extrusion** : Le plastique est extrudé en brins ensuite coupés en granulés pour produire un plastique composé d'une seule matière polymère.

### I.3. NANOCOMPOSITES PLASTIQUE/ARGILE

L'utilisation des nanocharges a permis de mettre en évidence que l'effet du renforcement devient de plus en plus intéressant au fur et à mesure que la taille individuelle de la charge diminue. D'où, la naissance des matériaux nanocomposites à matrice polymère, et notamment l'utilisation des particules d'argile comme nanocharges. Contrairement aux charges conventionnelles, il suffit de 2% à 6% en poids de ce type de charges pour améliorer les propriétés barrières de la matrice, sa résistance thermique, son aptitude à la coloration, sa stabilité dimensionnelle et dans une certaine mesure, ses propriétés mécaniques, sans pour autant changer de beaucoup sa transparence et sa densité.

Ces caractéristiques attrayantes ouvrent de vastes perspectives d'application pour les nanocomposites polymères dans des secteurs comme l'emballage alimentaire, l'industrie de l'automobile, l'aérospatiale, et autres.

Cependant, les propriétés attrayantes de ces matériaux nanocomposites sont étroitement liées à l'état de dispersion à l'échelle nanométrique des feuillets d'argile au sein de la matrice polymère et également aux interactions interfaciales entre les feuillets d'argile et la matrice [27].

#### I.3.1. La modification des argiles

Puisque, dans leur état naturel, les phyllosilicates sont seulement miscibles avec les polymères hydrophiles, tels que le poly (oxyde d'éthylène) et le poly (alcool vinylique), afin de les rendre miscibles avec d'autres polymères (les rendre **organophile**) tels que les polyoléfines, il est nécessaire de les modifier [28].

Ainsi la modification des propriétés surfaciques des argiles est une première étape indispensable pour la fabrication des nanocomposites polymère/argile.

Elle nécessite de remplacer les cations compensateurs par des molécules organiques qui vont compenser la charge perçue à la surface [29] (fig. I.5).

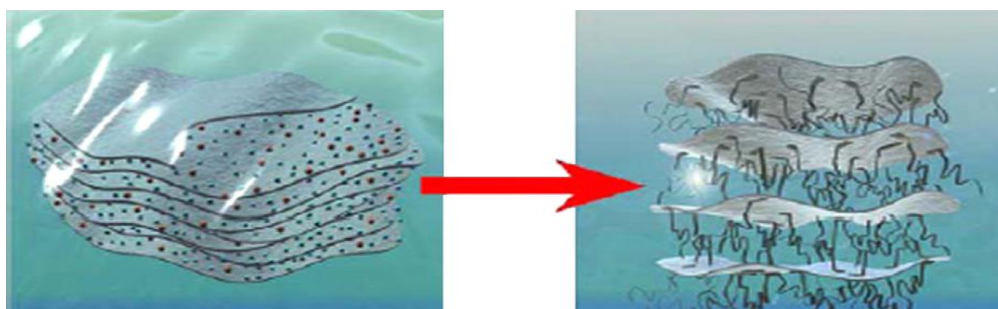


Fig. I.5 : Image schématique d'une réaction d'échange cationique

Cette modification peut être réalisée par plusieurs méthodes, comme par exemple l'échange cationique, le greffage d'organosilanes, ou l'utilisation de polymères polaires ou copolymères à blocs. Toutefois, la méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange cationique [29].

### I.3.1.1. L'échange cationique

Les réactions d'échange ionique peuvent être réalisées avec les agents tensio-actifs cationiques comprenant les cations primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires d'alkyl ammonium ou d'alkyl phosphonium [30].

Pour une utilisation pratique ou industrielle, les ions alkyl ammonium quaternaires sont préférés aux alkyl ammonium primaires à cause d'absence d'hydrolyse (équilibre alkyl amine / alkyl ammonium), et la désorption de l'alkyl ammonium libre est fortement réduite [31]. Des exemples d'alkyl ammonium et d'alkyl phosphonium sont donnés dans les tableaux I.6 et I.7 [31].

**Tableau I.6 : Exemples d'alkyl ammonium utilisés.**

L'argile	Agent modifiant (alkylammonium)	d (nm)	Référence
<b>Montmorillonite</b>	- Bromure de benzyl triméthylammonium	1,45	<b>Kwolek et al [31]</b>
	- Bromure de benzyl butyl diméthylammonium	1,46	
	- Bromure de benzyl diméthyl dodécylammonium	1,79	
<b>Bentonite</b>	• 1-hexadécylamine	1,53	<b>Lee and Lee [32]</b>
	• 1-octadécylamine Cétyl	1,57	
	• Bromure de triméthylammonium	20,4	
	• Bromure d'octadécyl triéthylammonium	20,7	

Tableau I.7 : Exemples d'alkyl phosphonium utilisés [31].

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

La substitution est réalisée en milieux aqueux, car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkyl ammonium au sein des galeries interfoliaires. Les cations organiques, s'échangent avec les cations minéraux et tendent à occuper chaque site échangeable de la surface [29].

La présence des ions alkyl ammonium à la surface des feuillets confère à l'argile un caractère organophile. De plus, leur intercalation entre les plaquettes entraîne une augmentation de la distance interfoliaire [31] (fig. I.6).

La compatibilisation de la montmorillonite avec des alkyl ammonium dépend à la fois de sa capacité d'échange, de sa densité de charge, de la nature du cation compensateur, de celle de l'ion intercalé ainsi que des conditions de modifications. [33].

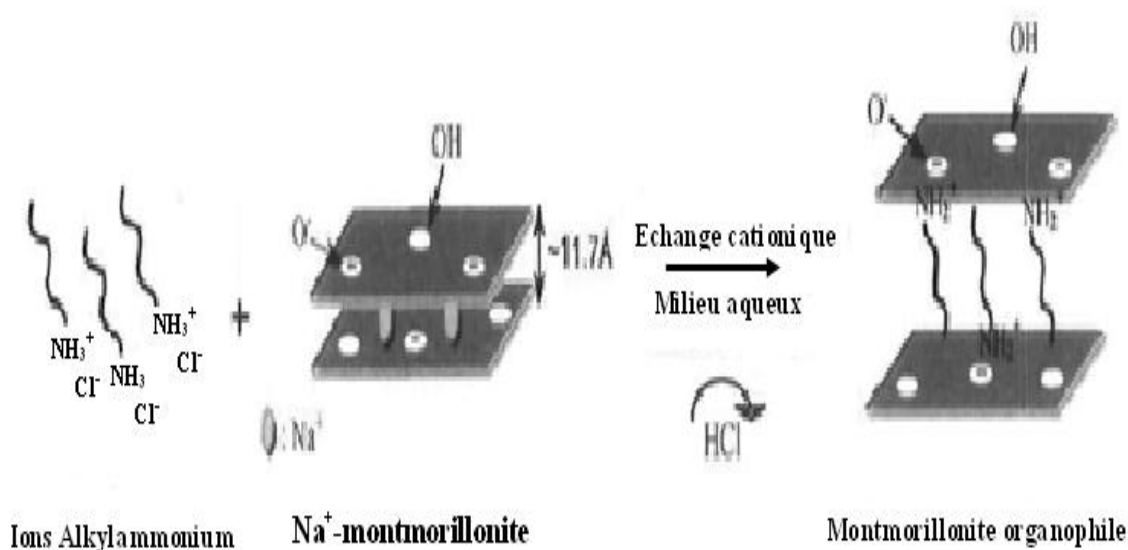


Fig. I.6 : Schéma représentatif du processus d'échange cationique entre les cations alcalins ( $\text{Na}^+$ ) et les ions alkyl ammonium.



### I.3.1.2. Greffage d'organosilanes

Le greffage d'organosilanes sur les feuillets d'argile est une autre voie pour modifier les propriétés de surface de l'argile. Plus spécifiquement, la nature et la structure chimique des organosilanes utilisés pour le greffage modulent le couplage entre les plaquettes et la matrice et améliorent l'état de dispersion [35]. L'intérêt de ce type de modification est d'utiliser des organosilanes fonctionnalisés avec des groupements réactifs, qui vont créer des liaisons covalentes avec la matrice. L'emploi d'organosilanes est mentionné par plusieurs auteurs, mais encore peu utilisé pour le cas spécifique des montmorillonites [34].

**F. Piscitelli et al. [36]**, ont étudié la silylation d'une montmorillonite sodique en utilisant trois organosilanes de longueurs de chaînes organiques différentes : le 3 aminopropyltriéthoxysilane (A1100), le N-(2-aminoéthyl) aminopropyltriméthoxysilane (A1120) et le 3-[2-(2-aminoéthylamino) éthylamino] propyl-triméthoxysilane (A1130) (voir la fig. I.8).

L'étude a révélé que le degré de silylation de la montmorillonite sodique et la distance inter-lamellaire ( $d$ ) augmentent avec la longueur des parties organiques d'aminosilane, de la concentration globale d'aminosilane et de la température.

### I.3.1.3. Autres méthodes

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

Il est également possible d'utiliser des copolymères à bloc qui possèdent un bloc compatible avec l'argile et un autre compatible avec la matrice (exemple : PS-co-POE). L'obtention d'une morphologie exfoliée dépend des masses molaires des blocs [30]. Cependant l'utilisation de cette méthode de compatibilisation de l'argile avec la matrice reste peu utilisée et relativement onéreuse [30].

### I.3.2. Préparation des nanocomposites polymère/argile organophile

Les stratégies d'élaboration nécessitent, dans la plupart des cas, de rendre organophiles les nanocharges et, même dans ces conditions, la mise en œuvre reste délicate pour espérer obtenir une dispersion satisfaisante, condition déterminante pour une maîtrise des propriétés d'usage du matériau final [37]. Trois voies principales d'élaboration peuvent être mises en avant : le mélange en solution, la polymérisation « *in situ* » et l'incorporation à l'état fondu.

#### I.3.2.1. Par voie fondue

Ce procédé peut être décrit succinctement de la façon suivante. Les charges sont introduites dans un mélangeur type malaxeur (Haake, Brabender,...), ou dans une extrudeuse soit au début de la transformation avec les autres composants (matrice, agent compatibilisant,...) à l'état solide, soit au cours de la transformation lorsque ces composants sont fondus [35]. La séparation se fait grâce à la diffusion des chaînes macromoléculaires dans l'espace entre les feuillets. Cependant, cette méthode requiert des conditions particulières, notamment la compatibilité entre la matrice et l'argile [29].

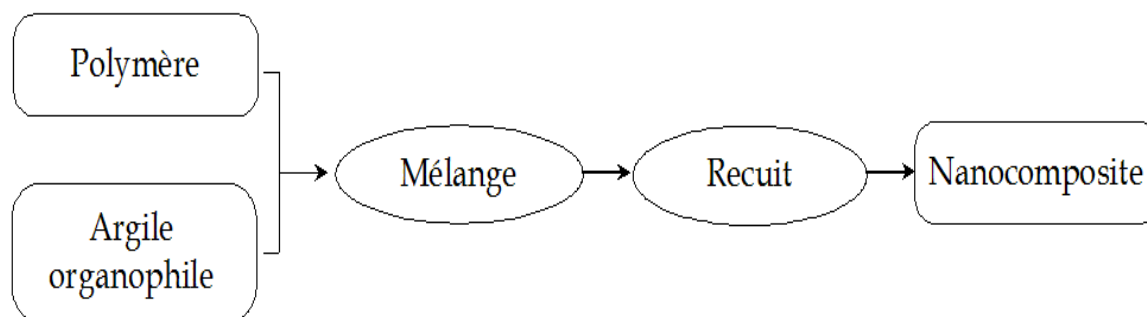


Fig. I.7 : Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu.

#### I.3.2.2. En solution

Cette technique est également appelée exfoliation/adsorption. Elle se divise en trois grandes étapes de synthèse (Fig. I.8). L'argile est tout d'abord gonflée dans un solvant, ensuite on introduit le polymère, et enfin le solvant est éliminé par évaporation. Le point le plus important est le choix du solvant, qui est à la fois capable de gonfler l'argile et de solubiliser le polymère.

La nécessité de l'utilisation de solvant est le principal inconvénient de cette technique. Cependant, elle est particulièrement adaptée aux polymères hydrosolubles, qui permettent d'employer l'eau comme solvant [29, 38].

Malheureusement, cette technique est inappropriée en milieu industriel, car l'emploi de grandes quantités de solvant est source de nombreux problèmes [35].

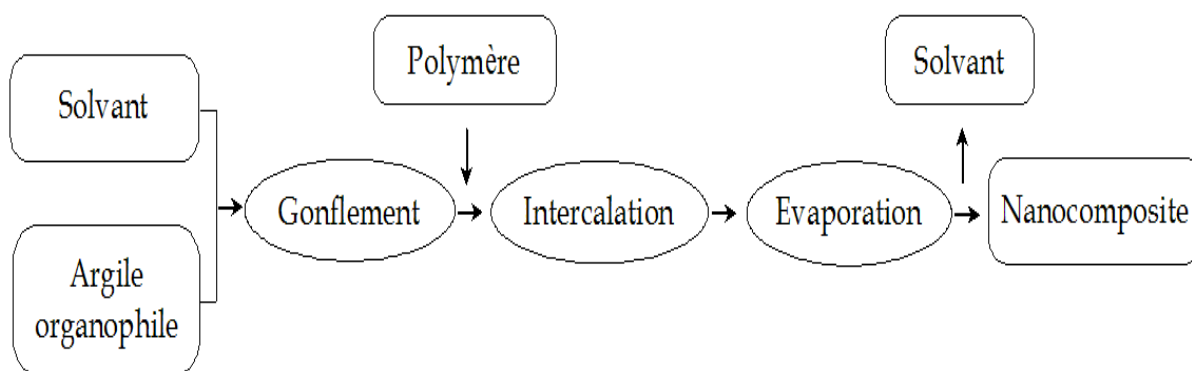


Fig. I.8 : Schéma représentant la technique de préparation de nanocomposites en solution.

### I.3.2.3. Polymérisation « *in-situ* »

Cette voie de synthèse ne nécessite pas d'employer un solvant. L'argile est ajoutée au monomère. Par diffusion, le monomère pénètre entre les feuillets. Lors de la polymérisation, les chaînes de polymère se forment alors entre les feuillets (fig. I.9). L'initiateur peut être ajouté au mélange ou avoir été préalablement introduit dans l'argile par échange cationique. Dans cette stratégie, pour améliorer l'affinité entre monomère et argile, cette dernière est souvent modifiée par échange cationique pour la rendre organophile, mais aussi pour faciliter la diffusion du monomère et des chaînes en croissance en augmentant la distance interfoliaire avec des molécules de taille importante. La réaction de polymérisation peut être accélérée en ajoutant au mélange des catalyseurs. Parfois, l'argile joue elle-même le rôle de catalyseur [29, 38].

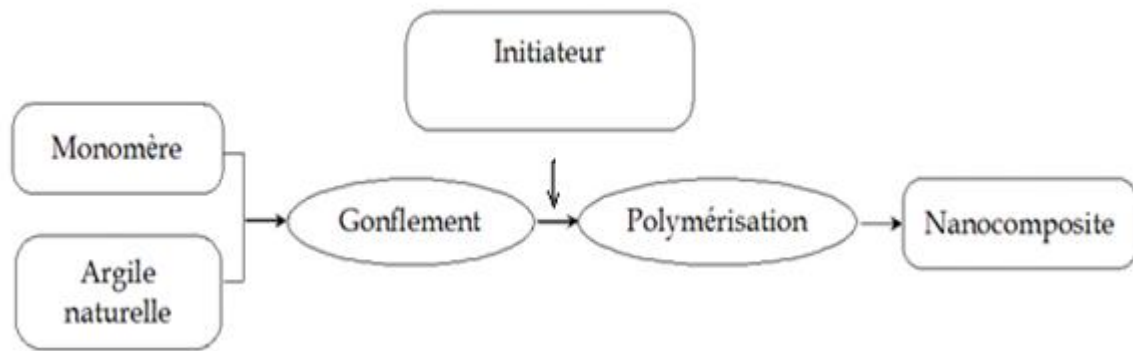


Fig. I.9 : Schéma représentant la technique de polymérisation « *in situ* ».

### I.3.3. Les morphologies générées

La nature du cation organique intercalé, la nature de la matrice polymère ainsi que la méthode de préparation sont des paramètres cruciaux dans l'état de dispersion de la montmorillonite au sein de la matrice polymère. De ce fait, lors de l'élaboration des systèmes polymère/argile, il est possible d'obtenir trois catégories de structures : Soit un composite conventionnel (microcomposite), soit une structure intercalée ou encore une structure exfoliée (fig. I.10) [30].

Ces deux dernières morphologies peuvent être générées lorsque les silicates lamellaires sont dispersés plus finement dans un polymère. **Alexandre et Dubois** [39] ont défini un système comme :

- **Intercalé** : la pénétration des chaînes de polymère dans l'espace entre les feuillets conduit à une augmentation de la distance interlamellaire, tout en maintenant leur organisation bien ordonnée [27, 30].
- **"Exfolié"** ou **"Délaminé"** lorsque la pénétration du polymère conduit à l'éclatement de la structure périodique des feuillets, ceux-ci sont complètement dispersés à l'échelle nanométrique au sein de la matrice polymère [27, 30].

Dans le cas d'un micro-composite, le polymère ne s'insère pas entre les feuillets, et les feuillets demeurent sous forme d'agrégats dispersés dans le polymère (appelé aussi tactoïdes) [30].

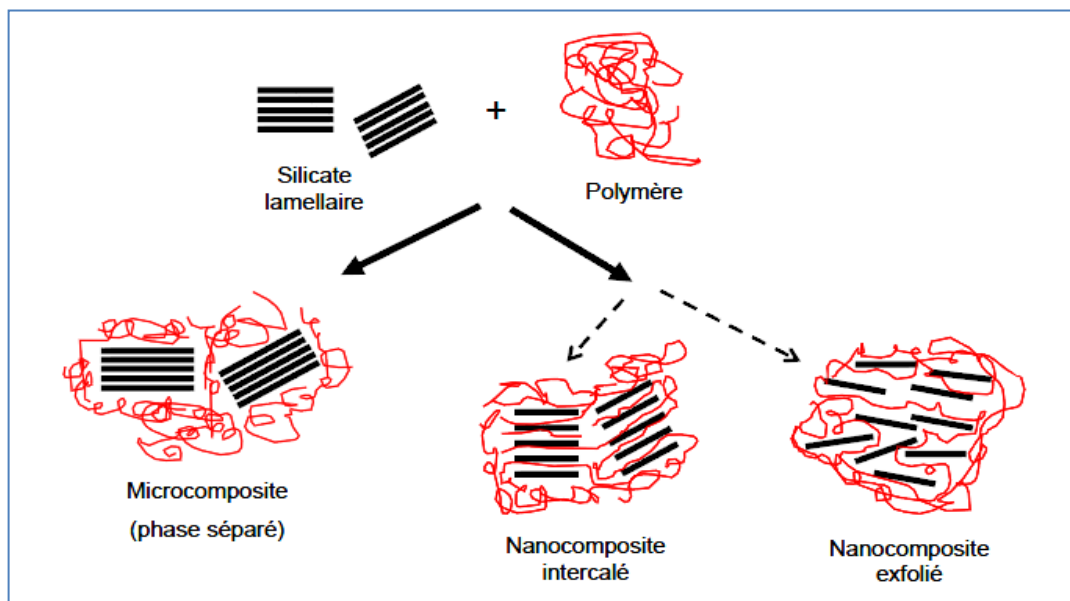


Fig. I.10 : Schématisation des différentes morphologies possibles pour les composites à renfort d'argile [29].

### I.3.4. Méthodes de caractérisation des nanocomposites

Diverses techniques permettent d'étudier la morphologie d'un nanocomposite. Les deux principales, et les plus largement utilisées, sont la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET). D'autres techniques permettent également de caractériser les nanocomposites : la résonance magnétique nucléaire à l'état solide (RMN) et la rhéologie.

#### I.3.4.1. La diffraction des rayons X

Une méthode permettant de vérifier que les macromolécules d'un polymère se sont bien intercalées entre les feuillets, la distance inter-feuillets de l'argile pure, puis cette même distance lorsque l'argile est incorporée au polymère, est déterminée en se basant sur la théorie de Bragg ( $2d_{001} \sin(\theta) = n\lambda$ ) [40].

La Fig. I.11 présente un exemple de diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de nanocomposites. Pour la morphologie intercalée, la distance interlamellaire augmente, entraînant un déplacement du pic de diffraction vers les angles plus petits. Dans le cas d'une morphologie intercalée désordonnée, les spectres de diffraction ne montrent pas un pic très net mais plutôt une bosse, car les plans de diffraction des feuillets proches ne sont plus parallèles.

La morphologie exfoliée se caractérise en général par la disparition du pic de diffraction. Cette technique permet de distinguer rapidement la morphologie intercalée et exfoliée des nanocomposites. Toutefois, en DRX, la disparition du pic n'est pas un argument suffisant pour affirmer l'obtention de morphologie exfoliée [28]. Cette disparition du pic peut être causée par une forte désorganisation de la charge au sein du polymère rendant impossible la détection d'un signal en diffraction des rayons X [40].

Par conséquent, la diffraction des rayons X employée seule peut donc conduire à une mauvaise interprétation de l'état d'exfoliation. Pour cette raison, de nombreux auteurs préconisent de croiser les résultats obtenus par diffraction des rayons X avec des observations en microscopie électronique à transmission [34].

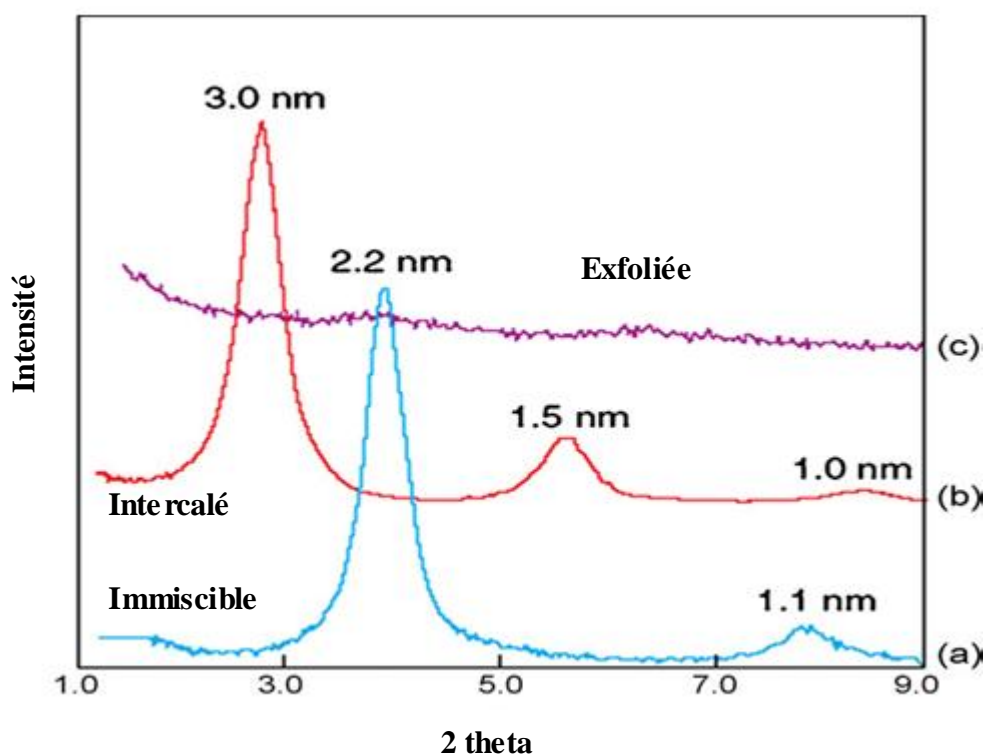


Fig. I.11 : Diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de nanocomposites [29].

#### I.3.4.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) permet d'obtenir une image par contraste de la dispersion des feuillets au sein de la matrice polymère. Cette technique permet par différents grossissements de connaître l'état de dispersion à différentes échelles microscopiques. La résolution maximale est de l'ordre de la dizaine de nanomètres [35].

Les principaux inconvénients de la MET résident dans la préparation des échantillons et dans la représentativité de l'observation, car la surface d'observation est très faible [29].

### I.3.4.3. La rhéologie

De nombreux travaux décrivent l'analyse rhéologique comme une technique potentiellement intéressante pour évaluer la microstructure et de la dispersion des nanocomposites [41-44]. Par exemple, **Incarinato [44]** montre que la dispersion de l'argile dans une matrice polymère, à l'état fondu, est fonction à la fois du cisaillement local et du cisaillement macroscopique résultant du transfert de contraintes du polymère mou sur les plaquettes de silicate. Il relie ainsi une augmentation de la viscosité complexe à faible gradient de cisaillement à une bonne dispersion des plaquettes dans la matrice.

L'analyse rhéologique prend en compte la microstructure globale du nanocomposite, c'est-à-dire que le comportement rhéologique du matériau est significatif à la fois de la dispersion globale de l'argile dans le matériau, et de la matrice en elle-même. De ce fait, lors de l'utilisation de cette technique, il faut impérativement découpler les phénomènes propres à la matrice (nature de la matrice, mélange de polymère, ...etc.), des effets induits par les interactions des charges avec la matrice pour pouvoir interpréter la morphologie du nanocomposite [35].

### I.3.4.4. RMN à l'état solide

La RMN du proton à l'état solide permet d'obtenir une information quantitative de la dispersion de l'argile, contrairement au MET qui ne donne qu'une information qualitative. La RMN permet d'obtenir des informations quantitatives concernant le degré de dispersion des feuillets de silicate au sein de la matrice polymère. Cette méthode est basée sur la mesure du temps de relaxation longitudinale du proton,  $T_1^H$  [40].

**VanderHart [45-47]** a montré que les relaxations longitudinales étaient fonction de la densité de particules et des distances inter-particules. Ainsi, il a pu constater une diminution de la relaxation longitudinale,  $T_1^H$ , et plus particulièrement de sa contribution paramagnétique,  $T_{1\text{ para}}^H$ , lorsque la densité de particules augmente.

Malgré la bonne corrélation entre la baisse de l'intensité des relaxations longitudinales et la densité d'amas mesurée sur les clichés de MET, **VanderHart [45-47]** émet quelques limites à l'utilisation de la RMN pour la caractérisation de nanocomposites lamellaires, notamment lorsque le nanocomposite présente une forte hétérogénéité de dispersion de l'argile dans la matrice, où des problèmes inhérents aux hypothèses de départ (concentration en argile constante) font que la RMN n'est plus adaptée [35].



# **CHAPITRE II**

## **Rappels bibliographiques**

Dans ce deuxième chapitre, nous allons présenter une bibliographie générale concernant le recyclage du polyéthylène et les différentes applications de ce matériau recyclé.

Nous terminerons le chapitre par décrire une bibliographie traitant les propriétés mécaniques, thermiques et barrières des nanocomposites polymères/argile.

## II.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LE RECYCLAGE DU PE

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour étudier les possibilités de recyclage des déchets du polyéthylène. Que ce soit par une valorisation matière (recyclage mécanique) ou bien par un recyclage chimique pour récupérer la matière première, par plusieurs procédés tels que le craquage thermique [22], le craquage thermocatalytique [24, 48-49], la pyrolyse à lit fluidisé [50-52] ...etc.

### II.1.1. Le recyclage mécanique du polyéthylène

Parmi les méthodes d'étude de recyclage mécanique du PE, on peut citer l'ajout du matériau vierge au PE recyclé [53], ou bien provoquer un vieillissement accéléré du PE vierge soit par photo ou thermo-oxydation, puis le réintroduire dans une extrudeuse [54], ou encore à dissoudre/ reprécipiter les déchets de PE [25]. Ces polymères recyclés ont été caractérisés par plusieurs méthodes (IRTF, mesure de l'indice de fluidité (IF), détermination des propriétés mécaniques).

#### a) Effet du recyclage sur les propriétés mécaniques :

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

- **La résistance à la traction :** C. Meran et al. [53] ont étudié le recyclage du PEBD et du PEHD. Chaque polymère a été mélangé avec des proportions croissantes du PE équivalent recyclé. Les résultats des essais de traction des différents échantillons sont représentés dans la fig. II.1. Les résultats montrent que pour les deux types de matériaux (PEHD et le PEBD), la résistance à la traction décroît linéairement avec l'augmentation de la proportion du matériau recyclé dans la matière vierge.

Dans le cas du déchet de PEBD, la résistance à la traction a diminué de 36%, et dans le cas du déchet de PEHD, la résistance à la traction a diminué de 40%, comparativement aux matériaux vierges.

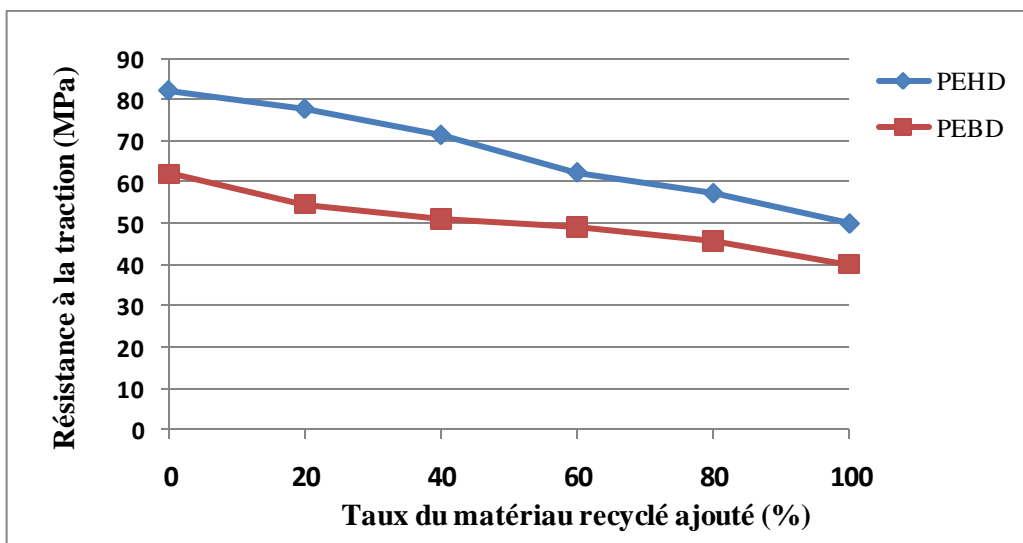


Fig. II.1 : La résistance à la traction du PEBD et du PEHD en fonction du taux de matériau recyclé [53].

D'autre part, A. Choudhury et al. [2], dans leur étude concernant le recyclage mécanique des déchets de PE des sachets de lait (50% PEBD, 50% PEBDL), ces déchets ont été ré-extrudés cinq fois à des hautes températures, ont trouvé que la résistance à la traction des films ré-extrudés diminuait progressivement avec le nombre de cycles d'extrusion (voir fig. II.2).

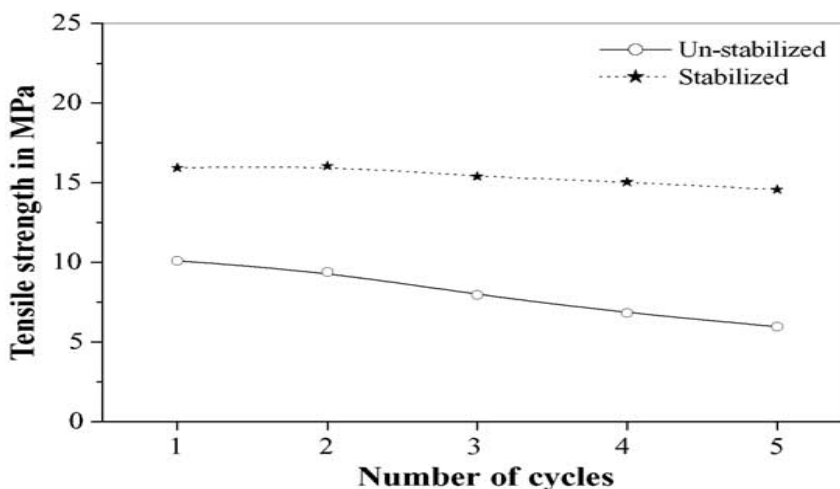


Fig. II.2 : Effet des extrusions multiples sur la résistance à la traction des déchets de PE recyclés stabilisés et non-stabilisés [2]

- **Allongement à la rupture** : **C. Meran et al. [53]**, ont trouvé dans leur étude que l'allongement à la rupture des échantillons traités décroît linéairement avec l'augmentation de la proportion du matériau recyclé dans la matière vierge (fig. II.3). Dans le cas du PEBD totalement recyclé, l'allongement à la rupture a diminué de 28%, et dans le cas du PEHD totalement recyclé il a diminué de 23%, comparativement aux matériaux vierges. Par contre, dans le cas de l'étude menée par **D.S. Achilias et al. [25]**, les valeurs des allongements à la rupture des échantillons en PEBD et PEHD avant et après leur recyclage sont les mêmes.

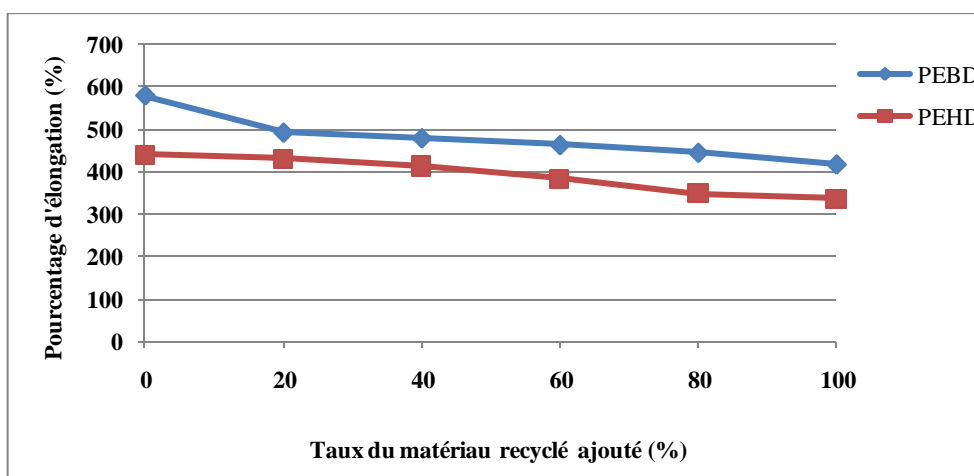
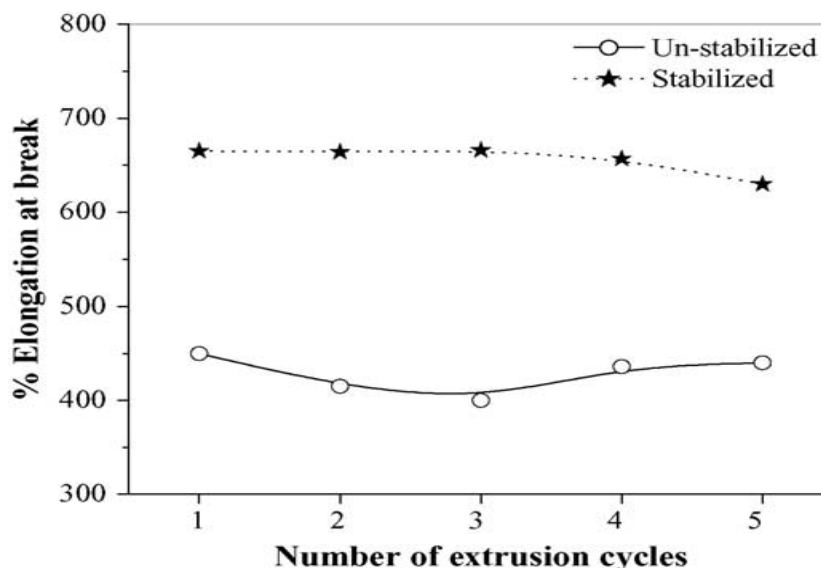


Fig. II.3 : L'allongement à la rupture du PEBD et PEHD en fonction du taux de matériau recyclé [53].

Par contre, **A. Choudhury et al. [2]**, ont trouvé que l'allongement à la rupture des déchets de pochettes de lait après cinq cycles d'extrusion, diminuait jusqu'au troisième cycle d'extrusion puis augmentait (fig. II.4). La diminution de l'allongement à la rupture au premier stade (du 1<sup>er</sup> aux 3<sup>èmes</sup> cycles) est attribuée aux réactions de réticulation, alors que l'augmentation observée (du 4<sup>ème</sup> aux 5<sup>èmes</sup> cycles) peut être due aux réactions de scission de chaîne, développant ainsi un volume libre entre les chaînes qui leur permet de se mouvoir librement.



**Fig. II.4 : Effet des extrusions multiples sur l'allongement à la rupture des pochettes de lait recyclées stabilisées et non-stabilisées [2]**

**b) Effet sur l'indice des carbonyles :**

La mesure de l'indice des carbonyles est effectuée à partir des spectres IRTF des échantillons analysés, en calculant le rapport entre les aires d'absorbances des groupements C=O à  $1700\text{ cm}^{-1}$  et le groupement CH<sub>2</sub> à  $1368\text{ cm}^{-1}$ , étant donné que ce dernier groupement est invariant.

Dans le cas du PE, **S.A Cruz et M. Zanin [55]** ont évalué et identifié les processus de dégradation résultant du retraitement des déchets du PEHD dans un rhéomètre afin de vérifier leur réutilisation. L'indice des carbonyles du PEHD retraité a augmenté par rapport à celui des échantillons récupérés (avant retraitement), indiquant ainsi la formation des groupements carbonyles (aldéhydes, acides,  $\gamma$ -lactones).

**A. Choudhury et al. [2]**, ont trouvé que les groupements carbonyles formés lors de dégradation thermo-oxydative des pochettes de lait sont observés dans le spectre IRTF dans la région  $1800\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes d'absorption observées sont à  $1748$ ,  $1727$ ,  $1714$  et  $1682\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations des groupements esters (-COOR), aldéhydes (-CHO), cétones ( $>\text{C}=\text{O}$ ) et les cétones  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturés, respectivement.

**c) Effet sur l'indice de fluidité (IF)**

Les mesures de l'indice de fluidité du PEHD récupéré, retraité et stabilisé étudiés par **S. A. Cruz et M. Zanin [55]** indiquent qu'il ya eu une diminution de l'indice de fluidité du matériau retraité par rapport au matériau récupéré, indiquant ainsi une augmentation de la viscosité et de la masse molaire du polymère, ceci montre aussi la dégradation qui peut avoir lieu dans le matériau après retraitement.

La mesure de l'indice de fluidité des pochettes de lait post-utilisées après cinq cycles de ré-extrusion étudié par **A. Choudhury et al. [2]**. Initialement, ils ont remarqué une diminution de l'indice de fluidité en augmentant le nombre de cycles d'extrusion jusqu'au 3<sup>ème</sup> cycle, suivi d'une augmentation progressive jusqu'au 5<sup>ème</sup> cycle. La première diminution de l'IF est attribuée à la prédominance des réactions de réticulation.

**S. Luzuriaga et al. [53]** ont aussi étudié la dégradation du PEBD et du PEHD exposés à une photo et thermo oxydation accélérées puis réintroduits dans un brabender. Les deux polymères ont été placés dans un four à 100°C pendant des périodes de temps variables, ou irradiés par des radiations UV d'une longueur d'onde  $\lambda=340$  nm, ensuite retraités dans un brabender à 190°C avec une vitesse de rotation de 60tr/mn pendant 10 mn. Les résultats de la mesure de l'indice de fluidité indiquent :

- **Les films photo-oxydés** : les valeurs des indices de fluidité des deux polymères (PEBD, PEHD) après leur exposition pendant 6 jours aux radiations UV, ont diminué. D'autre part, pendant le retraitement (extrusion) du PEHD et du PEBD déjà photo-dégradés, la décomposition des hydro-péroxydes et la scission des chaînes apparaissent, ce qui se manifeste par l'augmentation des indices de fluidité.
- **Les films thermo-oxydés** : la mesure de l'indice de fluidité du PEBD thermo-oxydé après sept jours d'exposition à 100°C était impossible à cause de la dégradation du matériau. Dans le cas du PEHD, son indice de fluidité a augmenté de 2,8 jusqu'à 2,9 g/10mn, indiquant ainsi des scissions de chaînes.

L'étude a révélé que le PEBD est plus susceptible à la thermo-oxydation tandis que le PEHD est plus affecté par les radiations UV, où les réactions de scission et de réticulation sont en compétition tant en thermo et qu'en photo-dégradation. Dans le cas du PEBD, la scission régissait sur les ramifications au cours de la thermo-oxydation, alors que la photo-oxydation de l'échantillon même conduit principalement à une réticulation.

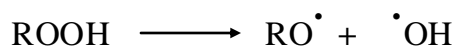
**d) Effet d'ajout de stabilisant au PE recyclé :**

Le recyclage mécanique du PE nécessite généralement de le réintroduire dans une extrudeuse et donc, il va être exposé à l'oxygène, à des hautes températures et aux efforts de cisaillement.

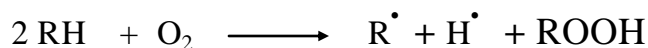
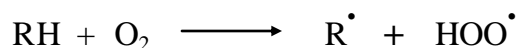
Ce qui peut engendrer une dégradation thermo-oxydative ou thermomécanique du matériau, et ainsi un changement de sa structure et de ses propriétés physiques et mécaniques. Généralement cette dégradation se manifeste par :

- Diminution de l'indice de fluidité, ce qui indique une réticulation du matériau polymère.  
Cette réticulation va provoquer une diminution des propriétés mécaniques (diminution des valeurs de l'allongement à la rupture et la résistance à la traction).
- Augmentation de l'indice de fluidité et de l'indice des carbonyles, ce qui indique une scission des chaînes au sein du matériau polymère. Ces réactions de scission de chaînes vont provoquer une augmentation des valeurs de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction.

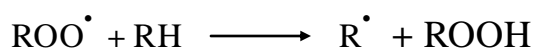
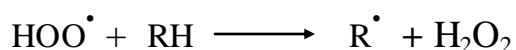
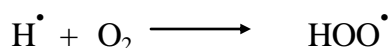
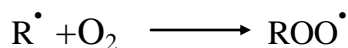
L'oxydation des polymères, précisément les polyoléfines en présence d'oxygène est une réaction auto-catalytique par un mécanisme de radicaux libres. Les produits primaires sont des hydroperoxydes qui se décomposent en radicaux libres et qui initient une réaction en chaîne. La décomposition des hydroperoxydes est favorisée par la chaleur, la lumière et la présence des impuretés métalliques [56].



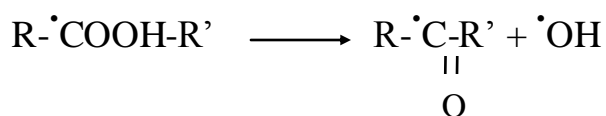
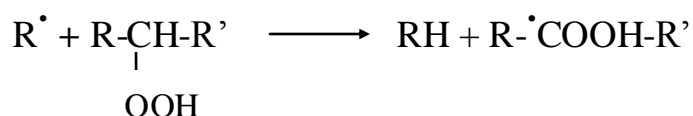
L'oxygène peut réagir avec le polymère (RH), en absence des hydroperoxydes et en résulte des radicaux libres selon le schéma suivant :



Les réactions suivantes peuvent prendre place :

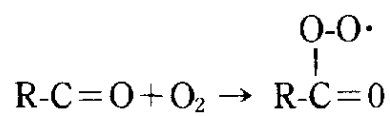
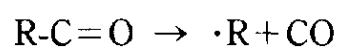
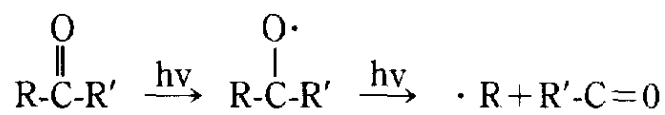


Les hydroperoxydes en décomposition forment des alkoxy qui extraient un hydrogène pour produire des alcools ou des cétones.

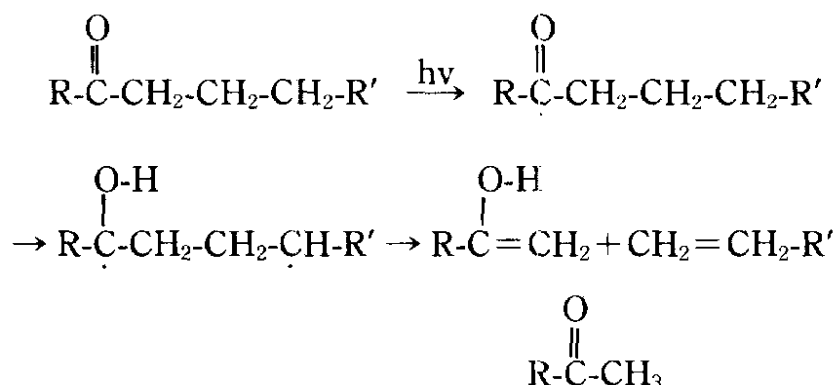


La réaction d'oxydation en chaîne est une dégradation responsable de la détérioration des propriétés des polymères durant son usage. La scission de chaînes peut se poursuivre dans le cas des polymères contenant des groupements cétoniques, par deux types de réactions : Norrish I et II.

**Norrish I**





**Norrish II**

Pour remédier à ces problèmes de dégradation, les auteurs proposent d'ajouter un stabilisant au matériau recyclé. **A. Choudhury et al. [2]**, ont ajouté un antioxydant qui est Irganox B 225 (0,4% en masse), aux déchets de sachets de lait recyclés. Ils ont remarqué une augmentation progressive de l'indice de fluidité, du premier au cinquième cycle d'extrusion. Ceci indique une diminution de la masse molaire du polymère, et donc une scission de chaînes seulement en présence de l'antioxydant. Cet antioxydant empêche la réticulation en se couplant aux radicaux du polymère fragmenté. Par contre, l'ajout de ce stabilisant améliore nettement les propriétés mécaniques des déchets de pochettes de lait après leur multiple ré-extrusion.

**II.2. LES APPLICATIONS DU POLYETHYLENE RECYCLÉ**

L'utilisation des polymères recyclés est en croissance continue ; le recyclage des matériaux post-consommés est devenu une issue très importante pour des raisons économiques et environnementales. Cependant, contrairement, aux métaux et au verre, qui peuvent être recyclés en produits ayant des propriétés essentiellement proches à celles des matériaux primaires, les polymères une fois retraités perdent certaines de leurs propriétés physiques et mécaniques [57].

Le PEBD représente un pourcentage massique très important des polyoléfines dans les déchets. Mais ce polymère seul n'est pas vraiment intéressant pour des applications particulières du fait qu'il exhibe des propriétés mécaniques moyennes, qui sont de plus influencées par le vieillissement du produit [57].

De nouvelles solutions pour ce type de déchets en PEBD peuvent être développées si leurs propriétés mécaniques peuvent être améliorées en les additionnant à d'autres matériaux. Ainsi, plusieurs travaux ont été effectués afin d'étudier l'applicabilité de ce matériau (PEBD recyclé) dans de nouveaux produits, soit comme additif aux bitumes et aux lubrifiants [57-60], soit dans des composites, en le renforçant avec la fibre de coco [3] ou la fibre de jute [4]. Soit encore, en l'incorporant à du PEBD vierge afin de minimiser les coûts [61, 62] (dans les serres agricoles, emballage alimentaire).

### II.2.1. Dans les serres agricoles

**Al-Robaidi A. [61]** a étudié la réutilisation du PEBD recyclé en le combinant avec l'EPDM dans la production des films pour des serres agricoles. Il a pu produire des films tri-couches (40-100-60  $\mu\text{m}$ ) ; la couche externe (40 $\mu\text{m}$ ) à laquelle est incorporé 5% d'un stabilisant UV pour qu'elle puisse résister aux radiations UV, étant donné qu'elle est la plus exposée. La couche du milieu, d'une épaisseur de 100 $\mu\text{m}$  contient jusqu'à 50% du PEBD recyclé, pour assurer l'épaisseur requise et pour minimiser les coûts ; tandis que la couche interne (60 $\mu\text{m}$ ) ne contient plus de stabilisant UV, mais 250 ppm d'antioxydant.

Les résultats montrent que l'addition de l'EPDM retarde le processus de dégradation en empêchant la croissance des groupements carbonyles.

Les films modifiés avec 2,5% d'EPDM gardent approximativement 95% et 75% de leur extensibilité initiale après 9 mois d'exposition, quand 25% et 50% du matériau recyclé est incorporé respectivement.

Le recyclage des déchets de PE utilisé dans les serres agricoles pour la production de films plastiques multicouches destinés à la même application (serres agricoles), est étudié par **E.M. Abedl-Bary et al. [63]**. Ils ont produit des films bicouches co-extrudés, dont la couche externe est constituée d'un mélange de résines vierges stabilisées, et la couche interne est composée principalement des déchets de PE combinés à d'autres résines vierges et d'autres additifs.

Les films obtenus ont été sujets à un vieillissement UV accéléré et exposés pendant une année, dans deux endroits différents à des conditions climatiques naturelles.

Les résultats obtenus révèlent que les films bicouches optimisés, peuvent être utilisés comme serres agricoles.

### I.2.2. Dans les bitumes

La charge et le volume croissants de la circulation routière ont conduit à l'emploi de liants modifiés aux polymères pour améliorer les performances du bitume, à savoir le renforcement de la solidité, la durabilité et l'accroissement de la résistance à l'orniérage et aux criques de fatigue [58].

En général, les agents modifiants actuellement utilisés sont des polymères vierges, toutefois il est possible de remplacer ces polymères vierges par des déchets plastiques, et comme l'utilisation des matériaux recyclés comme produits finis reste limitée, étant donné que leurs propriétés mécaniques diminuent après recyclage, leur utilisation, par contre, comme agents modifiants dans les bitumes s'avère plus intéressante car les mélanges obtenus présentent des propriétés similaires à celles obtenues avec des polymères vierges [59].

Une gamme variée de polymères recyclés a été mise à l'essai par **M. Murphy et al.** [58], comprenant des polyéthylènes, des polypropylènes, des polyuréthanes, des polyéthers, du caoutchouc pilé et du caoutchouc de pneus poids lourds. Bien que certains problèmes de stabilité bitumineuse se soient manifestés, certaines expériences se sont avérées fructueuses. Le mélange à 3% par masse de polyéthylène basse densité substitué à un mélange à 1% par masse de styrène-butadiène-styrène s'est avéré avoir des propriétés similaires à celles du Polyflex 75, en dépit d'une rigidité inférieure. Ils ont obtenu une viscosité similaire à celle d'un bitume de pénétration qualité 100 en mélangeant un acétate de vinyle à l'éthylène avec un polyéthylène basse densité, tout en maintenant un point de ramollissement supérieur.

Une étude faite par **C. Fuentes-Audén et al.** [60], a révélé que l'ajout du PEBD recyclé aux bitumes se traduit par une modification remarquable de sa réponse rhéologique. Cette modification conduit à une augmentation du module de la viscosité, ainsi que d'une diminution apparente dans la susceptibilité thermique. En outre, la température de transition vitreuse est réduite et, par conséquent, la région vitreuse est déplacée vers des températures plus basses. En conséquence, la modification des bitumes avec le PEBD recyclé améliore leurs caractéristiques mécaniques, d'où une plus grande résistance à la déformation permanente ou d'orniérage, et aussi à la fatigue thermique et à la fissuration, doivent être attendues.

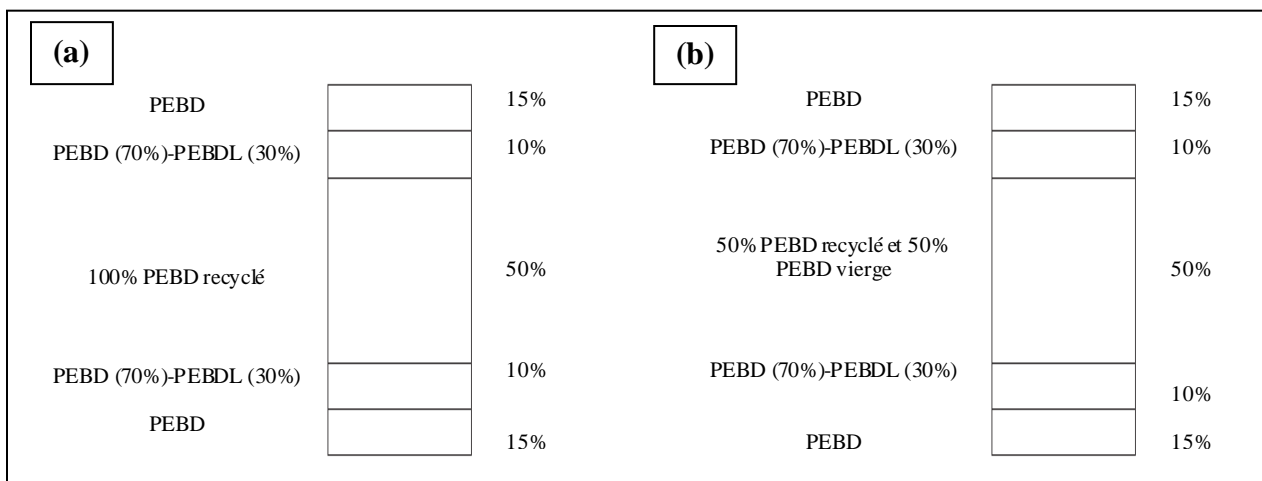
### II.2.3. Dans les lubrifiants

Dans le cadre de développement de nouvelles applications des matériaux polymères recyclés, **J.E. Martin-Alfonso et al. [57]**, ont étudié la possibilité d'utiliser du PEBD recyclé comme additif pour améliorer les propriétés rhéologiques des graisses lubrifiantes lithium 12-hydroxy-stéarate. Des formulations de graisses ont été préparées par incorporation de 0%, 1,25%, 2,50%, 3,65% et 5,00% de PEBD recyclé. D'après les résultats obtenus, il peut être déduit que le PEBD recyclé peut être potentiellement utilisé comme modifiant rhéologique efficace des lubrifiants, étant donné que ce matériau recyclé agit comme un remplisseur dans la matrice savonneuse en augmentant l'interaction des particules mais aussi en déformant le réseau entravé.

### II.2.4. Dans l'emballage alimentaire

L'objectif visé par **S. Chytiri et al. [62, 64]**, était d'étudier l'effet des radiations gamma sur des films multicouches en PEBD destinés à l'emballage alimentaire contenant une couche intermédiaire en PEBD recyclé. Sachant qu'en pratique, les aliments sont pré-emballés puis irradiés pour éviter une re-contamination microbienne, d'où l'intérêt des radiations-gamma sur les matériaux d'emballage. Il est donc intéressant de voir l'effet de ces radiations sur l'emballage, notamment sur des films multicouches contenant une couche intermédiaire à base d'un polymère recyclé.

Dans leur premier travail, **S. Chytiri et al. [62]**, ont préparé des films multicouches dont la couche intermédiaire est en PEBD recyclé (de 25% à 50% en masse), et les autres couches sont constituées du PEBD et du PEBDL vierges (voir la fig. II.5). Les résultats montrent que les déchets de PEBD peuvent être utilisés dans des films multicouches comme couche à effet barrière intermédiaire avec une teneur en masse qui peut aller jusqu'à 50%, avec aucun effet antagonique sur les propriétés mécaniques, thermiques et barrière (au CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et les vapeurs d'eau), avec ou sans irradiation.



**Fig. II.5 : Structure des films à 5 couches co-extrudés ((a), avec 100% du PEBD recyclé, (b), avec 50% du PEBD recyclé) [62].**

Dans leur second travail, **S. Chytiri et al. [64]**, ont préparé des films multicouches dont la couche intermédiaire est en PEBD recyclé (de 50% à 100% en masse), et les autres couches sont constituées du PEBD vierge (deux couches inférieures internes en contact avec l'aliment) et du PA6 vierge (deux couches supérieures externes) (voir la fig. II.6). Le PEBD est connu pour son effet barrière à la vapeur d'eau, tandis que le PA6 a un effet barrière à l'oxygène.

Les résultats obtenus montrent la formation d'une large gamme de produits radiolyses tels que des hydrocarbures, des alcools, des composés carbonyles et des acides carboxyliques. Ces produits ont été détectés dans les aliments après leur contact avec les différents films préparés et radiolysés. Le type et la concentration de ces produits augmentait avec la dose des radiations. Alors qu'aucun nouveau composé n'est détecté par la présence de la couche intermédiaire de PEBD recyclé.

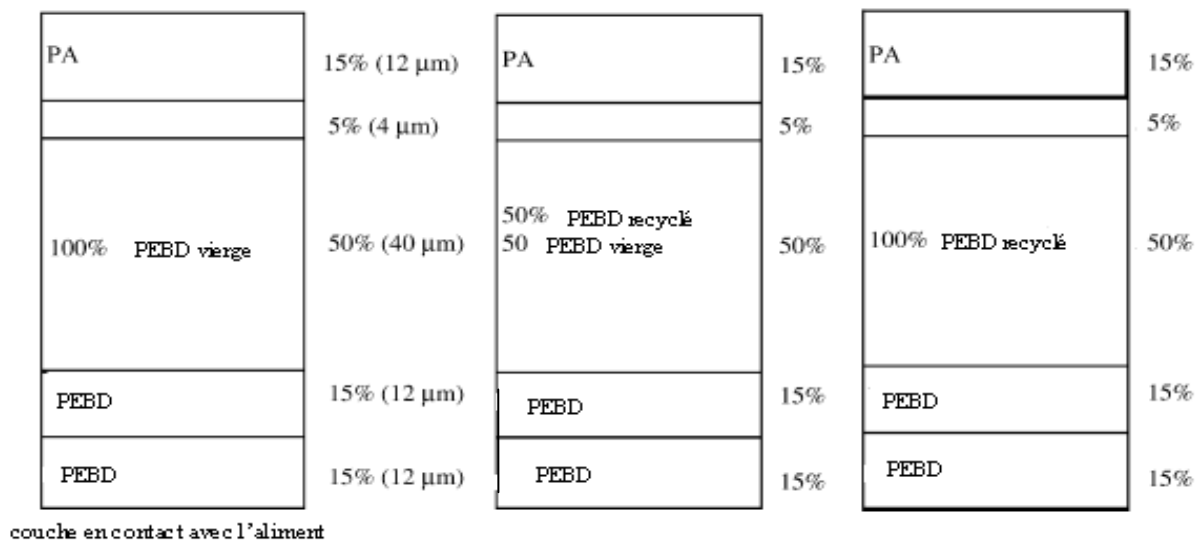


Fig. II.6 : Structure des films à 5 couches co-extrudés [64].

### II.2.5. Dans les composites

La viabilité du recyclage des sachets de lait post-consommés constitués de 50% de PEBD / 50% de PEBDL, et leur utilisation comme matrices polymères pour les composites renforcés de fibres de coco ont été étudiées par **A. Choudhury et al. [3]**. Les propriétés mécaniques, thermiques, morphologiques et d'absorption d'eau des composites polymères recyclés (déchet de sachet de lait) /fibres de coco avec différents teneurs en fibres traitées et non traitées ont été évaluées et comparées à celles des composites à matrice vierge PEBD-PEPDL/fibre de coco.

L'absorption d'eau des composites à trois températures différentes (25, 45 et 75 ° C) suivait la diffusion de Fick. Les propriétés mécaniques des composites s'est sensiblement détériorée après l'absorption d'eau. Les composites polymères recyclés /fibres de coco exhibaient des performances mécaniques et thermo-oxydatives (temps d'induction d'oxydation et de la température d'oxydation) inférieures, en comparaison avec celles observées pour les composites polymères vierges / fibres. Cependant, une petite quantité d'un agent de couplage (2% en poids) a significativement amélioré toutes les propriétés mécaniques, thermiques et de résistance à l'humidité des deux types de composites.

Un autre travail portant sur le recyclage thermo-mécanique des sachets post-consommés du lait (mélange PEBD-PEBDL) et leur utilisation comme matériaux composites renforcés par des fibres de jute pour des applications d'ingénierie a été effectué par **A. Choudhury et al. [4]**.

Les propriétés mécaniques, thermiques, morphologiques et dynamiques mécaniques des matériaux composites à base des déchets recyclés renforcés par de différents teneurs en fibres de jute, ont été évaluées et comparées à celles des composites à base de PEBD-PEBDL vierges/ fibres de jute. L'effet de vieillissement artificiel sur les propriétés mécaniques des différents composites formulés a été déterminé. Les matériaux composites à base de polymère recyclé ont montré des propriétés mécaniques inférieures ainsi qu'une mauvaise stabilité thermique par rapport aux composites à base de mélange des deux polymères (PEBD-PEBDL) vierges. Toutefois, les composites préparés à matrice constituée d'un mélange de 50% de polymère recyclé et de 50% d'un mélange de PEBD et de PEBDL vierges, montraient des propriétés nettement supérieure par rapport aux composites à base de polymère recyclé.

### **II.3. LES PROPRIETES DES NANOCOMPOSITES**

Depuis qu'une équipe de recherche du laboratoire Toyota, **Okada et al. [65]**, a montré l'intérêt d'incorporer la montmorillonite aux polymères de type polyamide afin d'améliorer leur propriétés il y a plus d'une vingtaine d'années, les nanocomposites polymère/argile connaissent un essor particulier. De nombreuses matrices, thermoplastiques et thermodurcissables ont été étudiées, à la fois par des laboratoires publics ou privés [35].

Dans la littérature, plusieurs propriétés des nanocomposites sont analysées : propriétés mécaniques (module élastique, déformation à rupture, résistance à l'impact, résistance au déchirement), propriétés barrières (perméation aux gaz et aux liquides), tenue en température (analyse mécanique dynamique, résistance au feu, dégradation, stabilité thermique), conductivité ionique,... [34].

#### **II.3.1. Propriétés mécaniques**

De nombreuses études sur le comportement mécanique des nanocomposites ont montré l'intérêt de l'incorporation des silicates lamellaires dans une matrice polymère. Deux paramètres classiquement contradictoires dans le domaine de renforcement des polymères, à savoir la rigidité d'une part et la tenue à la rupture d'autre part, montrent des gains de propriétés mécaniques par l'apport de nano-feuillets [33].

- **Le module de Young :** En général, l'addition d'argile organophile à des matrices polymères conduit à des améliorations significatives de module de Young, tel il est montré dans le tableau II.1 pour de différents matériaux [28]. Par exemple, **Gorrasi et al. [66]** ont rapporté une augmentation de 216 à 390 MPa pour un nanocomposite à matrice poly-caprolactame (PCL) contenant 10% en masse d'une montmorillonite traitée.

Cependant à l'exception de cette tendance générale rapportée (tableau II.1), dans le cas du nanocomposite polyester/ argile organophile, le module diminue avec l'augmentation du taux d'argile [28].



**Tableau II.1 : Module de Young et résistance à la traction de quelques nanocomposites à base d'argile**

Nanocomposite	Taux d'argile (% en masse)	Module de Young (GPa)	Résistance à la traction (MPa)	Référence
<b>PA6/MMT (Polymérisation in situ)</b>	0	1,11	68,6	<b>[66]</b>
	4,7	1,87	97,2	
	5,3	2,04	97,3	
<b>PA6(LMW)/MMT (Voie fondue)</b>	0	2.82	69,2	<b>[67]</b>
	3,2	3,65	78,9	
	6,4	4,92	83,6	
<b>PP (7.2% PP-g-MA)/Argile traitée</b>	0	0,714		<b>[68]</b>
	7,2	0,838	/	
<b>EVA/Cloisite Na<sup>+</sup></b>	0	0,0122	28,4	<b>[69]</b>
	3	0,0135	25,9	
<b>PEHD/Montmorillonite modifiée</b>	0	0,7	30,4	<b>[70]</b>
	5% MMT non modifiée	0,8	24	
	5% MMT/ DOD	0,8	27,9	
	5% MMT/ PRAEP	0,9	24,6	
	5% MMT/ GEN	0,9	21,4	
	5% MMT/ BRO	1,1	29,2	
<b>PEHD greffé avec le Vinyle triéthoxysilane /bentonite modifiée</b>	0	0,3532	24,4	<b>[71]</b>
	2	0,4667	25,3	
	4	0,3677	24,3	
<b>PU dur /Cloisite 30B (intercalation en solution)</b>	0	0.050	58	<b>[72]</b>
	3	0,086	44	
	7	0,134	34	

MMT : Montmorillonite, PA6 : polyamide 6, LMW : faible poids moléculaire, EVA : éthyl-vinyl-acétate, PU : polyuréthane.

DOD : Dodigen;  $C_{19}H_{32}N^+(CH_3)_2Cl^-$ , GEN, Genamin;  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Cl^-$ , PRAEP, Praepagen;  $(C_{16}H_{33})_2N^+(CH_3)_2Cl^-$ , BRO, Bromide;  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ .

- **Résistance à la traction** : L'ajout d'argiles organophiles à des matrices polymères, augmente également la résistance à la traction par rapport à celle du matériau polymère pur. Par exemple, **Shelley et al. [74]** ont rapporté une amélioration de 175% dans la limite d'élasticité accompagnée d'une augmentation de 200% de module de traction du nanocomposite nylon-6 contenant 5% d'argile.

Toutefois, il convient de souligner que l'effet de la charge sur la résistance à la traction n'est pas aussi clair comme dans le cas du module étant donné que des diminutions de la résistance à la traction ont également été signalées [28]. Ces exemples sont donnés dans le tableau II.1, qui liste les résistances à la traction d'un certain nombre de matériaux nanocomposites et les compare avec les valeurs correspondantes pour des polymères vierges.

- **L'allongement à la rupture** : dans la majorité des cas, la dureté des nanocomposites se détériore quand des silicates lamellaires sont incorporés à une matrice polymère. Des études ont rapporté que les nanocomposites exhibent des allongements à la rupture similaires voire supérieurs à ceux des polymères vierges (tableau II.2) [28].

Tableau II.2 : Allongement à la rupture de quelques nanocomposites à base d'argile

Nanocomposite	Taux d'argile (% en masse)	Allongement à la rupture (%)	Référence
PA6(LMW)/MMT (Voie fondue)	0	28	[67]
	3,2	11	
	6,4	4,8	
PEHD greffé avec le Vinyle triéthoxysilane /bentonite modifiée	0	388	[71]
	2	500	
	4	235	
PU dur /Cloisite 30B (intercalation en solution)	0	1136	[72]
	3	1109	
	7	1030	
PEHD/ Montmorillonite traitee	0	36	[74]
	0,9	25	
	1,8	20	
	2,8	14	
	4,0	15	
PEHD/ Montmorillonite	0	11,1	[70]
	5% MMT non modifiée	9,7	
	5% MMT/ DOD	9,1	
	% MMT/ PRAEP	8,8	
	5% MMT/ GEN	8,9	
5% MMT/ BRO	8,6		

MMT : Montmorillonite, PA6 : polyamide 6, LMW : faible poids moléculaire, EVA : éthyl-vinyl-acétate, PU : polyuréthane.

DOD : Dodigen;  $C_{19}H_{32}N^+(CH_3)_2Cl^-$ , GEN, Genamin;  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Cl^-$ , PRAEP, Praepagen;  $(C_{16}H_{33})_2N^+(CH_3)_2Cl^-$ , BRO, Bromide;  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ .

## II.3.2. Propriétés thermiques

### II.3.2.1. La stabilité thermique

Parmi les propriétés testées, la stabilité thermique des composites a été contrôlée par analyse thermogravimétrique. Les différents auteurs constatent une amélioration de la tenue en température du matériau, quel que soit le mode de synthèse et l'agent de couplage employé.

Ainsi la température à laquelle le composite perd 10 % de sa masse de départ augmente de 15 °C à plus de 50 °C selon la fraction massique de charge incorporée [38].

**Blumstein [76]** fut le premier à montrer l'amélioration de la stabilité thermique d'un système PLA/argile. Le renforcement de la stabilité thermique par ajout d'argile peut s'expliquer par un effet isolant de la part des feuillets de l'argile, mais aussi par un effet barrière au transport de masse de produits volatiles générés lors de la décomposition du matériau [40].

Par exemple, **Zhao et al. [77]**, ont étudié la stabilité thermique de nanocomposites à base de PE sous atmosphère d'azote. Ils ont constaté que dans :

- La première phase de dégradation (avant 400°C), les nanocomposites se dégradent plus rapidement que la matrice pure, ceci est attribué à la réaction d'élimination d'Hoffman et à l'effet catalytique de l'argile.
- Au dessus de 400°C, les nanocomposites apparaissent plus stables que le PE pur. Les températures de début de dégradation de tous les nanocomposites sont plus élevées que celle du PE pur, mais qui diminuent avec l'augmentation du taux d'argile incorporée. Ainsi, les auteurs ont suggéré que lorsqu'une petite fraction de charge est ajoutée au polymère, celle-ci se disperse mieux et l'effet barrière est prédominant. Mais en augmentant le taux de charge, l'effet catalytique de l'argile devient dominant et en effet la stabilité thermique diminue.

**H. Zhai et al. [78]** ont aussi étudié la stabilité thermique des nanocomposites PEHD/ montmorillonite organophile compatibilisés avec le PE-g-MA. Ils ont remarqué que la température de décomposition thermique de ces matériaux augmente avec l'incorporation de l'argile modifiée. Quand 1% en masse de cette dernière est incorporé (cas du PE1), la température de décomposition  $T_{20}$  (à 20% de perte de masse) augmente de 426.5°C jusqu'à 468°C. L'augmentation de taux de charge jusqu'à 3 ou 5% en masse (cas du PE3, PE5 respectivement), fait augmenter  $T_{20}$  jusqu'à 453°C.

Pour la  $T_{50}$  (à 50% de perte de masse), par contre, seulement la stabilité thermique du PE1 est améliorée, comparativement à la matrice pure. Dans le cas des nanocomposites PE3 et PE5, leur stabilité thermique n'a pas beaucoup changé, ceci revient à la bonne dispersion de la charge au sein de la matrice PEHD dans le cas du PE1, où la montmorillonite est bien exfoliée.

### II.4.2.2. La tenue au feu

L'autre intérêt des nanocharges est l'augmentation de la tenue au feu. Les études montrent une diminution de la quantité d'énergie dégagée par unité de temps (HRR : Heat Release Rate) après introduction de nanocharges par rapport à la matrice vierge, et cela a été montré sur le polyamide 6, le polypropylène, le polystyrène [79] et le polyéthylène [80].

L'amélioration de la tenue au feu est attribuée à l'apparition plus rapide d'une couche carbonisée (ou char) plus épaisse en présence de nano-silicates. La montmorillonite joue le rôle de précurseur inorganique à la couche carbonisée issue de la dégradation des macromolécules. Cette céramisation de surface plus importante permet d'expliquer les propriétés barrières aux gaz observées lors des essais de tenue thermique décrits précédemment. Toutefois, l'augmentation la tenue au feu due à l'introduction des nanocharges n'est pas assez importante pour qualifier le matériau nanocomposite à base de montmorillonite comme résistant au feu. Par contre, l'introduction simultanée de quelques pourcents de charge et d'agent anti-feu montre un effet synergique sur les propriétés de tenue au feu et permet donc une diminution du taux d'agent anti-feu nécessaire [35].

### II.4.3. Les propriétés barrières

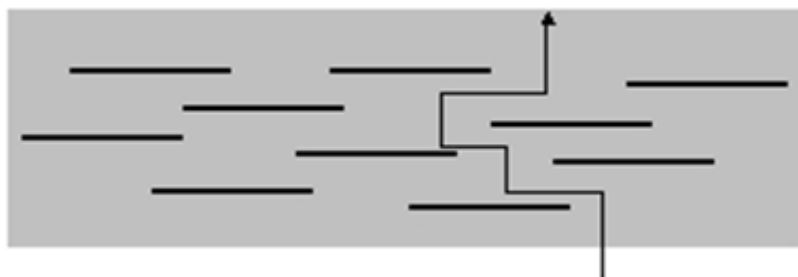
D'une manière générale, les nanocomposites polymères/argile sont connus par l'amélioration de leurs propriétés barrières. Les polymères s'étendant des époxydes et des bons mastics (comme les siloxanes) à des polymères semi-perméables (tels que les polyuréthanes) jusqu'aux polymères fortement hydrophiles (exemple : le polyacide vinylique (PAV)), leurs propriétés barrières sont toutes améliorées en leur incorporant un faible taux d'argile [28].

Les premières études montrant l'intérêt d'utiliser des nanocomposites afin d'augmenter l'effet barrière ont été réalisés par **Yano et al.** [42, 81]. En introduisant quelques pourcents en masse de nano-charge lamellaire dans une matrice polyimide, la perméabilité à l'oxygène, l'hydrogène, et la vapeur d'eau a fortement diminué. La fig. II.7 reporte l'évolution du coefficient de perméabilité pour ces différents gaz en fonction du taux de nano-charge introduite.

**Messersmith et al. [82]** montrent une perméabilité divisée par un facteur 5 après l'incorporation d'un volume de 5% de montmorillonite dans un poly ( $\epsilon$ -caprolactone). Des résultats similaires sont observés par **Strawhecker et al. [83]** sur un polyvinylalcool nanocomposite dont la perméabilité à la vapeur d'eau a été réduite de 60% par incorporation de 5% de montmorillonite [35].

**A. Durumus et al. [84]** ont obtenu des films nanocomposites PEBDL/Cloisite 20A, compatibilisés avec du PEBD oxydé très transparents, dont les facteurs de perméabilité à l'oxygène ont fortement diminué. Tel que, l'ajout seulement du compatibilisant fait diminuer le facteur de perméabilité de 44%, et l'incorporation de 5% en masse de Cloisite 20A à ce matériau, fait diminuer encore ce facteur de 11%.

L'amélioration des propriétés « barrière » d'un polymère lors de l'ajout d'argile pourrait être due à la formation d'un "chemin tortueux" qui retarderait la diffusion de molécules à travers la matrice polymère (voir la Fig. II.7). Cet effet dépendra de la concentration en argile et de l'orientation des feuillets. Une orientation préférentielle des feuillets perpendiculairement à la diffusion des molécules permettra une plus grande tortuosité, et donc un meilleur effet barrière [40].



**Fig. II. 7 : La tortuosité dans les polymères nanocomposites [39].**

## CONCLUSION

Beaucoup de travaux traitent l'étude de la recyclabilité du polyéthylène, et le recyclage mécanique de ce matériau s'avère plus intéressant, quoique sa réutilisation nécessite l'ajout de stabilisant ou l'incorporation de la matière vierge.

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

C'est ainsi, qu'une initiation d'études a été menée pour caractériser l'effet d'ajout d'argile aux déchets de polymères, comme c'est le cas du PET recyclé. Et c'est ainsi aussi qu'on a pensé de préparer des nanocomposites à base de déchets de PE recyclé, déjà, voir tout d'abord, la possibilité de recycler ce matériau dans les nanocomposites, et par la suite étudier l'une de leur propriétés, qui est la stabilité thermique. Et c'est donc, l'objet des deux chapitres qui suivent.

## **CHAPITRE III**

# **TRAITEMENT ET CARACTERISATION DES DECHETS DE PE**



Le but de ce travail est d'étudier la possibilité de recycler les déchets de polyéthylène utilisé comme emballage pour le conditionnement du lait en sachet. Comme première étape, nous allons traiter ce polyéthylène en le désencrant et préparer des flocons qui puissent être ré-extrudés. Dans un deuxième lieu, on va procéder à la caractérisation des films de PE traité par spectroscopie IR, par thermogravimétrie et en mesurant leurs taux de gonflement dans des solvants de polarités différentes.

### **III.1. MATERIEL ET METHODES**

Nous allons, dans ce qui suit présenter les différents matériaux et méthodes utilisés pour traiter les déchets de polyéthylène et les différentes techniques d'analyses utilisées pour caractériser ces matériaux avant et après leurs traitements.

#### **III.1.1. Matériel**

##### **a) Les déchets de PE**

Le polyéthylène utilisé est récupéré à partir des sachets de lait de marque RAMDY (Akbou, Béjaïa). Ce PE est composé de PEBD et de PEBDL.

##### **Caractéristiques du PEBD**

- MELT INDEX =0,8 g/10 min
- DENSITE =0,9 g/cm<sup>3</sup>
- ANTIBLOCK =1200 ppm
- GLOSS MD 60° = ASTM D2457 11%

##### **Caractéristiques du PEBDL**

- MELT INDEX =1 g/10 min
- DENSITE = 0,916 g/cm<sup>3</sup>
- ANTIBLOCK =2500 ppm
- GLOSS MD 45° = ASTM D2457 42%

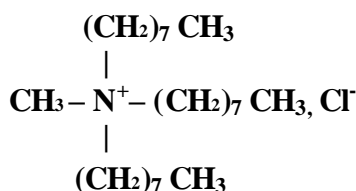
### b) Le polyéthylène vierge

Le film de polyéthylène vierge utilisé pour le comparer aux déchets de PE, est d'un grade B24 produit par BASELL (Hollande) ; aucun additif n'est incorporé à ce matériau.

- **Sa densité** : 0,923 g/cm<sup>3</sup>.
- **Son indice de fluidité** : 0,75 g/10 mn.

### c) L'aliquat 336

L'aliquat 336 est un nom commercial d'un alkyl ammonium dont la formule est décrite ci-dessous, ce produit est fourni par ALDRICH (Allemagne).



Chlorure de *N*- Méthyl *N*- trioctyl ammonium.

- **Densité** :  $d = 0,884$
- **Masse molaire** : 404,17 g/mol

### d) Ethanol

L'éthanol utilisé pour désencrer les déchets de PE est fourni par VWR PROLABO (CE), pur à 95% vol.

### e) Films

Les échantillons de 2,5cm×2,5cm ont été découpés à partir des sachets de lait bien nettoyés. Ils ont été pris sur plusieurs sachets en respectant le même endroit. Ces films ont été scannés avec un scanner de marque EPSON DX 4000 afin de les comparer visuellement aux films désencrés.

## III.1.2. Méthodes

### III.1.2.1. Désencrage avec un tensioactif

Les films de PE ont subi des tests de désencrage en utilisant un tensio-actif cationique (aliquat 336), dans de différentes concentrations ( $0,5 \times \text{CMC}$ ,  $\text{CMC}$ ,  $5 \times \text{CMC}$  et  $10 \times \text{CMC}$ ), de différents pH (10, 11 et 12) et de temps de pré-trempage (1, 2, 3, 5h).

Le désencrage est réalisé dans un bain-marie dont la température est maintenue à  $40 \pm 5^\circ\text{C}$ . Le film ( $2,5\text{cm} \times 2,5\text{cm}$ ) de PE est introduit dans un erlen rempli avec 40 ml de solution d'aliquat 336 préparée dans de l'eau distillée, en présence d'un barreau magnétique afin d'assurer une bonne agitation.

Le pH de la solution est ajusté avec une solution de NaOH. Toutes les mesures de pH ont été prises par un pH-mètre. Après le désencrage, chaque échantillon est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée puis bien essuyé pour être ensuite scanné [85].

### III.1.2.2. Préparation des flocons de PE

Leur préparation s'est effectuée selon les étapes suivantes :

- ❖ **La collecte** : les sachets utilisés sont récupérés d'une cafétéria.
- ❖ **Le pré lavage** : avec de l'eau, un détergent et de l'hypochlorite de sodium.
- ❖ **Le désencrage** : une fois séchés, les sachets, sont désencrés en utilisant de l'éthanol.
- ❖ **Lavage** : les sachets désencrés sont lavés avec un détergent pour éliminer les traces d'encre, bien rincés avec l'eau et bien séchés à température ambiante.
- ❖ **Déchi quetage** : à l'aide des ciseaux, les sachets ont été découpés en petits flocons (entre 1 et  $2 \text{ cm}^2$ ).

### III.1.2.3. Extrusion des flocons de PE

Les flocons de PE préparés, sont introduits dans un mélangeur à deux cylindres à une température de  $160^\circ\text{C}$  pendant cinq minutes. Le mélangeur à deux cylindres est d'une marque SCHWABENTHAN, disponible au niveau du laboratoire de l'entreprise SOFIPLAST/CHIALI (Sétif). Les plaques obtenues sont ensuite découpées en petits carrés (environ  $3 \text{ cm}^2$ ). Ceux-ci sont broyés au niveau de l'unité AMIROUCHE (El-Kseur-Bejaïa).

Les films de PE traités sont préparés sur une plaque chauffante (200°C) entre deux feuilles de téflon, l'épaisseur obtenue est ~ 1mm.

#### III.1.2.4. Techniques de caractérisation

Trois méthodes ont été utilisées pour caractériser les films du PE traité.

##### 1) Taux de gonflement

Dans le but d'évaluer les changements dans la structure (polarité, réticulation) du PE récupéré dus au processus de transformation, nous allons étudier son gonflement dans trois solvants de polarités différentes (acétone, heptane et toluène).

Les échantillons de PE traités et non traités sont immergés dans le solvant à température ambiante (27°C). Toutes les heures un échantillon est prélevé, essuyé puis pesé. La masse de l'échantillon à l'état gonflé est déterminée de la manière suivante :

Après avoir essuyé l'échantillon, on mesure son poids en fonction du temps toutes les 30 secondes sur un intervalle de 04 minutes et on trace la courbe  $m=f(t)$  et l'extrapolation à l'origine ( $t=0$ ) représente le poids du polymère gonflé avant toute évaporation du solvant ( $m_g$ ) [86].

Le taux de gonflement en poids est donné par l'expression suivante :

$$\tau = \frac{m_g - m_s}{m_g}$$

Avec :  $m_g$  : masse du polymère gonflé

$m_s$  : masse du polymère sec

##### 2) Thermogravimétrie (ATG)

Les thermogrammes des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type « SETARAM TGA 92 », piloté par un micro-ordinateur. Une masse de 10 à 20 mg de PE est introduite dans un creuset en platine. La perte de masse est mesurée à l'aide d'une thermo-balance sous atmosphère d'azote dans un intervalle de température allant jusqu'à 600°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn.

### 3) Spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les spectres IR des différents échantillons de PE (PE vierge, PE traité et le PE traité et ré-extrudé) sous forme de films, ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier « Shimadzu FTIR – 8400S », entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , en utilisant un porte-échantillon de films.

## III.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

### III.2.1. Le désencrage




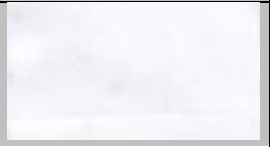
Les polymères recyclés ne sont pas d'une grande importance par rapport aux matériaux vierges, vu que l'encre résiduelle colore et change les propriétés physiques du polymère. Ce problème peut être surmonté si l'encre est enlevée du film plastique avant son recyclage [85].

L'encre peut être enlevée avec des solvants organiques, mais vu leur toxicité et non-volatilité, les solutions aqueuses à base des tensio-actifs sont considérées comme de meilleures solutions [87].

C'est ainsi, qu'on a procédé tout d'abord au désencrage de déchets de polyéthylène utilisés selon le mode opératoire cité ci-dessus, en utilisant un tensioactif cationique qui est l'aliquat 336 dans de différentes condition de pH, de concentration, de temps d'agitation et de temps de pré-trempage.

Comme résultat final, nous somme arrivés à des conditions optimales de désencrage donnant un effet comparable à celui de l'éthanol (voire le tableau III.1).

Tableau III.1 : Effet de l'agent de désencrage.

L'agent	Avant le désencrage	Après le désencrage
Avec l'aliquat 336		
Avec l'éthanol (95% vol)		

Les résultats concernant l'effet des paramètres pH, concentration, temps d'agitation et temps de pré- trempage sont donnés dans l'annexe 1.

Ces conditions optimales sont : un pH qui doit être supérieur à 11, une concentration de plus de  $5 \times \text{CMC}$ , et dans le cas de l'aliquat 336 dont la  $\text{CMC} =$  est de  $1,4 \times 10^{-4}$  mol/l à 298 K [88], cette concentration doit dépasser  $7 \times 10^{-4}$  mol/l. Ces conditions peuvent être améliorées en augmentant le temps d'agitation et le temps de pré-trempage.

D'après l'étude de **D. Songsiri et al.** [85], un film commercial en polyéthylène imprimé avec une encre à base d'eau a été désencré en utilisant des tensioactifs différents dans une variété de conditions. A un pH de 12, dans l'eau (ne contenant pas de tensioactif) on peut atteindre environ 90% de désencrage, mais avec des solutions basiques à un pH inférieur à 10, le désencrage est moins efficace. Les solutions de tensio-actifs cationiques sont les plus efficaces au désencrage, montrant une grande efficacité à des concentrations au-dessus et en dessous de la concentration micellaire critique (CMC) sur une gamme de pH allant de 5 à 12.

En outre, l'efficacité de ce désencrage peut être accrue, en augmentant le temps de pré-trempage avant l'agitation mécanique, et en augmentant la durée d'agitation [87].

### III.2.2. Caractérisation du PE traité

Le polyéthylène des sachets de lait après l'avoir traité et ré-extrudé (noté PE-TR), a été caractérisé par trois méthodes, en le comparant toujours au PE des sachets traités sans être ré-extrudés (noté PE-T), et au PE vierge (noté PE-V).

#### III.2.2.1. Taux de gonflement

Dans le but d'évaluer les changements dans la structure (polarité, réticulation) du PE récupéré dus au processus de transformation, nous avons étudié le comportement des différents échantillons dans des solvants de polarités différentes, tels que le toluène, l'heptane et l'acétone.

**Tableau III.2 : Taux de gonflement limites des PE dans différents solvants ;  $\delta$  représente le paramètre de solubilité  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0,5}$ .**

Echantillon/solvant	Heptane ( $\delta=7,43$ )	Toluène ( $\delta=8,94$ )	Acétone ( $\delta=9,81$ )
PE-V	5,908	8,545	2,150
PE-T	8,359	9,831	1,033
PE-TR	4,651	6,103	0,563

Les fig. III.1, III.2, III.3, ci-dessous et le tableau III.2, montrent que :

- ✓ Le comportement des échantillons dans les solvants non polaires (donc de même nature que le polymère) montre que le gonflement est plus important dans le toluène ( $\delta=8,94$ ) que dans l'heptane ( $\delta=7,43$ ).
- ✓ Le gonflement dans l'acétone est très faible.

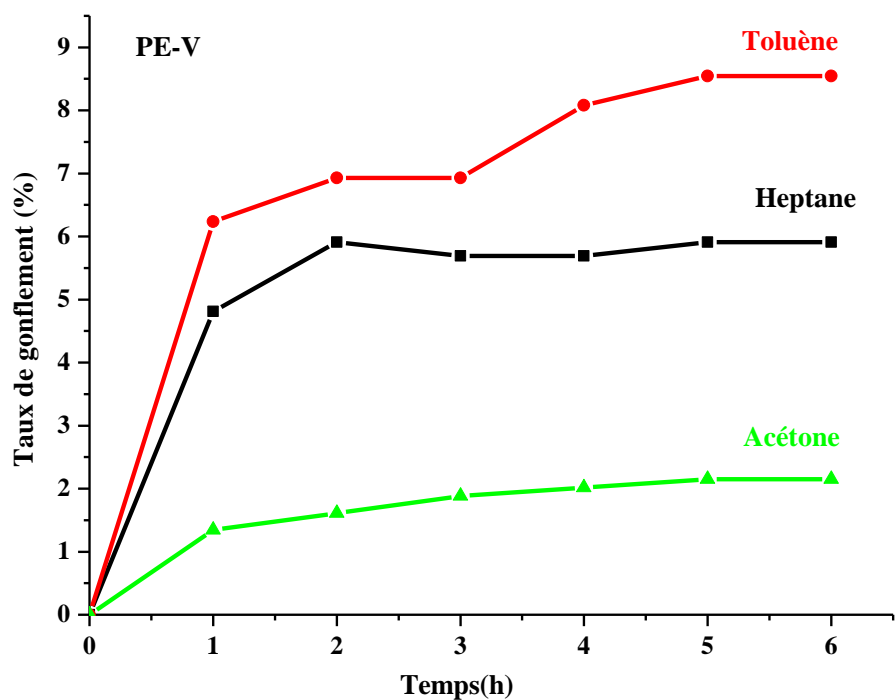


Fig. III.1 : Cinétique de gonflement du PE vierge dans l'heptane, le toluène et l'acétone.



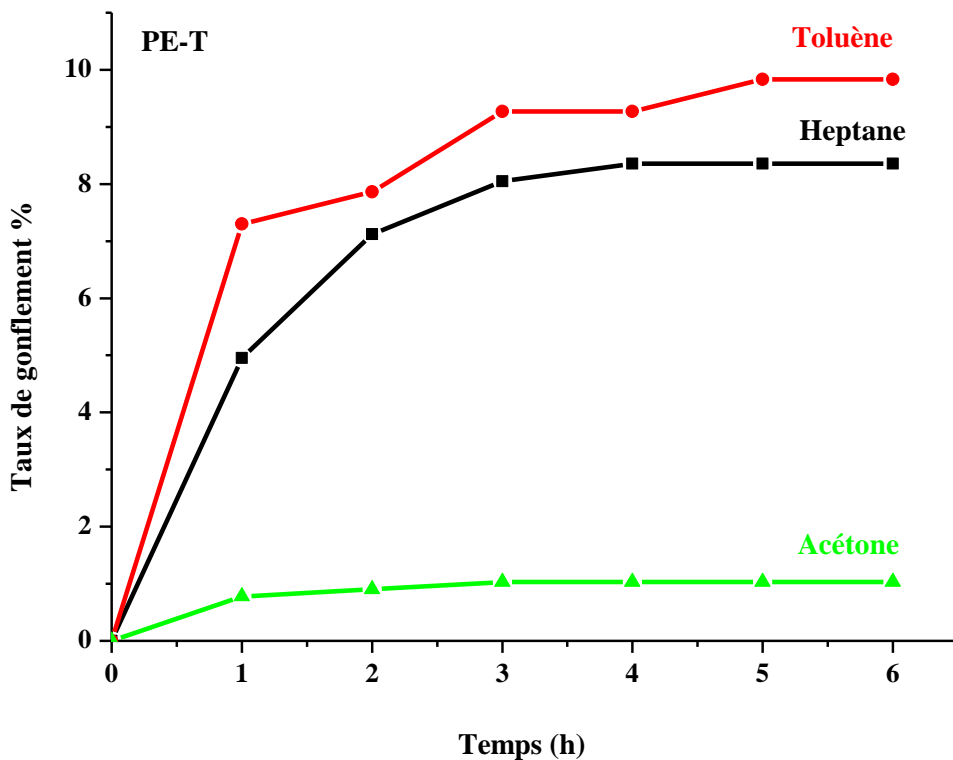


Fig. III.2 : Cinétique de gonflement du PE traité dans l’heptane, le toluène et l’acétone.

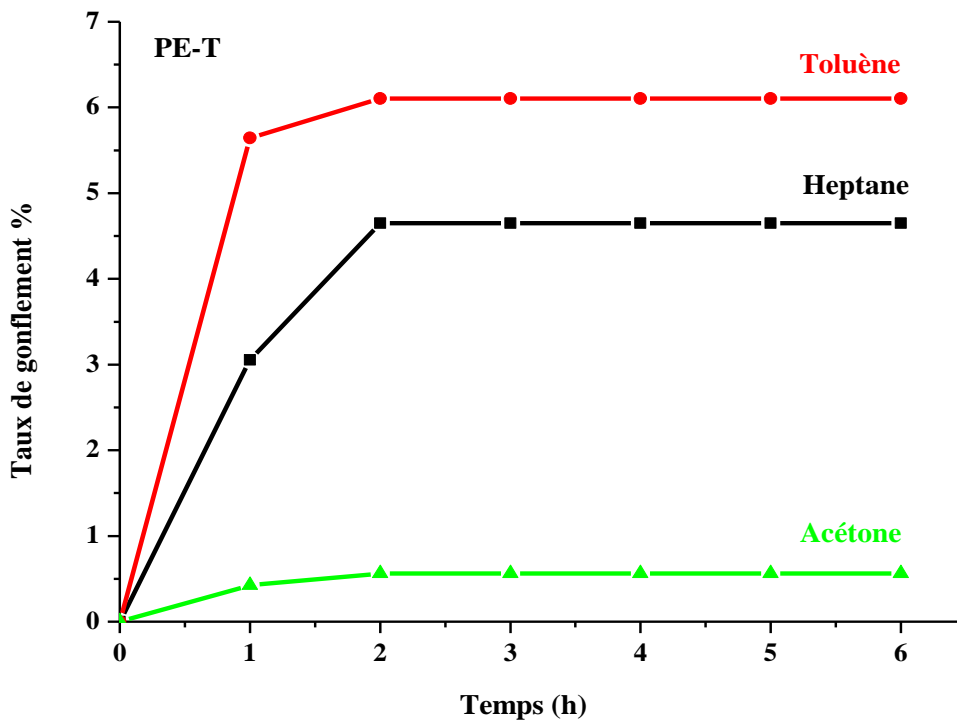


Fig. III.3 : Cinétique de gonflement du PE traité et ré-extrudé dans l’heptane, le toluène et l’acétone.

Et d'après les figures III.4, III.5 et III.6 qui suivent, on remarque que dans chaque solvant :

- ✓ Les taux de gonflement des échantillons traités et ré-extrudés sont inférieurs à ceux des échantillons vierges et de ceux traités.
- ✓ Les taux de gonflement des échantillons traités sont plus importants que ceux des polymères vierges dans le toluène et dans l'heptane. Par contre, dans l'acétone, les taux de gonflement des polymères vierges sont plus importants.

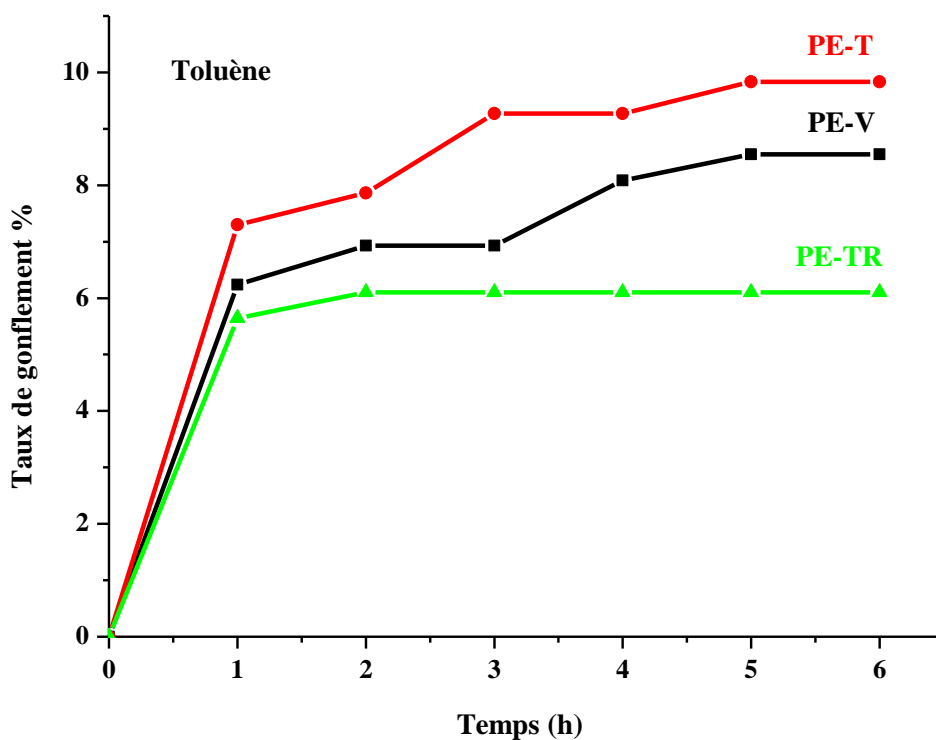


Fig. III.4 : Cinétique de gonflement du PE vierge, du PE traité et du PE traité et ré-extrudé dans le toluène.

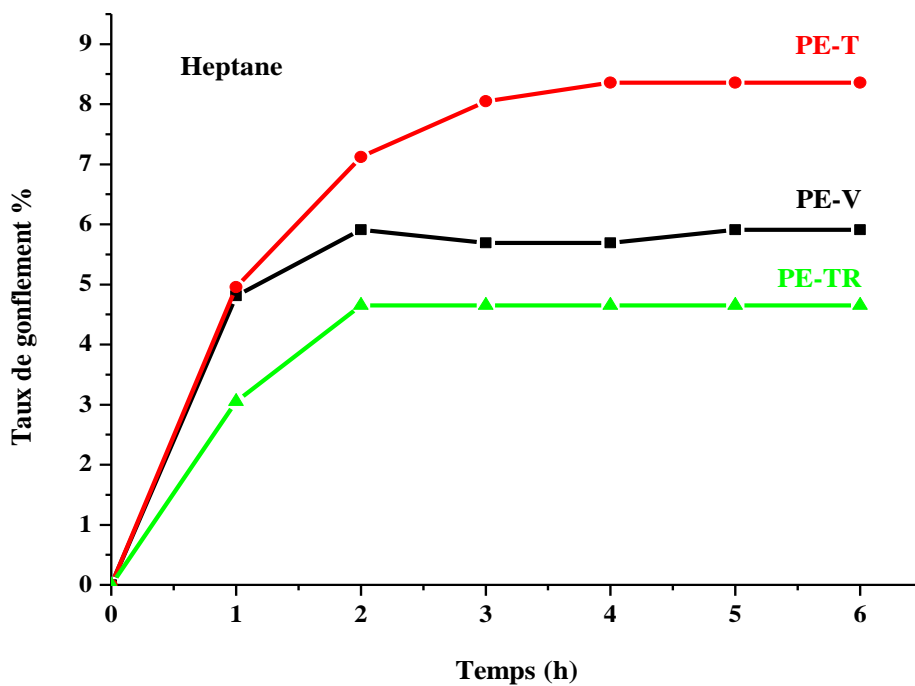


Fig. III.5 : Cinétique de gonflement du PE virge, du PE traité et du PE traité et ré-extrudé dans le l'heptane.

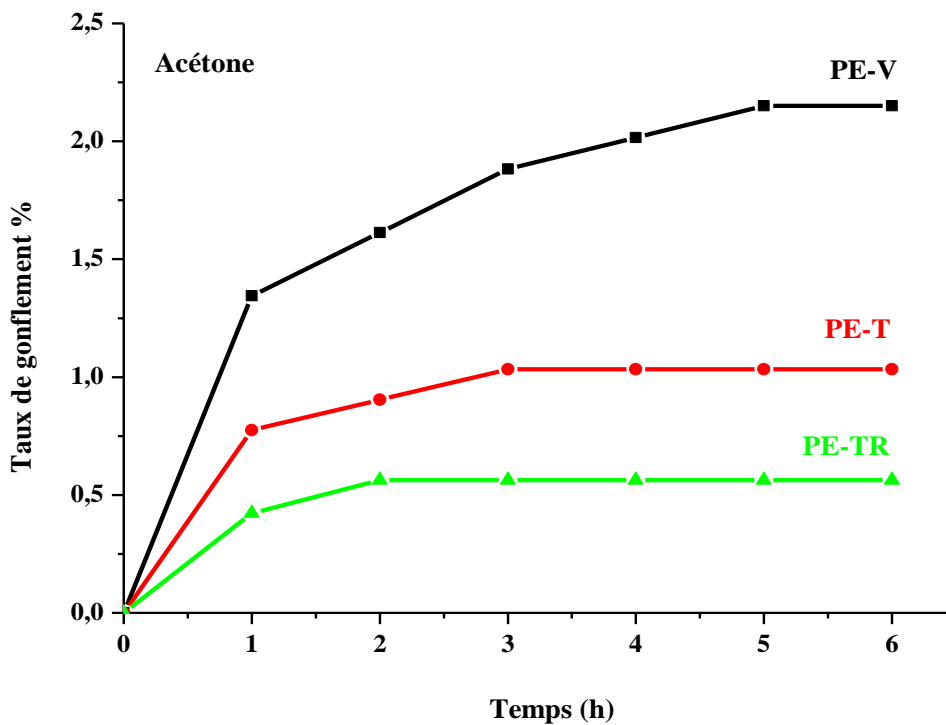


Fig. III.6 : Cinétique de gonflement du PE virge, du PE traité et du PE traité et ré-extrudé dans le l'acétone.

Ces résultats amènent aux conclusions suivantes :

La diminution des taux de gonflement des échantillons traités et ré-extrudés par rapport aux échantillons de PE seulement traités, laisse penser que ceci est dû probablement au fait que l'échantillon traité et ré-extrudé est plus réticulé que l'échantillon traité. On sait en effet que le taux de gonflement diminue lorsque la densité de réticulation augmente. Cette réticulation sera causée par la réaction de sites réactifs de chaînes différentes [86].

Les taux de gonflement sont plus importants, pour les deux échantillons, dans l'heptane et le toluène que dans l'acétone. Ceci indique qu'il n'y a pas eu un grand changement de polarité en passant du traité au ré-extrudé, ce qui minimise les réactions d'oxydation conduisant aux coupures de chaînes (formation de groupements polaires : C=O, OH...sur les chaînes du polymère).

### III.2.2.2. Spectroscopie infrarouge

Les spectres des échantillons de PE vierge, du PE traité et du PE traité et ré-extrudé, ont été enregistrés entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Ils sont représentés dans la fig. IV.7. Les groupements fonctionnels caractéristiques des trois polymères testés sont regroupés dans le tableau III.3 ci-dessous :

**Tableau III.3 : Centres des bandes d'absorptions caractéristiques des trois polymères testés.**

<b>Echantillon</b>	<b>Nombres d'onde (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
PE vierge	<b>724, 1462, 2829, 2964.</b>
PE traité	<b>520, 724, 1462, 2829, 2964.</b>
PE traité et ré-extrudé	<b>520, 724, 1462, 1718, 2829, 2964.</b>

On remarque que :

- Les spectres des polymères PE-V, PE-T et du PE-TR sont presque identiques, sauf que dans le cas du PE-T et PE-TR, on remarque l'apparition d'une bande d'absorption entre 500 et 600  $\text{cm}^{-1}$  ; attribuée au pigment blanc incorporé au PE des sachets. Par contre, toutes les autres bandes d'absorption caractéristiques du PEBD apparaissent (tableau III.3).

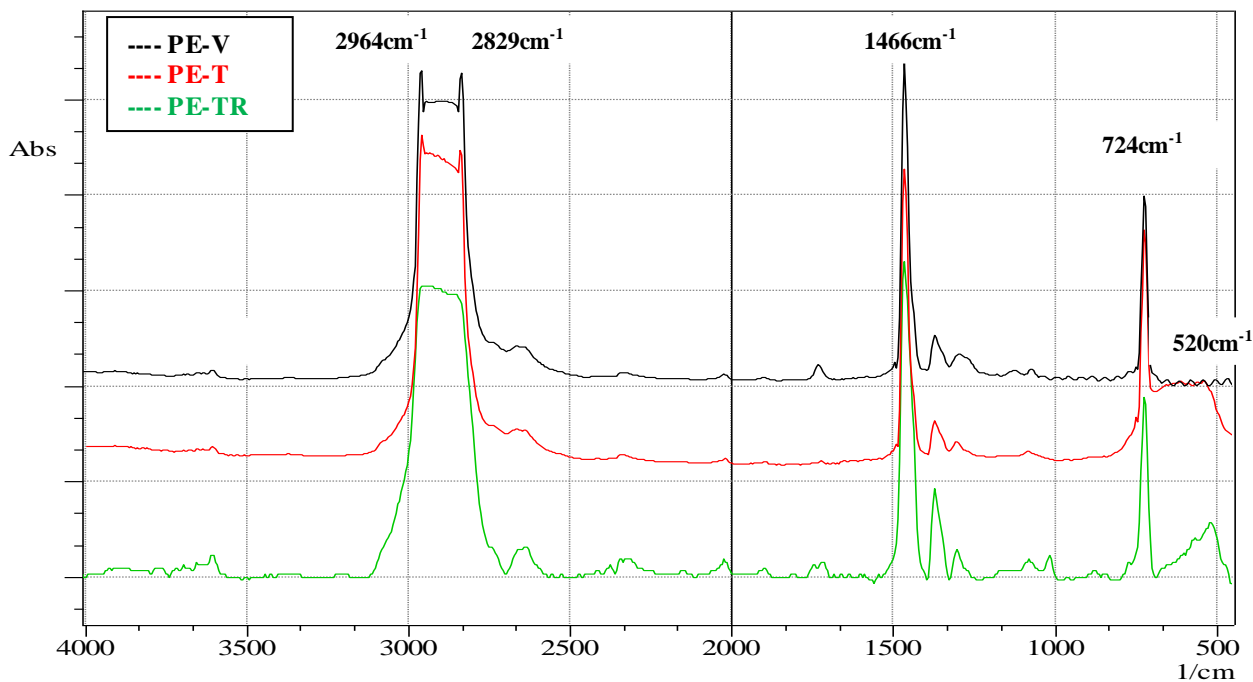


Fig. III.7 : Spectre IR du PE vierge, PE traité et du PE traité et ré-extrudé.

- En outre, on remarque l'apparition des faibles bandes d'absorption des groupements C=O (1700-1750)  $\text{cm}^{-1}$ , et des bandes d'absorption des groupements OH (3300-3600  $\text{cm}^{-1}$ ), caractéristiques de l'oxydation.

L'apparition des groupements caractéristiques de l'oxydation que montre la fig. III.8, à **1718** et à **1745** attribués respectivement aux groupements cétone (C=O), ester (-COOR) et cétone  $\alpha,\beta$ -insaturé [2] avec des intensités un peu faibles.

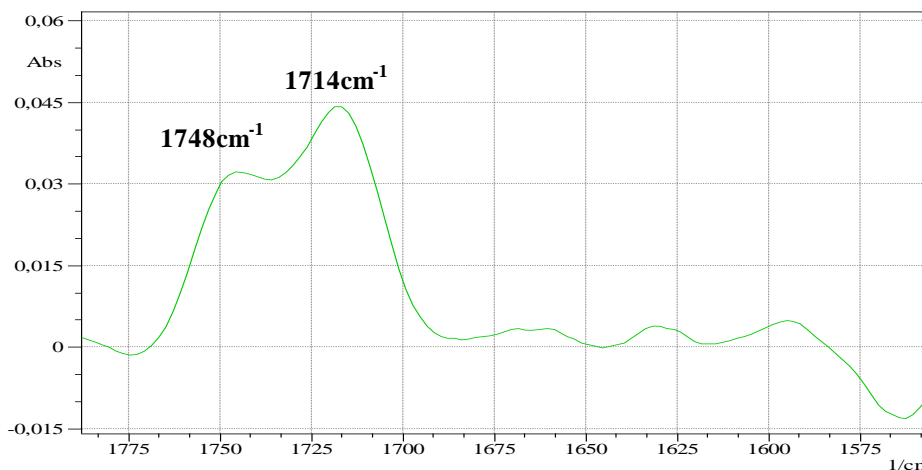


Fig. III.8 : Spectre IR du PE traité et ré-extrudé entre 1550 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

En outre, la spectroscopie IRTF du PE-TR montre l'apparition des bandes d'absorption centrées à 3600 et 3373  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des groupements hydro-péroxydes libres (-OOH) et des hydroxyles (OH), respectivement (fig. III.9).

Les mêmes groupements (les hydro-péroxydes à 3557  $\text{cm}^{-1}$  et les hydroxyles à 3367  $\text{cm}^{-1}$ ) ont été identifiés par **Rugg et al. [89]**, en étudiant la thermo-oxydation du PE par voie fondue, et identifiés aussi par **A. Choudhury et al. [2]**, après multi-extrusion des sachets de lait. Ce dernier a observé une diminution des groupements -OOH pendant les trois premiers cycles d'extrusion, suivie d'une forte augmentation au quatrième et au cinquième cycle. La première diminution est due au faible taux d'oxygène qui règne dans le milieu réactionnel, et les radicaux libres formés par la fragmentation initiale des macromolécules, tendent à engendrer des réactions de recombinaison.

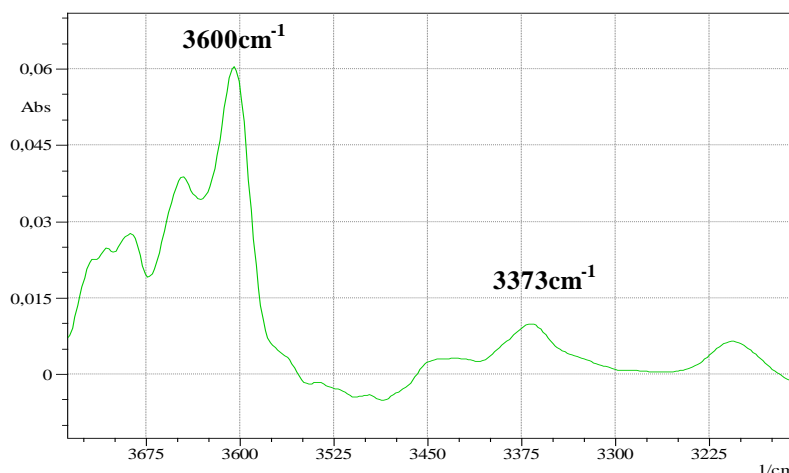


Fig. III.9 : Spectre IR du PE traité et ré-extrudé entre 3200 et 3700  $\text{cm}^{-1}$ .

L'indice des carbonyles du PE-TR est calculé en faisant le rapport entre la somme des aires des absorbances à 1714 et 1748  $\text{cm}^{-1}$  et l'aire de l'absorbance invariable à 1465  $\text{cm}^{-1}$  [55].

L'indice des carbonyles des deux films de PE-T et PE-TR (fig. III.10) indique une augmentation double après ré-extrusion du PE traité.

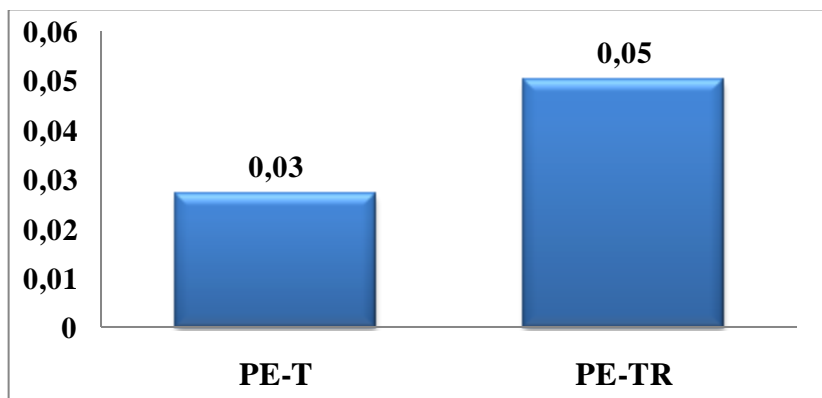


Fig. III.10 : Indices des carbonyles du PE-T et du PE-TR.

Donc, l'apparition des groupements caractéristiques de l'oxydation tels que les cétones, les esters, les hydroxyles et les hydro-peroxydes à faible intensité et l'augmentation de l'indice des carbonyles du PE-T après ré-extrusion, montre bien que le PE-TR commence à se thermo-oxyder.

**Holmstrom et Sorvik [90]** ont étudié le changement structural des deux polymères PEBD et PEHD pendant la dégradation thermo-oxydative et ils ont présenté un mécanisme de dégradation où ils ont montré la formation des groupements cétonique, des aldéhydes et des esters [2].

### III.2.2.3. La thermogravimétrie

La stabilité thermique du PE traité et ré-extrudé est étudiée et comparée au PE vierge, représentés par les thermogrammes de la figure III.11 ci-dessous.

Les températures de début de dégradation ( $T_d$ ) ainsi que la perte de masse ( $m$ ) des deux polymères sont données dans le tableau III.4.

D'après la fig. III.11 et le tableau III.4 ci-dessous, on peut remarquer que la température de début de dégradation de PE-TR est plus grande que celle du PE vierge, tandis que, sa perte de masse est moins importante, le fait que le PE-TR contient des additifs (pigments).

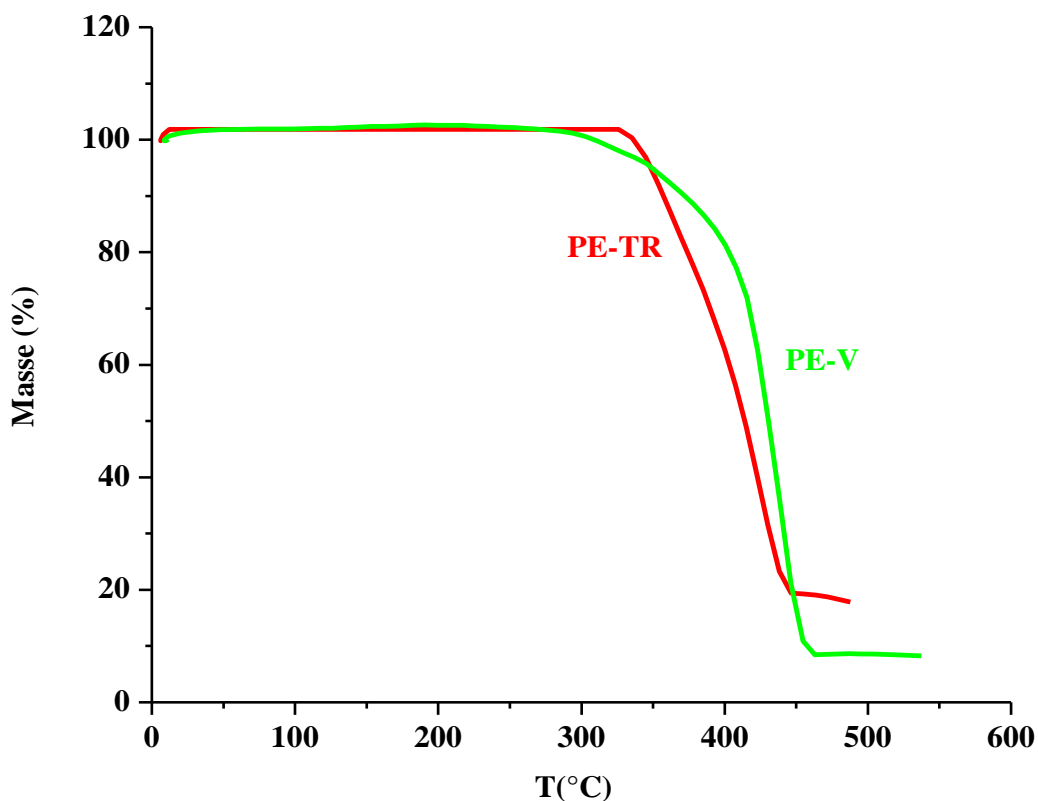


Fig. III.11 : Thermogrammes du PE traité et ré-extrudé et du PE vierge.

Tableau III.4 : Les températures  $T_d$  et les pertes de masse ( $\Delta m$ ) du PE-TR et du PE-V.

Echantillon	$T_d$ (C°)	$\Delta m$ (%)
PE vierge	311	92
PE traité et ré-extrudé	345	81

On remarque que la température de début de dégradation (à 3% de perte de masse) est  $\sim 345^\circ\text{C}$ , ce qui indique que le PE-TR commence à se thermo-oxyder. En raison de la scission des chaînes de PE, les chaînes plus courtes sont sujettes à la dégradation thermique à des températures plus basses [91].



D'après les résultats de la caractérisation du PE-TR, on peut conclure que ce matériau s'est légèrement dégradé comme l'indique l'indice des carbonyles qui a augmenté et la baisse de la température de dégradation, montrant ainsi, une scission de chaînes du PE-TR, tandis que la mesure du taux de gonflement exhibe une réticulation de ce matériau. **S. Luzuriaga et al. [54]** ont rapporté dans leur étude portant sur le vieillissement accéléré du PE, que dans le cas du PEBD, la scission de chaînes l'emporte sur les ramifications au cours de la thermo-oxydation.

## CONCLUSION

Le désencrage des films de PE avec des tensio-actifs cationiques, est une opération simple dans son principe et facile à entreprendre sous des conditions, que soit de température, d'agitation ou de concentration et qui donne une efficacité similaire à celle utilisant les solvants organiques, et en plus d'une manière écologique sans avoir recours aux solvants. Quoiqu'il nécessite un pH élevé, mais cet inconvénient peut être surmonté en travaillant dans des conditions optimales de température, de concentration et mêmes de temps de pré-trempage. Cette étape de désencrage est une étape indispensable avant toute opération de recyclage.

La caractérisation des déchets de polyéthylène traité révèle que ce matériau exhibe des manifestations de début de dégradation, par une réticulation, et une scission de chaînes que montre la spectroscopie IRTF (apparition des groupements caractéristiques de l'oxydation et l'augmentation de l'indice des carbonyles

## **CHAPITRE IV**

**PREPARATION ET ETUDE DES  
NANOCOMPOSITES PE  
RECUPERE/ ARGILE**

Le but de travail mené dans ce chapitre est d'étudier la possibilité de préparer des nanocomposites à base du polyéthylène traité et d'une argile modifiée. Comme première étape, nous allons tout d'abord modifier l'argile par deux alkyl ammoniums, afin de conférer à cette argile un caractère organophile compatible avec la nature organique du PE, et d'autre part, augmenter la distance interlamellaire entre les feuillets d'argile pour que les chaînes du polymère puissent glisser entre ces feuillets. Dans un deuxième lieu, on va procéder à la préparation des nanocomposites par voie fondue, par deux procédés différents. Et enfin, on terminera par caractériser la morphologie de ces nanocomposites et d'étudier l'une de leurs propriétés, qui est la stabilité thermique.

## IV.1. MATERIEL ET METHODES

Et dans ce cas, nous allons présenter les différents matériaux et méthodes utilisés dans le but de préparer la bentonite modifiée et les nanocomposites formulés et de présenter les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser ces matériaux avant et après leurs traitements.

### IV.1.1. Matériel

#### a) La bentonite

La bentonite utilisée est fournie par TAIKO SEAGULL (Malaysia). Ses propriétés physiques sont données dans le tableau IV.1, et sa composition chimique est illustrée dans le tableau IV.2.

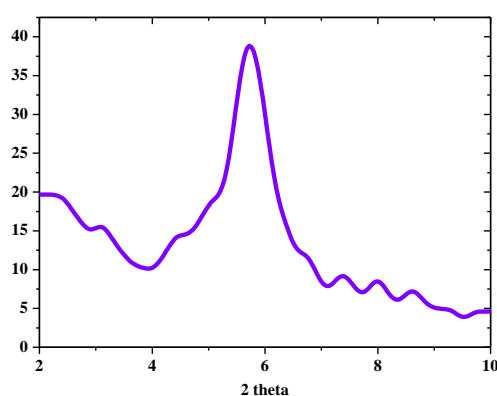
Tableau IV.1 : Propriétés physiques de la bentonite d'après le fournisseur

Densité apparente	Surface spécifique m <sup>2</sup> /g (BET)	Humidité (%) (103±2°C)	Perte au feu (% massique)
520 kg/m <sup>3</sup>	186	< 5,9	7

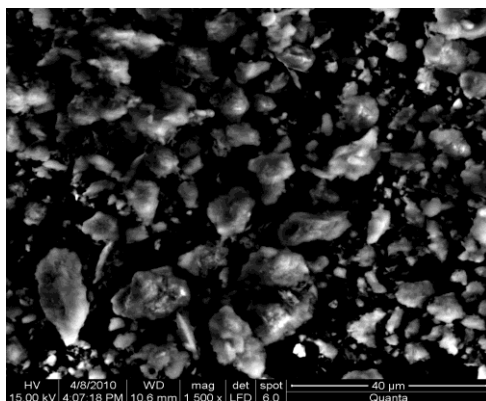
**Tableau IV.2 : Composition chimique de la bentonite selon le fournisseur**

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
74,2	12,3	3,1	1,1	1,1	0,4	0,5

Le diffractogramme de cette bentonite, donné dans la fig. IV.1, indique une distance inter-lamellaire  $d = 15,32 \text{ \AA}$ .

**Fig. IV.1 : Diffractogramme de la bentonite.**

La mesure de la surface spécifique par BET de la bentonite révèle une valeur de  $408 \text{ m}^2/\text{g}$ . Son micrographe en MEB est donné par la fig. IV.2 et sa microanalyse est représentée dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3 : Microanalyse de la bentonite.**

Elément	Pourcentage massique
Si	49,44
Al	14,91
O	32,36
Mg	01,50

**Fig. IV.2 : Micrographe en MEB de la bentonite.**

Le micrographe en MEB de la bentonite présente des agglomérats de différentes tailles d'une forme non homogène. Et sa microanalyse indique la prédominance des trois éléments Si, O et Al. Et une fraction non négligeable du Mg.

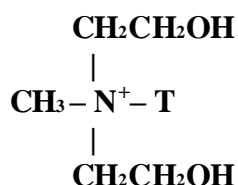
### b) La Cloisite 30B

La Cloisite 30B est une montmorillonite organophile produite par Southern Clay products (USA).

Les caractéristiques de la Cloisite 30B sont données dans le tableau IV.4 et la structure de l'ion modifiant est schématisée sur la fig. IV.3.

**Tableau IV.4 : Caractéristiques de la Cloisite 30B**

<b>Modifiant organique *</b>	<b>Concentration du modifiant</b>	<b>Humidité</b>	<b>Perte au feu (% massique)</b>
MT2EtOH	90 meq/100g d'argile	< 2%	30



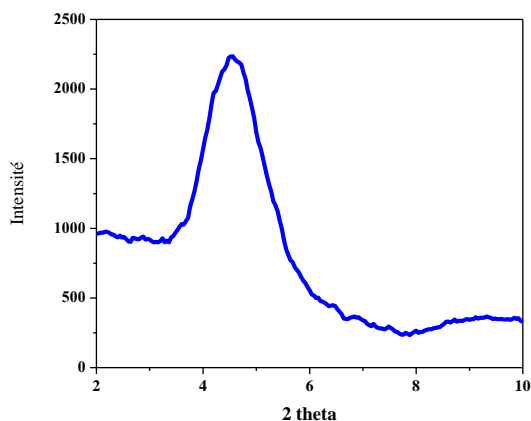
Où T étant (~65% C18 ; ~30% C16 ; ~5% C14)

*Anion : Chlore*

\* **MT2EtOH** : méthyle, tallow, bis-2-hydrox éthyl ammonium quaternaire.

**Fig. IV.3 : Structure de l'ion modifiant de la Cloisite 30B.**

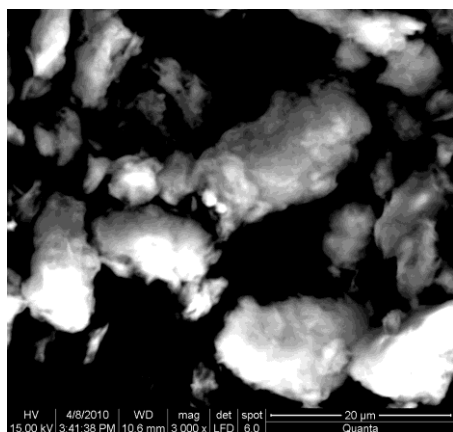
Le diffractogramme de cette Cloisite, donné dans la fig. IV.4, indique une distance inter-lamellaire  $d = 18,54 \text{ \AA}$ .



**Fig. IV.4 : Diffractogramme de la bentonite.**

Le micrographe en MEB de la Cloisite 30B est donné dans la fig. IV.5 et sa microanalyse est représentée dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.5 : Microanalyse de la Cloisite 30B.**



Elément	Pourcentage massique
Si	24,64
Al	09,67
O	30,80
Mg	01,24
C	30,15

**Fig. IV.5 : Micrographe en MEB de la Cloisite 30B.**

Le micrographe en MEB de la Cloisite 30B présente des agglomérats de grande taille d'une forme non homogène avec un aspect cotonneux. Et sa microanalyse indique la présence d'une grande fraction de carbone, et des trois éléments Si, O et Al. Et une fraction non négligeable du Mg.

### c) L'aliquat 336

L'aliquat 336 est un nom commercial d'un alkyl ammonium dont la formule est décrite sur la fig. IV.6, ce produit est fourni par ALDRICH (Allemagne).

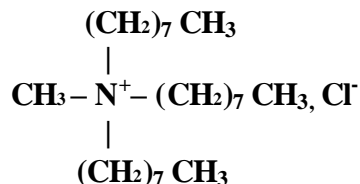


Fig. IV.6 : Structure chimique de l'aliquat 336 ; Chlorure de *N*- Méthyl *N*- trioctyl ammonium.

- Densité :  $d = 0,884$
- Masse molaire :  $404,17 \text{ g/mol}$

### d) L'octadécylamine

L'octadécylamine utilisé dans ce travail est fourni par AVOCADO (Angleterre).



## IV.1.2. Procédures expérimentales

Les procédures expérimentales menées dans ce travail pour modifier la bentonite par les deux alkyl ammoniums octadécylamine et aliquat 336, et pour la préparation des composites sont décrites ci-dessous.

### IV.1.2.1. Modification de la bentonite par l'aliquat 336

Une solution aqueuse contenant 20g d'un sel d'ammonium (aliquat 336), est versée dans un ballon de 2000 ml contenant 32g de bentonite, 768 ml d'eau distillée et un barreau magnétique. Le mélange est agité pendant 20 mn, puis la bentonite a été lavée avec l'eau distillée plusieurs fois, filtrée puis séchée à  $60^\circ\text{C}$  pendant 48 heures dans une étuve [71].

#### IV.1.2.2. Modification de la bentonite par le chlorure d'octadécylammonium

La modification de la bentonite employant l'octadécylamine a été effectuée en utilisant une méthode rapportée par **Han et al [92]**.

- **Préparation du chlorure d'octadécylammoniums :** 10g d'octadécylamine a été acidifié par une quantité appropriée d'HCl concentré, et dispersé dans 55 ml d'eau distillée.
  
- **Préparation de la bentonite organophile :** 20 g de bentonite ont été dispersées dans 278 ml d'eau distillée avec agitation vigoureuse à 80°C. Ensuite, la solution de chlorure d'octadécylammonium a été ajoutée à la dispersion de bentonite et la suspension résultante est vigoureusement agitée à 80 °C pendant 8 h. L'argile traitée a été lavée plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à ce que le précipité d'AgCl ne se soit plus produit à température ambiante, après son titrage avec 0,1 N AgNO<sub>3</sub>. L'argile est ensuite filtrée, séchée à 80°C pendant 12 heures dans une étuve.

#### IV.1.2.3. Préparation des nanocomposites

##### a) Dans un mélangeur à deux cylindres

Les flocons en PE, sont introduits dans un mélangeur à deux cylindres à une température de 160°C pendant cinq minutes en leur incorporant progressivement la quantité adéquate de charge, en assurant une bonne homogénéisation. Le mélangeur à deux cylindres est d'une marque SCHWABENTHAN, Les mélanges obtenus sont ensuite découpés en petits carrés (environ 3 cm<sup>2</sup>).

Les matériaux préparés sont ensuite broyés séparément au niveau de l'unité AMIROUCHE (El-Kseur-Bejaïa).



### b) Dans un mélangeur interne

Les flocons en PE, sont introduits progressivement dans le mélangeur interne dont la température est maintenue à 150°C, ensuite la quantité adéquate de charge est incorporée, le mélange est agité pendant cinq minutes avec une vitesse de rotation de 60 tours/mn. Le mélangeur interne est d'une marque BRABENDER, disponible au niveau du laboratoire de l'entreprise SOFIPLAST/CHIALI (Sétif). Chaque matériau préparé est découpé en très petits copeaux à l'aide des ciseaux.

#### IV.1.2.4. Préparation des films

Pour caractériser les nanocomposites, des films d'une épaisseur  $\approx 1$ mm sont préparés au laboratoire sur une plaque chauffante, en chauffant le matériau broyé entre deux feuilles de téflon (200°C) et en appliquant une pression sur elles.

La notation adoptée pour les différentes formulations est donnée dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Notation des nanocomposites

Procédé Charge incorporée	BRABENDER	CYLINDRE
<i>Bentonite</i>	F1B	F1C
<i>Bentonite modifiée avec l'aliquat 336</i>	F2B	/
<i>Bentonite modifiée avec l'octadécylammonium</i>	F3B	F3C
<i>Cloisite 30B</i>	F4B	F4C

### IV.1.3. Techniques de caractérisation

#### IV.1.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IR des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier « Shimadzu FTIR – 8400S », entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

- Dans le cas des poudres (l'argile), les échantillons étaient sous forme de pastilles dans de KBr contenant 1% en masse d'argile préparées à l'aide d'une presse sous une pression de 100 kN pendant 10 mn.
- Dans le cas des films (voir la page 73), ceux-ci sont placés dans un porte-échantillon à film, puis dans l'appareil.

#### IV.1.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des différents échantillons, poudres d'argile ou films ont été enregistrés à l'aide d'un appareil de type « X Pert Pro Panalytical » en utilisant la raie  $\text{K}\alpha_1$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ . Les spectres ont été enregistrés entre  $2\theta = 2$  et  $70^\circ$  avec un pas de 0,01.

#### IV.1.3.3. Microscopie électronique à balayage

La morphologie des nanocomposites et celles des argiles ainsi que la microanalyse (des argiles) ont été enregistrées à l'aide d'un appareil de microscopie électronique à balayage de type « QUANTA 200 ».

#### IV.1.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les thermogrammes des différents échantillons, ont été enregistrés à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type « SETARAM TGA 92 », piloté par un micro-ordinateur. Une masse de 10 à 20 mg est introduite dans un creuset en platine. La vitesse de perte de masse est mesurée à l'aide d'une thermo-balance sous atmosphère d'azote dans un intervalle de température jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ .

#### **IV.1.3.5. Mesure de la surface spécifique (méthode BET)**

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET). Les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil de type « Quantachrome NovaWin2 ». Le même appareil permet de calculer le volume total des pores.

## IV.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

### IV.2.1. Modification de la bentonite

La bentonite a été modifiée par deux alkyl ammonium qui sont l'octadécylammonium et l'aliquat 336. Pour pouvoir évaluer cette modification, on a comparé les deux argiles à la Cloisite 30B, qui est une argile modifiée commerciale.

Ces argiles sont notées : BT pour la bentonite brute (sans modification), BT/OCTA pour la bentonite modifiée avec l'octadécylammonium, BT/A336 pour la bentonite modifiée avec l'aliquat 336 et C30B pour la Cloisite 30B.

#### IV.2.1.1. Caractérisation par la MEB

##### a) La morphologie

La fig. IV.7 représente le micrographe de la bentonite avec un agrandissement x1500, soit une image de 40  $\mu\text{m}$ , qui montre de gros agglomérats de différentes tailles (quelques  $\mu\text{m}$ ), avec une forme non homogène. Pour les particules individuelles, la plupart d'entre elles ont des découpes clairement reconnaissables. Les plaquettes les plus minces tendent à former les agglomérats épais et grands [93].

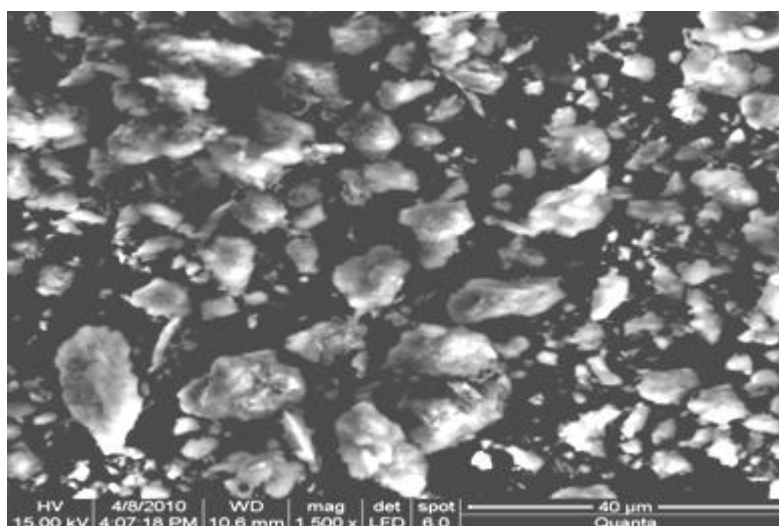
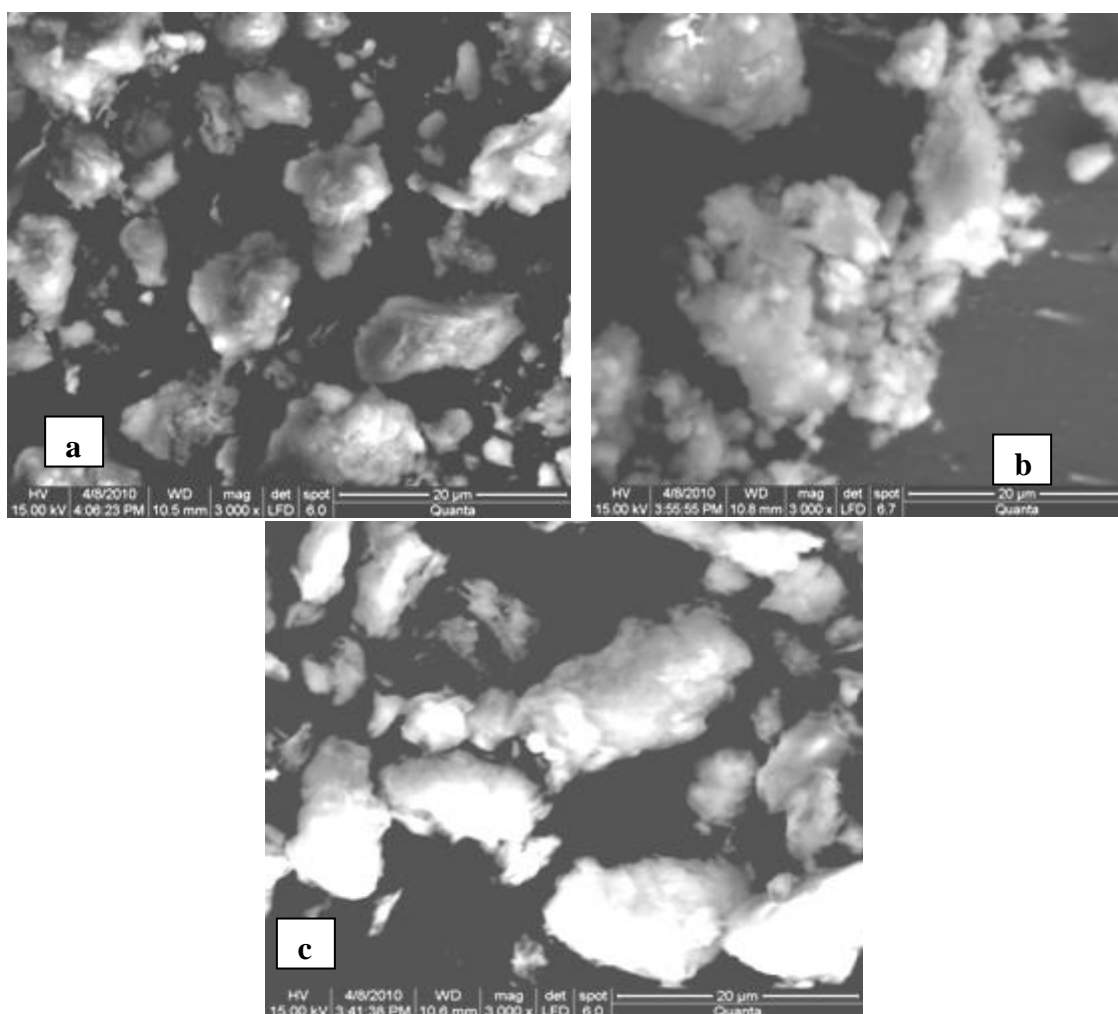


Fig. IV.7 : Micrographie en MEB de la bentonite : x 1500.

La morphologie de la bentonite modifiée avec l'octadécylammonium et de la Cloisite 30B est représentée sur la fig. IV.8, accompagnées de celle de la bentonite avec un agrandissement x 3000. On remarque là que la morphologie des argiles modifiées a changé. Dans le cas de la Cloisite, les agglomérats ont une forme plus au moins homogène. Et dans le cas de la bentonite modifiée avec l'octadécylammonium, les agglomérats présentent une taille moins importante que celle de la bentonite non modifiée, ce qui implique que la modification a détruit la structure primaire flocculée et les particules sont devenues irrégulières dans la forme [94]. Toutefois, ces agglomérats s'agglutinent entre eux, ceci est dû à la nature organique (hydrophobe) de celle-ci par rapport à la bentonite non modifiée qui est hydrophile.



**Fig. IV.8 : Micrographie en MEB de la bentonite (a), de BT/OCTA (b) et de C30B (c) : x 3000.**

### b) Microanalyse

La composition chimique de la bentonite, la BT/OCTA, la BT/A336 et la C30B est donnée dans le tableau IV.7.

On remarque que la bentonite est constituée essentiellement de la silice (Si), qui est l'élément prédominant, de l'aluminium (Al), de l'oxygène (O) et de magnésium (Mg). Cette composition est en accord avec la composition chimique de la montmorillonite dont la formule chimique est  $Si_4O_{10}Al^{3+}_{(2-x)}Mg^{2+}_x(OH)_2$  [34].

Dans le cas de la bentonite modifiée avec l'octadécylammonium ou avec l'aliquat 336, les mêmes éléments sont présents (Si, Al, O, Mg), en plus on remarque la présence non négligeable de l'élément de carbone (C), qui signifie la présence d'une phase organique. Mêmes observations sont notées dans le cas de la Cloisite 30B ; la présence des éléments (Si, Al, O, Mg) et du carbone (C).

**Tableau IV.7 : Composition chimique (en masse) de la BT, B/OCTA, B/A336 et de la C30B.**

Argile Elément	Bentonite	BT/OCTA	BT/A336	C30B
Carbone (C)	/	19,79	18,08	30,15
Oxygène (O)	32,36	36,17	37,13	30,80
Magnésium (Mg)	01,50	01,32	01,46	01,24
Aluminium (Al)	14,91	16,49	15,89	09,67
Silicium (Si)	49,44	26,23	27,32	24,64

Cependant, aucune conclusion ne peut être tirée concernant la répartition de ces éléments, vu que cette microanalyse est une mesure locale et non pas globale.

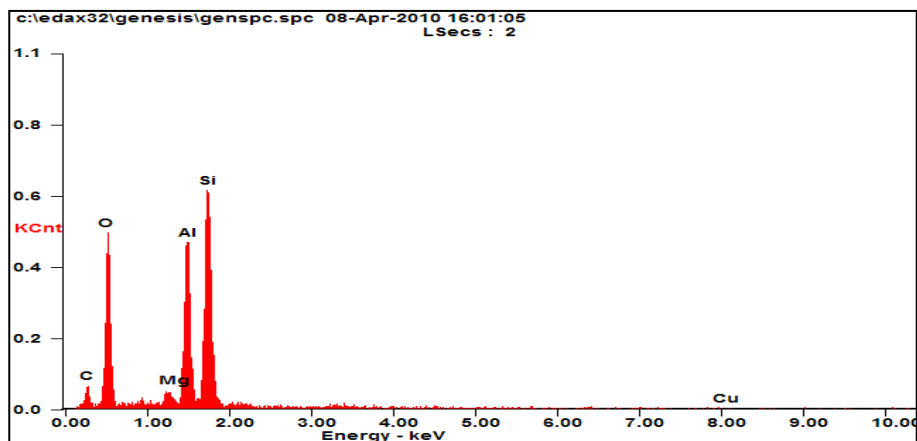


Fig. IV.9 : La microanalyse de la BT/OCTA.

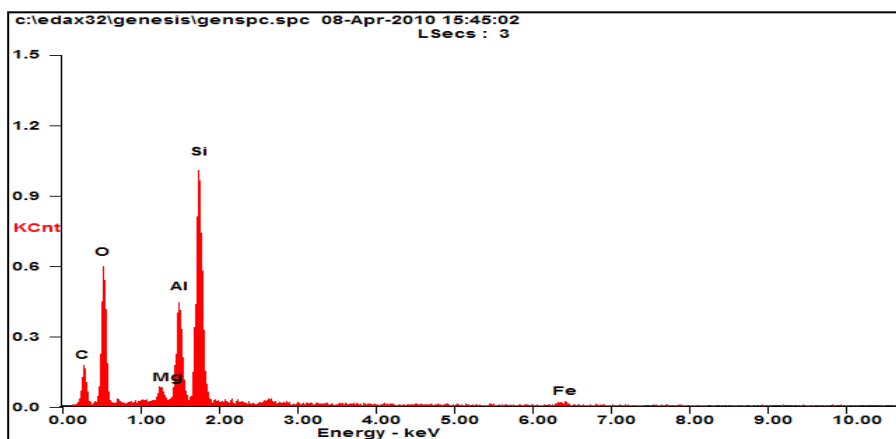
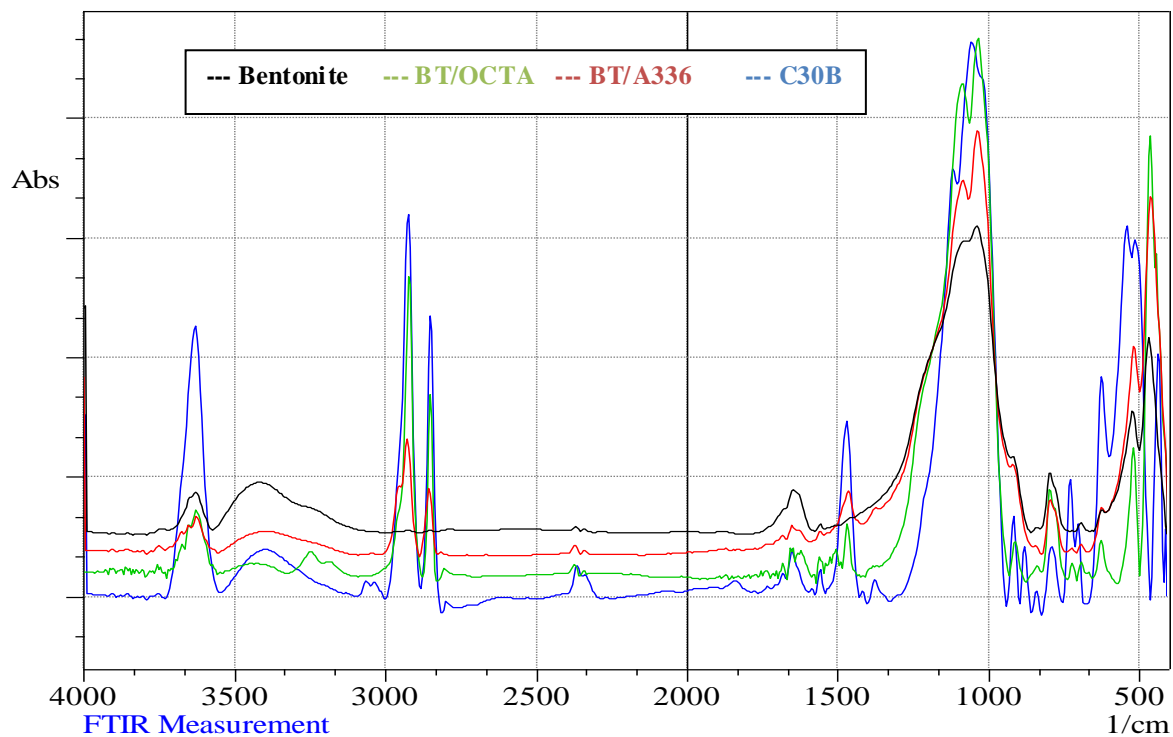


Fig. IV.10 : La microanalyse de la Cloisite 30B.

D'après les résultats du MEB, on peut conclure que la bentonite a été bien modifiée, que ce soit avec l'octadécylammonium ou avec l'aliquat 336, ceci est confirmé par la présence de l'élément de carbone indiquant l'insertion d'une phase organique et par la modification de la morphologie. Toutefois ces résultats vont être complétés par d'autres analyses (IR, DRX, ATG, BET).

#### IV.2.1.2. Spectroscopie IR

Dans le but d'identifier les groupements chimiques que portent les deux argiles, quatre spectres concernant la bentonite, la BT/OCTA, la BT/A336 et la C30B ont été enregistrés entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , superposés et représentés dans la fig. IV.11.



**Fig. IV.11 : Spectres IRTF de la BT, la BT/OCTA, la BT/A336 et la C30B.**

On peut subdiviser les spectres en deux régions, des enregistrements entre 400 et 1800 cm<sup>-1</sup> et des enregistrements entre 1800 et 4000 cm<sup>-1</sup>, ceci permet de mieux identifier les groupements chimiques.



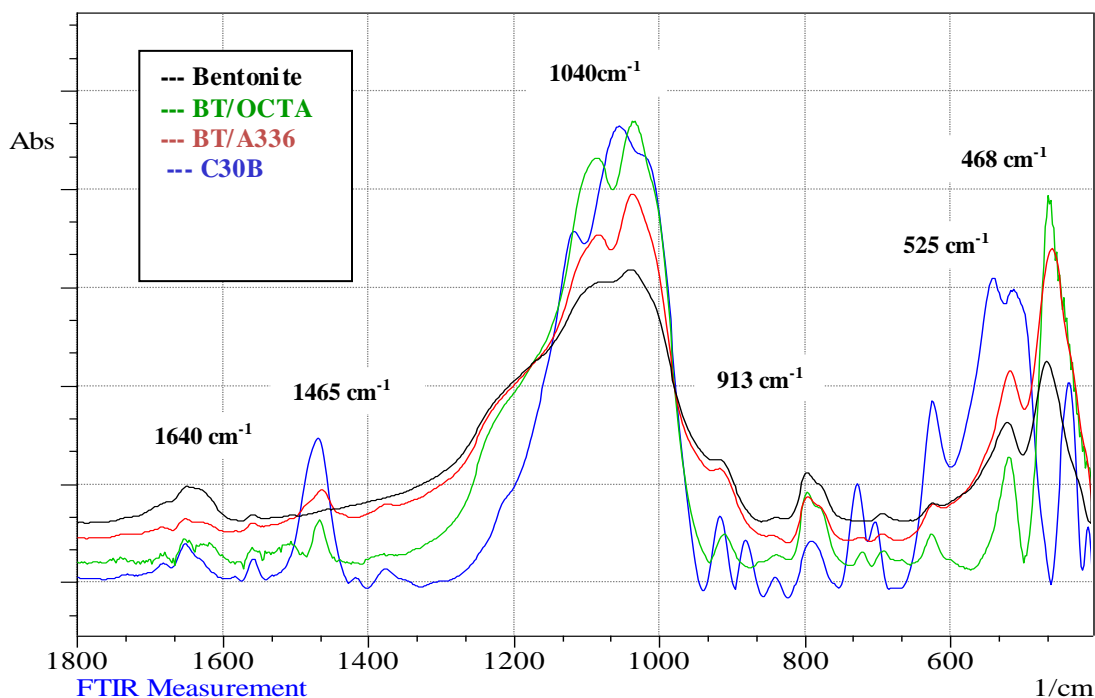


Fig. IV.12 : Spectres IRTF de la BT, la BT/OCTA, la BT/A336 et la C30B entre 1800 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Sur la fig. IV.12, on peut observer les bandes d'absorption suivantes, qui figurent dans les quatre spectres des quatre argiles, centrées à :

- $468 \text{ cm}^{-1}$  ; caractéristique des vibrations de Si–O–Si. [95, 96]
- $525 \text{ cm}^{-1}$  ; caractéristique des Si–O–Al (Al octaédral). [95, 96]
- $913 \text{ cm}^{-1}$  ; caractéristique des vibrations de Al–Al–OH. [95, 96]
- $1040 \text{ cm}^{-1}$  ; caractéristique des vibrations de Si–O. [95, 96]
- $1640 \text{ cm}^{-1}$  ; caractéristique des vibrations de déformation des (H–O–H) des molécules d'eau adsorbées sur l'argile. [95, 96]

En outre, on remarque l'apparition d'une bande d'absorption de faible intensité à  $1465 \text{ cm}^{-1}$ , après la modification des argiles, attribuée aux vibrations de déformation des groupements méthylènes de l'alkyl ammonium [71].

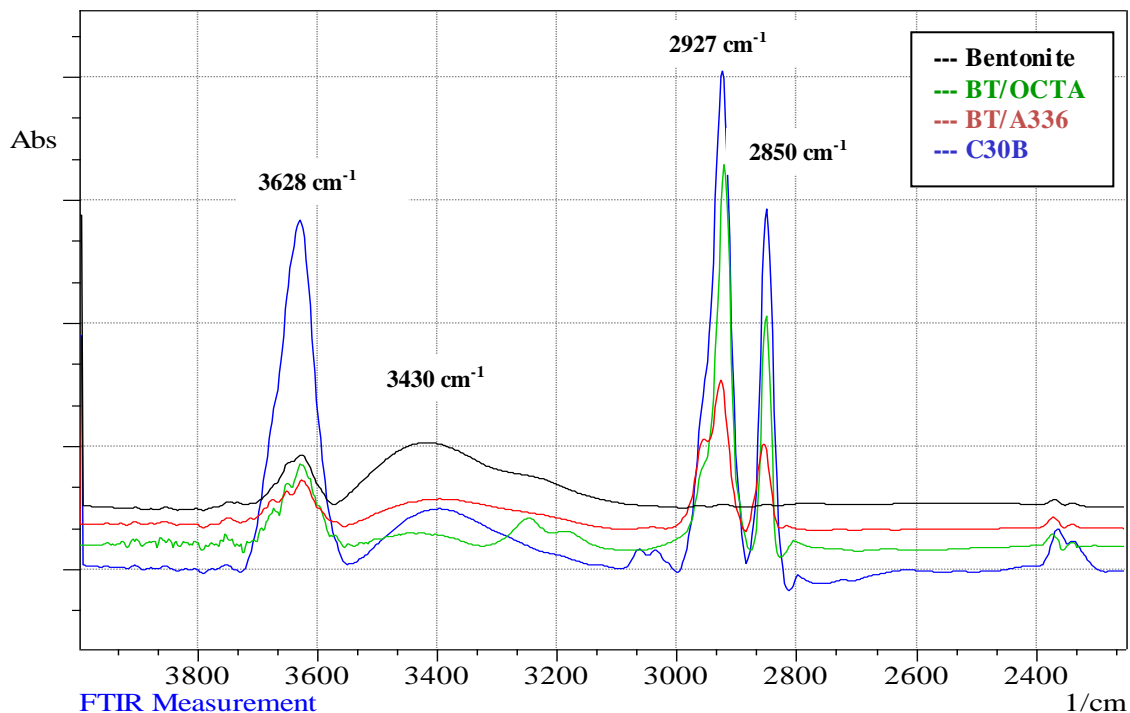


Fig. IV.13 : Spectres IRTF de la BT, la BT/OCTA, la BT/A336 et la C30B entre 4000 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

Entre 2000 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , on note l'apparition de deux bandes d'absorptions chez les quatre argiles qui sont centrées à :

- **3430  $\text{cm}^{-1}$**  ; attribuée aux groupements hydroxyles (molécules d'eau libre et des couches intercalaires) [95].
- **3628  $\text{cm}^{-1}$**  ; attribuée aux vibrations OH des Al-OH, correspondant aux groupements hydroxyles internes, se trouvant entre les feuillets octaédriques et tétraédriques des argiles [95].

Après modification par les alkyl ammoniums, on remarque l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption d'une grande intensité, à **2850** et **2927  $\text{cm}^{-1}$**  ; attribuées respectivement aux modes d'élongation symétriques et asymétriques des  $\text{CH}_2$  [95, 96].

Ainsi, on peut conclure que l'analyse IRTF réalisée sur les bentonites modifiées par les deux alkyl ammonium (aliquat 336 et l'octadécylammonium), révèle que l'échange cationique a été réussi dans le cas des deux tensio-actifs, comme l'indique l'apparition des nouvelles bandes d'absorption à **2850** et **2927  $\text{cm}^{-1}$** , attribuées respectivement aux groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  des ions modifiants. Ces dernières sont aussi présentes dans le spectre de la Cloisite 30B mais absente dans le cas de la bentonite non modifiée.

## IV.2.1.3. Diffraction des rayons X

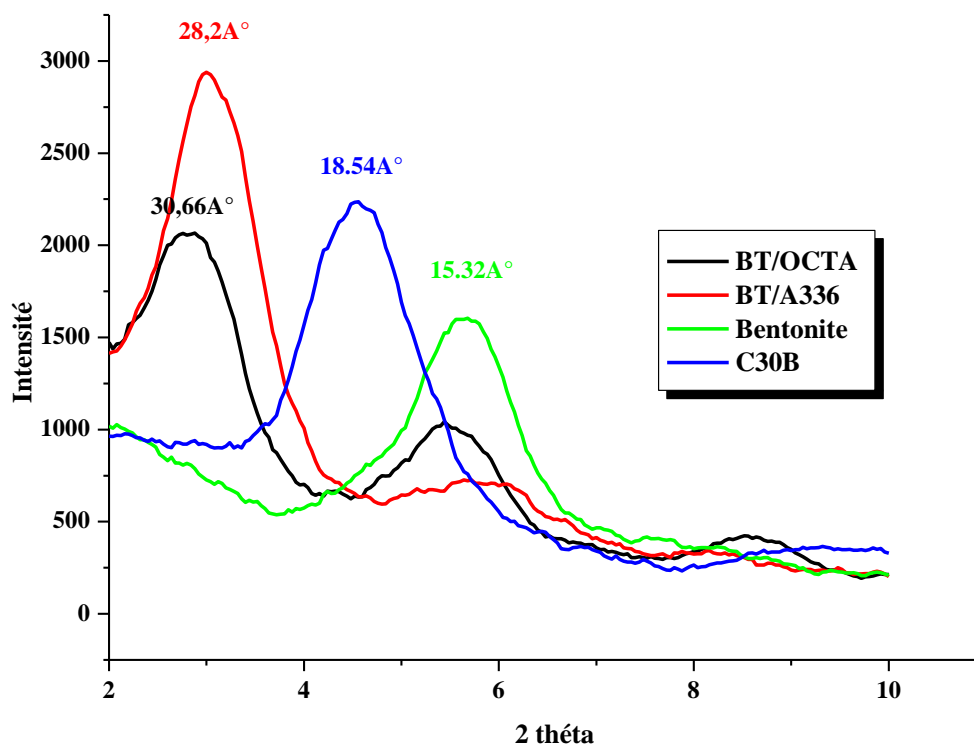


Fig. IV.14 : Diffractogramme de la BT, la BT/OCTA, la BT/A336 et la C30B.

L'analyse par diffraction des rayons X a été utilisée pour suivre l'intercalation des tensio-actifs dans les galeries d'argile et pour fournir plus de détails sur l'arrangement des cations organiques dans les couches intercalaires de la bentonite.

La fig. IV.14 représente les diffractogrammes de la bentonite avant et après sa modification par les deux alkyl ammonium : aliquat 336 et le chlorure d'octadécylammonium, ainsi que le diffractogramme de la Cloisite 30B.

Comme le révèle cette figure, le pic correspondant à une distance interfoliaire de 15,32 Å, qui correspond à la dimension des galeries de la bentonite non modifiée, a été déplacé aux plus petits angles par l'intercalation des ions alkyl ammonium.

En effet, l'intercalation engendre une expansion des galeries interfoliaires, tel que l'angle caractéristique de la bentonite non modifiée est déplacée de  $5,76^\circ$  jusqu'à  $2,88^\circ$ , après sa modification par l'octadécylammonium, et jusqu'à  $3,13^\circ$  après sa modification par l'aliquat 336 ; donc ya une augmentation des distances interfoliaires rapportées dans le tableau IV.8. Ce qui prouve que l'échange cationique a été réussi dans le cas des deux alkyl ammonium.

**Tableau IV.8 : Les distances interfoliaires  $d_{001}$  de la bentonite avant et après sa modification.**

<b>L'argile</b>	<b><math>2\theta^\circ</math></b>	<b><math>d_{001}</math> (<math>\text{A}^\circ</math>)</b>
<i>Bentonite</i>	5,76	15,32
<i>BT/OCTA</i>	2,88	30,66
<i>BT/A336</i>	3,13	28,2
<i>C30B</i>	4,76	18,54

Cependant, la comparaison des distances interfoliaires des bentonites modifiées, révèle que la modification par l'octadécylammonium donne la distance la plus grande, qui est de  $30,66 \text{ A}^\circ$  par rapport à celle de l'aliquat 336 qui est de  $28,2 \text{ A}^\circ$  et par rapport aussi à la Cloisite 30B ( $18,54 \text{ A}^\circ$ ). Ceci est dû à la longueur de la chaîne alkyle de l'ion modifiant ; qui est  $C_{18}$  dans le cas de l'octadécylammonium et  $C_8$  dans le cas de l'aliquat 336, tel que plus la chaîne alkyle est longue, plus la distance interfoliaire est grande.

#### **IV.2.1.4. Thermogravimétrie (ATG)**

La fig. IV.15 ci-dessous représente les thermogrammes ATG de la bentonite modifiée avec l'octadécylammonium et la bentonite modifiée avec l'aliquat 336.

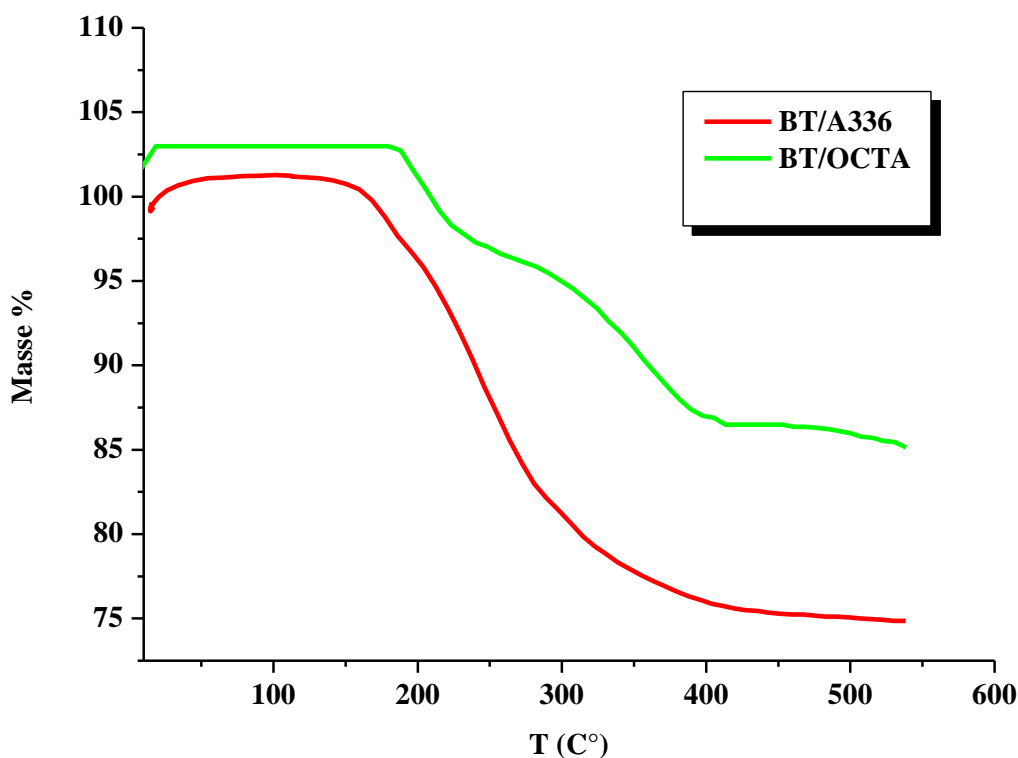


Fig. IV.15. Thermogrammes de la BT/OCTA et la BT/A336.

➤ Dans le cas de la bentonite modifiée avec l'aliquat 336, on observe deux étapes de décomposition, la première commence à partir de 180° C avec une perte de masse de 06%, cette perte de masse est due à la dégradation des agents modifiants (aliquat 336) adsorbés à la surface de la bentonite. Et une deuxième phase qui commence à partir de 220° C avec une perte de masse de 18%, attribuée à la dégradation des ions modifiants logés entre les feuillets des particules argileuses [29].

➤ Dans le cas de la bentonite modifiée avec l'octadécylammonium, on observe deux étapes de décomposition, la première commence à partir de 223° C avec une perte de masse de 05%, cette perte de masse est due à la dégradation des agents modifiants (l'octadécylammonium) adsorbés à la surface de la bentonite. Et une deuxième phase qui commence à partir de 282° C avec une perte de masse de 9%, attribuée à la dégradation des ions modifiants logés entre les feuillets des particules argileuses [29].

#### IV.2.1.5. Etude de la porosité et de la surface spécifique

Les résultats concernant l'étude de la surface spécifique et la porosité de la bentonite et des bentonites modifiées avec l'octadécylammonium ou l'aliquat 336 sont présentés dans le tableau IV.9.

On remarque d'après ces résultats qu'il y a eu une diminution de la surface spécifique de la bentonite après sa modification, tel que dans le cas de la bentonite modifiée avec l'octadécylammonium, sa surface spécifique est  $13 \text{ m}^2/\text{g}$  et dans le cas de la bentonite modifiée avec l'aliquat 336 elle est  $14 \text{ m}^2/\text{g}$ . De même, le volume total des pores de la bentonite a aussi diminué après modification avec un rapport de 10 dans le cas des deux bentonites modifiées. En outre, on remarque aussi que les valeurs de la surface spécifiques et des volumes des pores des bentonites modifiées (BT/OCTA ou la BT/A336) sont presque égales. Cette diminution indique donc que la modification a eu lieu.

Ces résultats sont conformes avec ceux de **M. Wieczorek et Al. [96]**, qui ont observé une diminution de la surface spécifique et de volume total des pores de la bentonite après sa modification avec le N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane.

La diminution de la surface spécifique peut être attribuée aux sites d'échange qui étaient saturés par les molécules d'agent modifiant ayant une grande taille moléculaire, provoquant ainsi l'inaccessibilité de l'azote gazeux à la surface interne et le blocage des micropores de l'argile organophile [98].

**Tableau IV.9 : Les caractéristiques de la BT, de la BT/OCTA et de la BT/A336.**

Argile \ Caractéristiques	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume totale des pores ( $\text{cc/g}$ )
Bentonite	480,8	0,73
BT/OCTA	14,0	0,083
BT/A336	13,0	0,084

## IV.2.2. Caractérisation des nanocomposites

Afin de comparer l'état de dispersion des différentes charges au sein de la matrice polymère, les nanocomposites sont préparés par deux procédés : dans un PLASTOGRAPH (mélangeur interne) et dans un mélangeur à deux cylindres. Par chaque procédé, des formulations ont été préparées avec les flocons de PE traité et 3% en masse de bentonite, ou de bentonite modifiée avec l'octadécyl ammonium, ou modifiée avec l'aliquat 336 ou de Cloisite 30B.

La structure des composites préparés est analysée par diffraction des rayons X (DRX) et par la microscopie électronique à balayage (MEB).

### IV.2.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les images en MEB des nanocomposites F1B, F3B, F3C, F4B et F4C sont représentées sur les fig. IV.16 (a, b), IV.17 (c, d) et IV.18 (e, f) qui suivent.

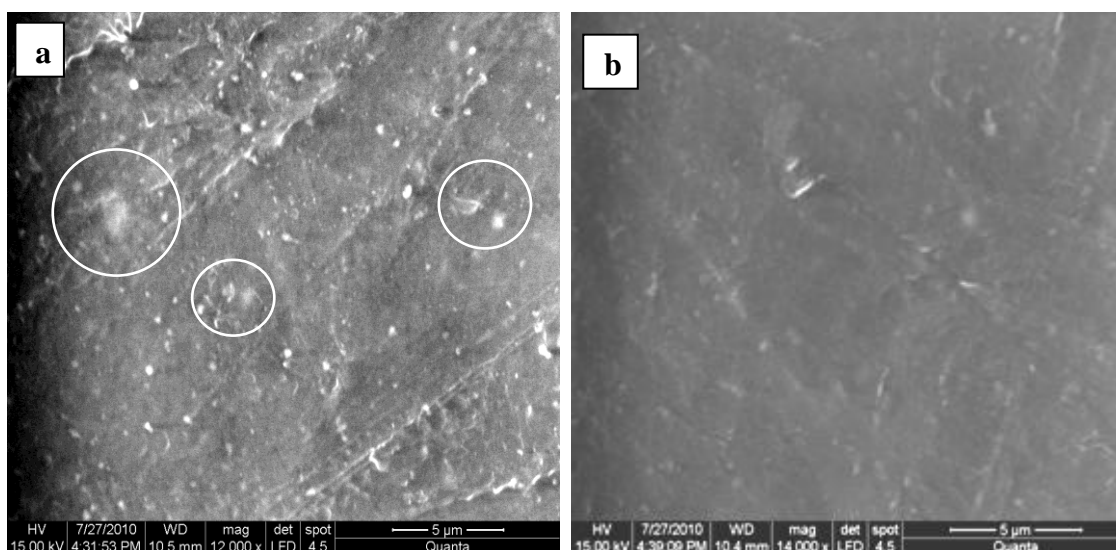
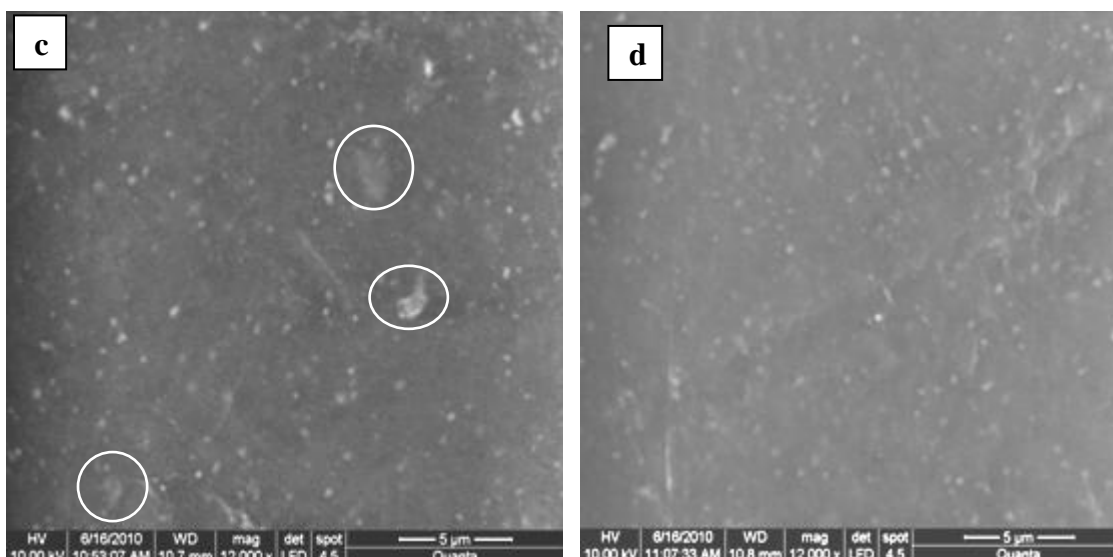
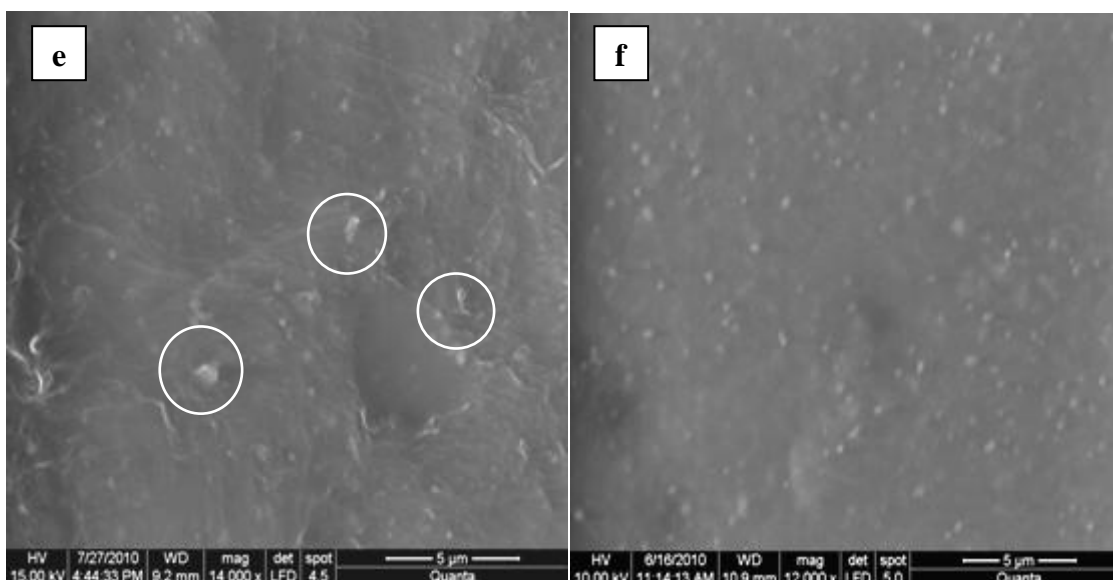


Fig. IV.16 : Micrographie en MEB des nanocomposites F1B (a) et F2B (b).



**Fig. IV.17 : Micrographie en MEB des nanocomposites F3C (c) et F3B (d)**



**Fig. IV.18 : Micrographie en MEB des nanocomposites F4C (e) et F4B (f)**

**Avec :**

**F1B :** Nanocomposite PE/ bentonite non modifiée préparé dans un brabender.

**F2B :** Nanocomposite PE/ bentonite modifiée avec l' A336 préparé dans un brabender.

**F3B :** Nanocomposite PE/ bentonite modifiée avec l'octadécylammonium préparé dans un brabender

**F3C :** Nanocomposite PE/ bentonite modifiée avec l'octadécylammonium préparé dans mélangeur à deux cylindres.

**F4B :** Nanocomposite PE/ Cloisite 30B préparé dans un brabender.

**F4C :** Nanocomposite PE/ Cloisite 30B préparé dans un mélangeur à deux cylindres.



La fig. IV.16 (a), représente le micrographe en MEB du nanocomposite PE/bentonite non modifiée, celui-ci montre que les agrégats des nanoparticules sont grands par rapport à ceux des composites F2B, F3B, F3C, F4B et F4C (voir les fig. IV.16 (b), IV.17 (c, d), IV.18 (e, f)), dont les argiles sont modifiées. Donc la modification de l'argile avant son incorporation à la matrice polymère favorise bien sa dispersion dans le polymère, mêmes observations ont été notées par **S.K. Sharma et S.K. Nayak [99]**. Toutefois, cette dispersion dépend aussi du procédé d'élaboration de ces nanocomposites et de la nature de l'argile modifiée.

#### **a) Effet du procédé de préparation**

La dispersion des charges au sein de la matrice PE dépend du procédé d'élaboration de ces nanocomposites. On remarque que la taille des nanoparticules est plus grande dans le cas des nanocomposites préparés dans un mélangeur à deux cylindres (voir les figures IV.17 (c) et IV.18 (e)).

Par contre, les nanocomposites préparés dans un PLASTOGRAPH, présentent une morphologie plus au moins homogène où les agrégats sont bien dispersés dans la matrice avec une taille presque identique.

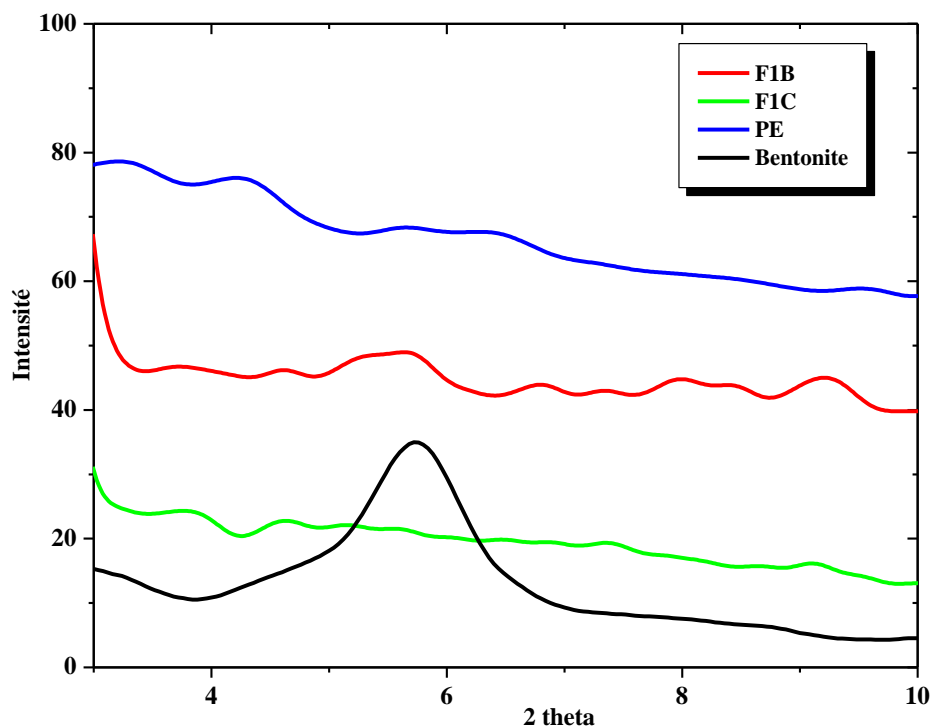
#### **b) Effet de la nature de l'argile modifiée**

En outre, cette dispersion est fonction aussi de la nature de l'argile modifiée incorporée. On remarque d'après les fig. IV.16 (b), IV.17 (d) et IV.18 (f) ; dans le cas des composites préparés dans un PLASTOGRAPH ; que la taille des nanoparticules est plus grande dans le cas du nanocomposite F4B que le nanocomposite F3B. Tandis que, ces nanoparticules ont presque disparu dans le cas du nanocomposite F2B où les agrégats sont finement dispersés dans la matrice polymère.

#### **IV.2.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX)**

Les nanocomposites F1B, F1C, F2B, F3B, F3C, F4B et F4C ont été caractérisés par DRX, cette technique permet d'étudier la morphologie du nanocomposite. Les diffractogrammes de ces composites sont illustrés dans les fig. IV.19, IV.20, IV.21 et IV.22.

## ➤ Composites PE récupéré/BT



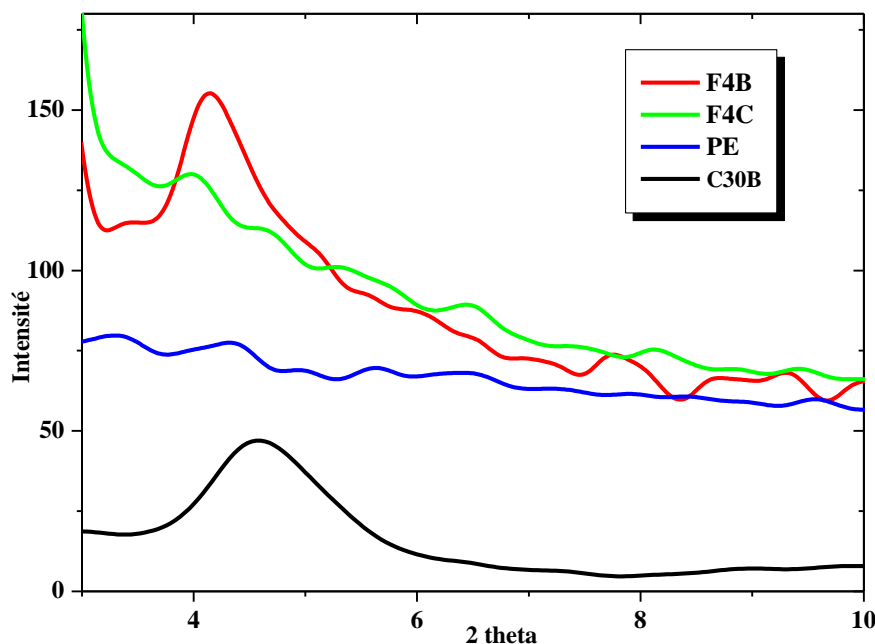
**Fig. IV.19 : Diffractogramme des nanocomposites F1B, F1C, du PE traité et de la bentonite.**

La fig. IV.19 ci-dessus représente les diffractogramme des nanocomposites F1B, F1C préparés par incorporation de 3% en masse de bentonite non modifiée au PE traité, respectivement dans un brabender et dans un mélangeur à deux cylindres, accompagnés des diffractogrammes du PE traité ainsi celui de la bentonite non modifié.

On peut remarquer que dans le cas des deux nanocomposites, le pic caractéristique de la bentonite est disparu. Cette disparition peut être attribuée à une morphologie exfoliée. Toutefois, en DRX, la disparition du pic n'est pas un argument suffisant pour affirmer l'obtention de morphologie exfoliée. Cette disparition du pic peut être causée par une forte désorganisation de la charge au sein du polymère rendant impossible la détection d'un signal en diffraction des rayons X [40], et ceci le confirme les résultats du MEB, où des agrégats de différentes tailles apparaissent. Donc, F1B et F1C sont des microcomposites.

➤ **Composites PE récupéré/ C30B**

La fig. IV.20 ci-dessous représente le diffractogramme des nanocomposites F4B, F4C préparés par incorporation de 3% en masse de Cloisite 30B au PE traité, respectivement dans un brabender et dans un mélangeur à deux cylindres, accompagnés des diffractogrammes du PE traité ainsi celui de la Cloisite 30B.

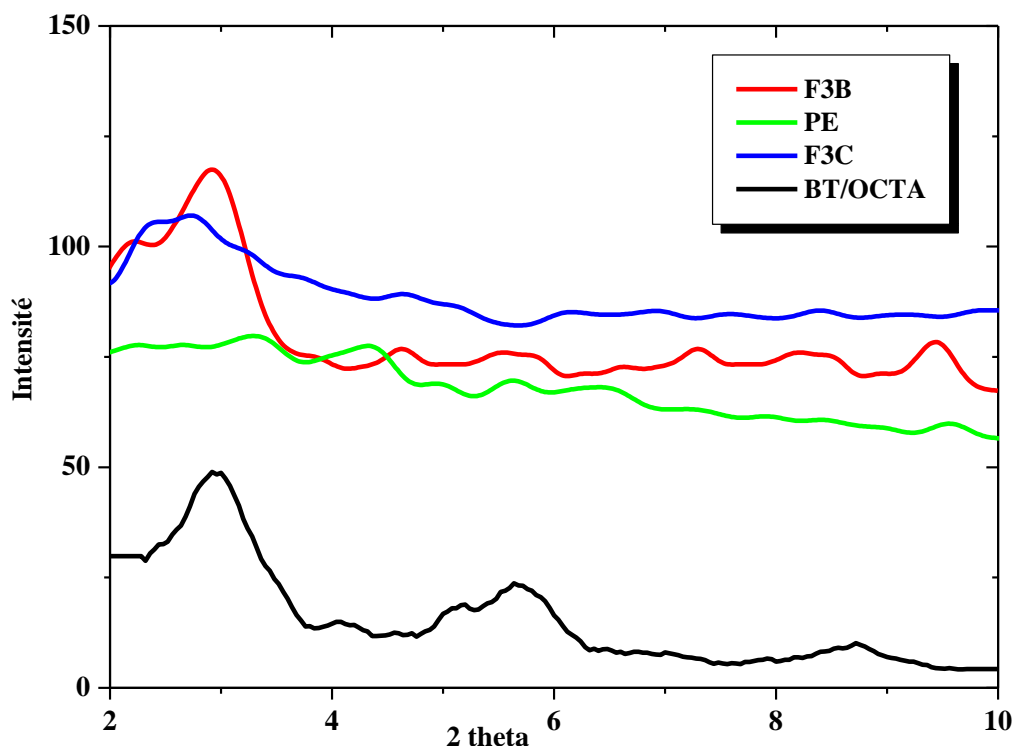


**Fig. IV.20 : Diffractogramme des composites F4B, F4C, du PE traité et de la Cloisite 30B.**

Dans ce cas, on remarque un déplacement du pic de diffraction caractéristique de la Cloisite 30B vers les angles plus petits, tel que ce pic s'est déplacé de  $4,76^\circ$  jusqu'à  $4,12^\circ$ , ceci indique que le nanocomposite F4B est un nanocomposite qui présente une structure de type intercalée.

Dans le cas du nanocomposite F4C, on remarque que le spectre ne présente pas un pic très net mais plutôt une bosse, ce qui signifie que le nanocomposite F4C est un nanocomposite qui présente une structure de type intercalée désordonnée [29].

➤ Composites PE récupéré/ BT/OCTA



**Fig. IV.21 : Diffractogramme des composites F3B, F3C, du PE traité et de la BT/OCTA.**

La fig. IV.21 ci-dessus représente le diffractogramme des nanocomposites F3B, F3C préparés par incorporation de 3% en masse de bentonite modifiée avec l'octadécylammonium au PE traité, respectivement dans un brabender et dans un mélangeur à deux cylindres, accompagnés des diffractogrammes du PE traité ainsi celui de la BT/OCTA.

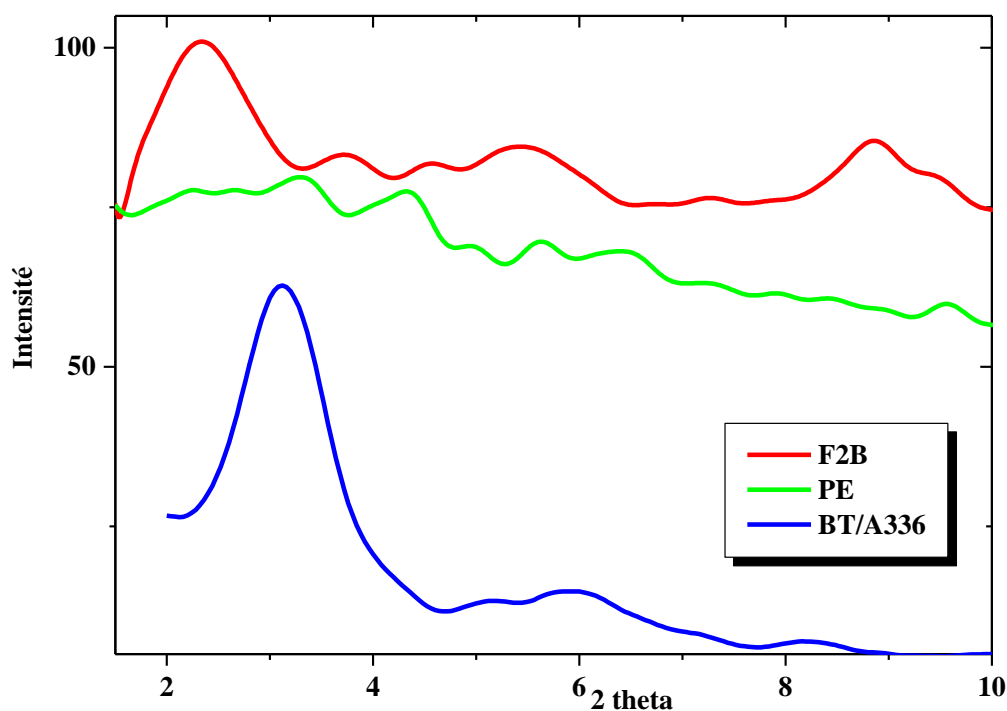
Dans ce cas, on remarque un déplacement du pic de diffraction caractéristique de la BT/OCTA vers les angles plus petits, tel que ce pic s'est déplacé de  $2,88^\circ$  jusqu'à  $2,84^\circ$ , ceci indique que le nanocomposite F3B est un nanocomposite qui présente une structure de type intercalée.

Dans le cas du nanocomposite F3C, on remarque que le spectre ne présente pas un pic très net mais plutôt une bosse, ce qui signifie que le nanocomposite F4C présente une structure de type intercalée désordonnée [29].

➤ **Composites PE récupéré/ BT/A336**

La fig. IV.22 ci-dessous représente le diffractogramme du nanocomposite F2B, préparé par incorporation de 3% en masse de bentonite modifiée avec l'aliquat 336 au PE traité, dans un brabender, accompagné des diffractogrammes du PE traité ainsi que celui de la BT/A336.

Dans ce cas, on remarque un déplacement du pic de diffraction caractéristique de la BT/A336 vers les angles plus petits, tel que ce pic s'est déplacé de  $3,13^\circ$  jusqu'à  $2,31^\circ$ , ceci indique que ce nanocomposite est un nanocomposite qui présente une structure de type intercalée [29].



**Fig. IV.22 : Diffractogramme des nanocomposites F2B, du PE traité et de la BT/A336.**

D'après ces résultats, on peut conclure que le procédé de préparation des nanocomposites influence nettement la dispersion de la charge lamellaire au sein de la matrice polymère, influence donc la structure du nanocomposite formulé. Tel que, on a eu des nanocomposites avec une structure intercalée désordonnée dans le cas des nanocomposites préparées dans un mélangeur à deux cylindres, et une morphologie intercalée dans le cas des nanocomposites préparés dans un PLASTOGRAPH.

En outre, on remarque aussi que la nature de l'argile incorporée au polymère influence aussi sa dispersion, étant donné que la distance inter-lamellaire des feuillets d'argile est plus grande dans le cas du F2B par rapport aux autres nanocomposites F3B et F4B, quoique ces derniers présentent la même structure, qui est la structure intercalée.

**Tableau IV.10 : Distances interlamellaires (d) des nanocomposites préparés dans un PLASTOGRAPH**

<b>Nanocomposites préparés dans un PLASTOGRAPH</b>	<b>d (Å)</b>
F1B	/
F2B	37,7
F3B	31,5
F4B	21,5

La modification de l'argile (la rendre organophile), donc la rendre compatible avec le polymère est un paramètre très important qui permet la dispersion des feuillets d'argile au sein de la matrice polymère.

## IV.2.2.3. La stabilité thermique

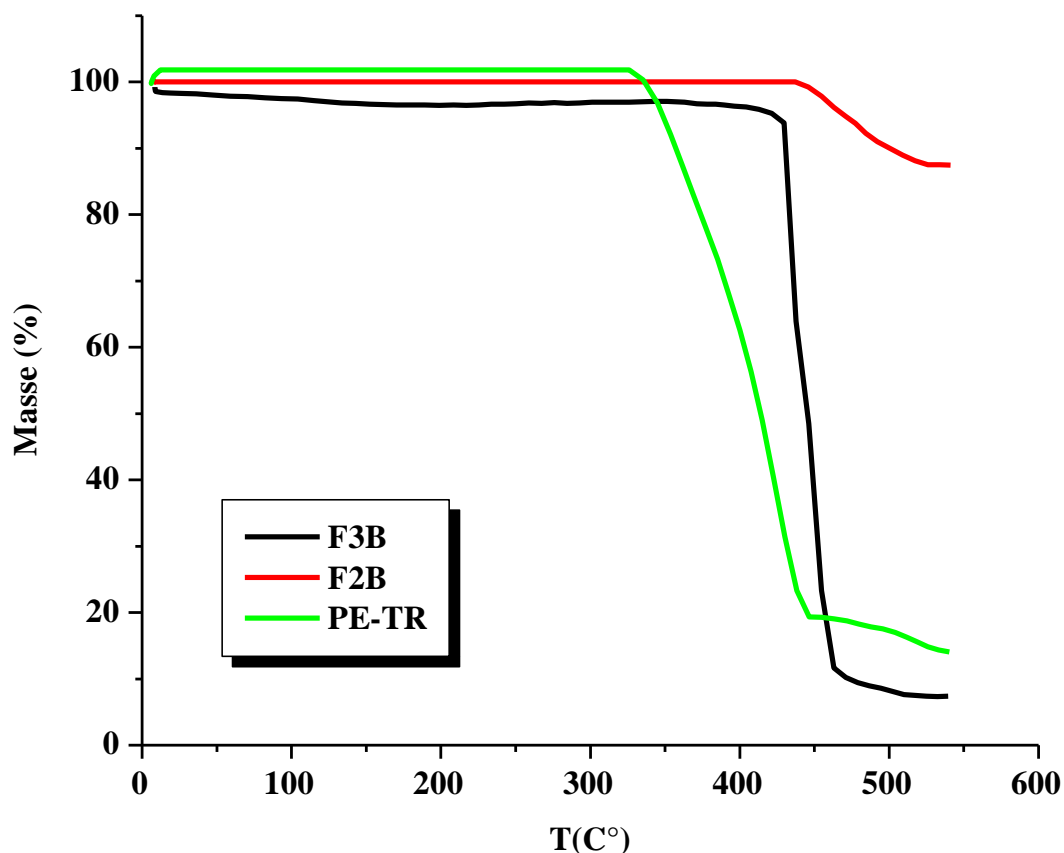


Fig. IV.23 : Thermogrammes du PE-TR et des nanocomposites F2B et F3B.

L'effet de l'incorporation de la bentonite modifiée avec l'aliquat 336 ou avec l'octadécylammonium, sur la stabilité thermique des nanocomposites à matrice PE-T est montré dans la fig. IV.23. Les températures de début de dégradation ainsi que les pertes de masse, sont données dans le tableau IV.11.

Tableau IV.11 : Les températures  $T_d$  et les pertes de masse (m)

Echantillon	$T_d$ (°C)	m (%)
PE-TR	311,3	81
F3B	412,8	84
F2B	446	12,5

On remarque que les températures  $T_d$  augmentent dans le cas des deux nanocomposites par rapport au PE-TR. La température de début de dégradation augmente de 100°C dans le cas du F3B et de 133°C dans le cas du F2B. Mais il y a une légère augmentation de la perte de masse dans le cas du F2B et une brève diminution de cette masse dans le cas du F3B ; ainsi on peut conclure qu'il y a eu une nette amélioration de la stabilité thermique du PE traité après lui avoir incorporée une charge argileuse.

L'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites peut être attribuée à l'effet isolant thermique des charges aussi bien à leur fonction barrière envers les molécules volatiles résultant de la décomposition thermique. Cet effet résulte de l'augmentation de la tortuosité du chemin de diffusion des gaz [100].

On peut aussi remarquer que l'argile modifiée avec l'aliquat 336 stabilise mieux le PE-TR que l'argile modifiée avec l'octadécylammonium. Toutefois, on a observé dans la partie **IV.2.1.4** de ce chapitre, que l'argile modifiée avec l'octadécylammonium est plus stable thermiquement. Ceci est dû dans ce cas à l'état de dispersion de cette argile dans la matrice polymère, tel que, la partie **IV.2.2.1** et **IV.2.2.2** de ce chapitre, montre que l'argile modifiée avec l'aliquat 336 est mieux dispersée dans le PE-TR que l'argile modifiée avec l'octadécylammonium.

**S.K. Sharma et S.K. Nayak [99]** ont étudié la stabilité thermique des nanocomposites PP/montmorillonite modifiée avec l'octadécylammonium. Les courbes ATG de ces nanocomposites ont montré que la montmorillonite modifiée avec l'octadécylammonium améliore la stabilité thermique du PP, en augmentant sa température de début de dégradation de 302 jusqu'à 335°C, donc de 33°C. Ils ont remarqué aussi que l'ajout de 20% de compatibilisant PP-g-MA aux nanocomposites pp/ montmorillonite modifiée avec l'octadécylammonium améliore la dispersion de la charge argileuse au sein de la matrice PP et fait augmenter sa température de début de dégradation jusqu'à 366°C, donc, de 64°C. Ainsi, la stabilité thermique des nanocomposites dépend de la quantité de charge incorporée et de l'état de sa dispersion [99].

## CONCLUSION

La préparation de nanocomposites à base d'un polymère récupéré ne diffère pas de celle utilisant un polymère vierge.



Dans ce travail, nous avons obtenu un microcomposite en incorporant une bentonite non modifiée au polymère, quoique, ce matériau est préparé dans un PLASTOGRAPH. Et nous avons obtenu des nanocomposites de type intercalés désordonnés alors que, les charges incorporées au polymère sont modifiées.

Les nanocomposites de type intercalés ne sont obtenus qu'en les préparant dans un PLASTOGRAPH et en leur incorporant une charge modifiée.

Dans le cas des polymères, recyclés ou vierges, la bonne dispersion de la charge au sein de la matrice est un paramètre crucial, et qui ne peut être obtenue que par incorporation d'une charge lamellaire bien modifiée afin de lui conférer un caractère organophile compatible avec la nature organique du polymère, et par un procédé permettant d'avoir une bonne homogénéisation de la charge au sein de la matrice.

En outre, la stabilité de ces nanocomposites préparés avec les deux argiles modifiées est nettement améliorée par rapport au PE traité, cette stabilité est meilleure dans le cas de la bentonite modifiée avec l'aliquat 336, dont la dispersion dans la matrice polymère est meilleure.

# **CONCLUSION GENERALE**

Dans la première partie de ce travail, l'emballage en PEBD des pochettes de lait a été désencré, traité et ré-extrudé, pour être ensuite caractérisé par IRTF, par mesure du taux de gonflement dans des solvants de différentes polarités et par ATG.

Cette caractérisation révèle que le polymère récupéré exhibe des manifestations de début de dégradation, par une réticulation, et une scission de chaînes que montre la spectroscopie IRTF (apparition des groupements caractéristiques de l'oxydation et l'augmentation de l'indice des carbonyles), et la thermogravimétrie qui indique une diminution de la stabilité thermique. Le désencrage de cet emballage par un tensioactif cationique (l'aliquat 336) a été étudié dans différentes conditions. Cette étude indique aussi que ce désencrage est une opération écologiquement saine et qui nécessite des conditions très raisonnables de température (<50C°), de concentration (de 5 à 10xCMC), de temps de pré-trempage, mais un pH un peu élevé. Le désencrage des déchets plastiques demeure une étape indispensable avant toute opération de recyclage.

La deuxième partie du travail est consacrée à l'étude de la possibilité de préparer des nanocomposites à base du PE récupéré et d'une argile modifiée.

La capacité du PE traité de s'intercaler et disperser les feuillets d'argiles organiquement modifiés a été étudiée en faisant varier la nature chimique de l'ion modifiant de la bentonite et en faisant varier aussi le procédé d'élaboration de ces nanocomposites. En outre la stabilité thermique de ces derniers a été étudiée.

On a pu constater d'après cette étude, que l'échange cationique est réussi dans le cas des deux bentonites modifiées avec l'octadécylammonium ou avec l'aliquat 336, cependant, l'argile modifiée avec ce dernier se disperse mieux dans la matrice PE traité, comme l'indique la caractérisation des nanocomposites par la MEB et la DRX.

La bonne dispersion de la charge argileuse au sein de la matrice polymère dépend de la nature de l'argile incorporée et de procédé de préparation. Plus l'argile est organophile, plus la dispersion des particules est plus fine. Et plus le procédé de préparation apporte un bon cisaillement, plus la dispersion de la charge est homogène.

En outre, la stabilité de ces nanocomposites préparés avec les deux argiles modifiées est nettement améliorée par rapport au PE traité, cette stabilité est meilleure dans le cas de la bentonite modifiée avec l'aliquat 336. La stabilité thermique des nanocomposites dépend de la quantité de charge incorporée et de l'état de sa dispersion

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, « *The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals* », Progress in Energy and Combustion Science, 36, 103–129, (2010).
- [2] A. Choudhurya, M. Mukherjeea, B. Adhikari, “ *Thermal stability and degradation of the post-use reclaim milk pouches during multiple extrusion cycles*”, Thermochemica Acta 430 87–94, (2005).
- [3] A. Choudhurya, S. Kumar, B. Adhikari, « *Recycled milk pouch and virgin low density polyethylene/linear low density polyethylene based coir fiber composites*», Journal of Applied Polymer Science, 106, n°2, 775-785, (2007).
- [4] A. Choudhurya et B. Adhikari, « *Recycled milk pouch and virgin low density polyethylene/linear low density polyethylene based jute fiber composites*», Polymer composites, 28, n°1, 78-88, (2007).
- [5] A. Choudhurya et B. Adhikari, « *Dynamic vulcanisation of recycled milk pouches (LDPE-LLDPE) and EPDM blends using dicumyl peroxide* », Polymer International, 56, n°10, 1213-1223, (2007).
- [6] A. Choudhurya, M. Mukherjeea, B. Adhikari, « *Mixtures of recycled milk pouches with a virgin LDPE-LLDPE blend*», Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technologie, 21, n°3, 219-230, (2005).
- [7] M. Carrega et Coll. « *Matériaux polymères* », 2<sup>ème</sup> édition Dunod, Paris, (2007).
- [8] C.G. Roffey, “ *Photopolymerization of Surface Coatings*”, Wiley, New York, 201–204, 209–213, 244–256, (1982).
- [9] Hatice G., John F.S, Sherril D. C., Brian P. G., F. Riddell, “ *Use of surfactants to remove water based inks from plastic films*”, Physicochemical and Engineering Aspects, 189, 55–64, (2001).
- [10] V. Durrieu et M-C Gasquet, « *Flexographie UV : quel avenir ?* », mémoire d’ingénieur, Grenoble INP-Pagora (1999).
- [11] B. Bourque et S. « *Lyrique, L’emballage hors papier et carton* », mémoire d’ingénieur, Grenoble INP-Pagora (2002).
- [12] European Plastic Converters, [www.packplast.org](http://www.packplast.org)
- [13] Chambre Syndicale de l’Emballage en Matière Plastique, [www.packplast.org](http://www.packplast.org).
- [14] Syndicat Français des Films Plastiques, [www.filmplastique.org](http://www.filmplastique.org)
- [15] Subramanian PM, “ *Plastics recycling and waste management in the US*”. Resource, Conservation and Recycling, 28, 253–263, (2000).

[16] Kallel T., « *Etude des mélanges PE/PS contribution au recyclage* », thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (2003).

[17] Massardier V., « *Le recyclage des mélanges de polymères thermoplastiques. Aspects thermodynamiques, chimiques et applications industrielles* », UMR CNRS 5627, INSA de Lyon. Éditions Scientifiques et Médicales Elsevier SAS, (2002)

[18] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, « *Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review*», Waste Management, 29, 2625–2643, (2009).

[19] Guillermina B., Roger L. C., Tibor C., Olgun G., A. Le Moele, Weiwei L., Ajit S., Jingtian Y., Traian Z., « *Polymer recycling: potential application of radiation technology*», Radiation Physics and Chemistry, 64, 41–51, (2002).

[20] Arthur A. G., Salmiaton A., J. Hernandez-Martinez, A. Akah, « *Feedstock recycling of polymer wastes*», Current Opinion in Solid State and Materials Science, 8, 419–425, (2004).

[21] R. Lopez-Fonseca a, I. Duque-Ingunza a, B. de Rivasa, S. Arnaiz b, J.I. Gutiérrez-Ortiz, « *Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts* », Polymer Degradation and Stability, 95, 1022-1028, (2010).

[22] G. Vicente, J. Aguado, D.P. Serrano, N. Sanchez, “*HDPE chemical recycling promoted by phenol solvent*”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 85 (2009) 366–371.

[23] N. K. Ciliz, E. Ekinici, C. E. Snap, « *Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene* », Waste Management, 24, 173–181, (2004).

[24] N. Miskolczia, L. Bartha, G. Deaka, B. Joverb, D. Kallo, “*Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste*”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 72, 235–242, (2004).

[25] D.S. Achilias, C. Roupakias, P. Megalokonomos, A.A. Lappas, E.V. Antonakou, “*Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP)*”, Journal of Hazardous Materials, 149, 536–542, (2007).

[26] Aznar, M.P., Caballero, M.A., Sancho, J.A., Francs, E., « *Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant*”. Fuel Processing Technology 87 (5), 409–420, (2006).

[27] Asmaa Gaboune, « *Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite*», mémoire, Université LAVAL, Québec, Canada, (2006).

[28] S. Pavlidoua, C.D. Papaspyrides, « *A review on polymer-layered silicate nanocomposites* », Progress in Polymer Science, 33, 1119–1198, (2008).

[29] M. W. Lertwimolnun, « *Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis* », thèse doctorat, Ecole Des Mines De Paris, France, (2006).

[30] NGO Thi Thanh Van, « *Elaboration de mousses polystyrène/silicates lamellaires en milieu supercritique* », Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France, (2007).

[31] L. B. de Paiva, A. R. Morales, Francisco R. Valenzuela Diaz, « *Organoclays: Properties, preparation and applications* », Applied Clay Science 42, 8–24, (2008).

[32] Kwolek, T., Hodorowicz, M., Standnick, K., Czapkiewicz, J., « *Adsorption isotherms of homologous alkyldimethyl-benzylammonium bromides on sodium montmorillonite* ». J. Colloid Interface Sci. 264, 14–19 (2003).

[33] Lee, J.Y., Lee, H.K., « *Characterization of organobentonite used for polymer Nanocomposites* ». Mater. Chem. Phys. 85, 410–415 (2004).

[34] A. Vermogen, « *Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires* », thèse doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (2006).

[35] Boucard S., « *Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu* », thèse doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (2004).

[36] F. Piscitelli, P. Posocco, R. Toth, M. Fermeglia, S. Pricl, G. Mensitieri, M. Lavorgna, « *Sodium montmorillonite silylation : Unexpected effect of the aminosilane chain length* », Journal of Colloid and Interface Science, 351, 108–115, (2010).

[37] M. N. Andres Perez, « *Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nanocomposites Silicones* », thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, (2008).

[38] P. Amarelis, « *Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires* », thèse doctorat, Université Paris 6, France (2005).

[39] Alexandre M. et Dubois P., « *Polymer-layered silicates nanocomposites: preparation, properties and uses of nwe class of materials* ». Mater. Sci. Eng. Reports, 28, 1-63 (2000).

[40] S. Solarski, « *Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites* », thèse de doctorat, l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France, (2006).

[41] Burgentzle D. « *Nouvelles formulations thermoplastiques ou réactives de revêtements nanocomposite à base de silicates lamellaires*. Thèse de doctorat, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France (2003).

[42] Yano K. Usuki A, Ocada A., Kurauchi T., Kamigato O., « *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid* », Journal of Applied Polymer Science, 31, 2493-2498, (1993).

[43] Wagener R. and Reisinger T.J.G., « *A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites* ». Polymer, 44, 7513–7518, (2003).

- [44] Incarnato L., Scarfato P., Scatteia L., Acierno D., “*Rheological behavior of new melt compounded copolyamide nanocomposites*”. *Polymer*, 45, 3487–3496, (2004).
- [45] Bourbigot S., VanderHart D.L., Gilman J.W., Awad W.H., Davis R.D., Morgan A.B., and Wilkie C.A., “*Investigation of nanodispersion in polystyrene-montmorillonite nanocomposites by solid-state*”. *Journal of polymer science: part B: Polymer physics*, 41, 3188–3213, (2003).
- [46] VanderHart D.L. and Asano A., “*Nmr measurements related to clay-dispersion quality and organic-modifier stability in nylon-6/clay nanocomposites*”. *Macromolecules*, 34, 3819–3822, (2001).
- [47] VanderHart D.L., Asano A., and Gilman J.W., “*Solid-state nmr investigation of paramagnetic nylon-6 clay nanocomposites. 2. Measurement of clay dispersion, crystal stratification, and stability of organic modifiers*”. *Chemistry of materials*, 13, 3796–3809, (2001).
- [48] A. Angyal, N. Miskolczi, L. Bartha, I. Valkai, “*Catalytic cracking of polyethylene waste in horizontal tube reactor*”, *Polymer Degradation and Stability* 94, 1678–1683, (2009).
- [49] I.C. Neves, G. Botelho, A.V. Machado, P. Rebelo, S. Ramoa, M.F.R. Pereira, A. Ramanathan, P. Pescarmona, “*Feedstock recycling of polyethylene over AlTUD-1 mesoporous catalyst*”, *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1513-1519, (2007).
- [50] M.L. Mastellone, F. Perugini, M. Ponte, U. Arena, “*Fluidized bed pyrolysis of a recycled polyethylene*”, *Polymer Degradation and Stability*, 76, 479–487, (2002).
- [51] Y.-H. Lin et M.-H. Yang, “*Tertiary recycling of polyethylene waste by fluidised-bed reaction in the presence of various cracking catalysts*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83, 101–109, (2008).
- [52] J. Aguado, D.P. Serrano, G. San Miguel, M.C. Castro, S. Madrid, “*Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, 415–423, (2007).
- [53] Cemal M., O. Ozturk, Mehmet Y., “*Examination of the possibility of recycling and utilizing recycled polyethylene and polypropylene*”, *Materials and Design*, 29 (2008) 701–705.
- [54] S. Luzuriaga, J. Kovarova, I. Fortelny, “*Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: Properties and thermal stability*”, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) 1226-1232.
- [55] S.A. Cruz, M. Zanin, “*Evaluation and identification of degradative processes in post-consumer recycled high-density polyethylene*”, *Polymer Degradation and Stability*, 80, 31–37, (2003).
- [56] Chan Lun Jun, «*UV and thermal oxidation of polyethylene compounded with photosensitizer*», *Corea polymer journal*, vol. 3, n°1, 7-11, (1995).



- [57] J.E. Martín-Alfonso, C. Valencia, M.C. Sanchez, J.M. Franco, C. Gallegos, “*Development of new lubricating grease formulations using recycled LDPE as rheology modifier additive*”, *European Polymer Journal*, 43, 139–149, (2007).
- [58] M. Murphy, M. O'Mahony, C. Lycett I and I. Jamieson, “*Bitumens modified with recycled polymers*”, *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 3, 438-444, (2000).
- [59] Clifford, R. J., “*Porous Asphalt - Effect of binder type on Elastic Stiffness and Ageing Susceptibility*”, MSc Thesis, Trinity College Dublin, Ireland, (1996).
- [60] C. Fuentes-Auden, J. A. Sandoval, A. Jerez, F. J. Navarro, F. J. Martinez-Boza, P. Partal, C. Gallegos, “*Evaluation of thermal and mechanical properties of recycled polyethylene modified bitumen*”, *Polymer Testing* 27, 1005–1012, (2008).
- [61] [56] Al-Robaidi A., “*LDPE/EPDM Multilayer Films Containing Recycled LDPE for Greenhouse Applications*”, *Journal of Polymers and the Environment*, 9, No.1, (2002).
- [62] S. Chytiri, A. E. Goulasb, K. A. Riganakosa, M. G. Kontominasa, “*Thermal, mechanical and permeation properties of gamma-irradiated multilayer food packaging films containing a buried layer of recycled low-density polyethylene*”, *Radiation Physics and Chemistry*, 75, 416–423, (2006) .
- [63] E. M. Abdel-Bary, M. N. Ismail, A. A. Yehia, A. A. Abdel-Hakim, « *Recycling of polyethylene films used in greenhouses- Development of multilayer plastic films* », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 62, 111-115, (1998).
- [64] S. Chytiri, A. E. Goulas, A. Badeka, K. A. Riganakos, D. Petridis, M. G. Kontominas, « *Determination of radiolysis products in gamma-irradiated multilayer barrier food packaging films containing a middle layer of recycled LDPE* », *Radiation Physics and Chemistry*, 77, 1039– 1045, (2008).
- [65] Okada A., Kawasumi M., Toshio K., Osami K., “*Synthesis and characterization of a new nylon 6-clay hybrid*”. *Polymer Preprints*, 28, 447-448, (1987).
- [66] Gorrasi G, Tortora M, Vittoria V, Pollet E, Lepoittevin B, Alexandre M, “*Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion*”, *Polymer*, 44:2271–9, (2003).
- [67] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O., “*Sorption of water in nylon 6–clay hybrid*”. *Journal of Applied Polymer Science*, 49:1259–64, (1993).
- [68] Fornes TD, Yoon PJ, Keskkula H, Paul DR., “*Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight*”. *Polymer*, 42:9929– 40 (2001).
- [69] Hasegawa N, Kawasumi M, Kato M, Usuki A, Okada A., “*Preparation and mechanical properties of polypropylene–clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer*”. *Journal of Applied Polymer Science*, 67:87–92, (1998).

- [70] Peeterbroeck S, Alexandre M, Jerome R, Dubois Ph., “*Poly(ethyleneco- vinyl acetate)/clay nanocomposites: effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties*”. *Polymer Degradation Stability*, 90:288–94, (2005).
- [71] E. M. Araújo, R. Barbosa, A. D. Oliveira, C. R. S. Morais, T. J. A. de Mélo and A. G. Souza, «*Thermal and mechanical properties of pe/organoclay nanocomposites*», *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 87, 3, 811–814, (2007).
- [72] Z. Fang, Y. Xu, L. Tong, « *On promoting dispersion and intercalation of bentonite in high density polyethylene by grafting vinyl triethoxysilane* », *J Mater Sci*, 41, 5433–5440, (2006).
- [73] Finnigan B, Martin D, Halley P, Truss R, Campell K., “*Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates*”. *Polymer*, 45:2249–60, (2004).
- [74] Shelley JS, Mather PT, DeVries KL., “*Reinforcement and environmental degradation of nylon 6/clay nanocomposites*”. *Polymer*, 42:5849–58, (2002).
- [75] Goettler LA. “*Overview of property development in layered silicate polymer nanocomposites*”. *Ann Tech Conf Soc Plast Eng* :1980–2, (2005).
- [76] Blumstein A., *Journal of Polymer Science part A*, 3, 2665-2673, (1965).
- [77] Zhao C, Qin H, Gong F, Feng M, Zhang S, Yang M. “*Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites*”. *Polymer Degradation Stability*, 87:183–9, (2005).
- [78] Zhai, W. Xu, H. Guo, Z. Zhou, S. Shen, Q. Song, « *Preparation and characterization of PE and PE-g-MAH/montmorillonite nanocomposites*», *European Polymer Journal*, 40, 2539–2545, (2004).
- [79] Gilman J.W., “*Flammability and thermal stability studies of polymer layered silicate (clay) nanocomposites*”, *Applied Clay Science*, 11, 163-170, (1999).
- [80] Zanetti M. Costa L., « *Preparation and combustion behaviour of polymer/layered silicate nanocomposites based upon PE et EVA* », *Polymer*, 45, 4367-4373, (2004).
- [81] Yano K., Usuki A., Okada A., “*Synthesis and proprieties of polyimide- clay hybrid films. Journal of organo-soluble polyimide and montmorillonite with various surface modification methods*”. *Polymer*, 40, 4407-4414. (1999).
- [82] Messersmith P.B., Giannelis E.P. “*Synthesis and barrier proprieties of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-layered silicates nanocomposites*”. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer chemistry*, 33, 1047-1057. (1995).
- [83] Strawhecker K.E., Manias E., “*Structure and proprieties of poly(vinylalcohol)/NA<sup>+</sup> montmorillonite nanocomposites*”, *Chemistry of materials*, 12, 2943-2949, (2000).

- [84] A. Durmus, M. Woo, A. Kasgoz, C. W. Macosko, M. Tsapatsis, « *Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: Structural, mechanical and barrier properties* », *European Polymer Journal*, 43, 3737–3749, (2007).
- [85] D. Songsiri, S. S. Min, J. F. Scamehorn, S. Osuwan, J. W. Ellis, « *Use of cationic surfactant to remove solvent-based ink from rigid high density polyethylene surfaces* », *Physicochemical and Engineering Aspects*, 204, 261–269, (2002).
- [86] Djama N., « *Etude physico-chimique de PEHD utilisé en emballage alimentaire pour le conditionnement des huiles* », Mémoire magister, Institut de chimie industrielle, Béjaïa, Algérie, (1996).
- [87] Arubol C., J. F. Scamehorn, T. Rirksomboon, S. Chavadej, P. Supaphol, « *Removal of solvent-based ink from printed surface of high-density polyethylene bottles by alkyltrimethylammonium bromides: Effects of pH, temperature, and salinity* », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 297, 163–171, (2007).
- [88] B. de Oliveira & R. Bertazzoli, « *On the role of the surfactant aliquat<sup>®</sup> 336 on the kinetics of oxygen reduction reaction and on the rate of hydrogen peroxide electrosynthesis* », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 611, 126-132, (2007).
- [89] F.H. Rugg, J.J. Smith, R.C. Bacon, *J. Polym. Sci.* 13, 535, (1954).
- [90] A. Holmstrom, E.M. Sorvik, *J. Polym. Sci. A* 16, 2555 (1978).
- [91] W. Camacho et S. Karlsson, « *Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of multiextruded recycled PP, HDPE and a blend thereof* », *Polymer Degradation and Stability*, 78, 385–391, (2002).
- [92] Han B, Ji G, Wu S, Shen J. « *Preparation and characterization of nylon 66/montmorillonite nanocomposites with co-treated montmorillonites* », *European Polymer Journal*, 39, 1641–1646, (2003).
- [93] J. Hrachová, J. Madejová, P. Billik, P. Komadel, V. S. Fajnor, « *Dry grinding of Ca and octadecyltrimethylammonium montmorillonite* », *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, 589–595, (2007).
- [94] M. Wiczorek, A. Krysztafkiewicz, T. Jesionowski, « *Influence of modification by N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane on physicochemical properties of bentonite* », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 447–452. (2004).
- [95] I. F. Leite, A. Priscilla S. Soares, Laura H. Carvalho, Claudia M. O. Raposo, Oscar M. L. Malta, Suedina M. L. Silva. « *Characterization of pristine and purified organobentonites* ». *J Therm Anal Calorim*, (2009).
- [96] A. Ozcan , C. Omeroglu, Y. Erdogan, A. Safa Ozcan, « *Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19* », *Journal of Hazardous Materials*, 140, 173–179, (2007).

[97] M. Wiczorek, A. Krysztalkiewicz, T. Jesionowski, « *Influence of modification by N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane on physicochemical properties of bentonite* », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 447–452, (2004).

[98] H. Zaghouane-Boudiafet Mokhtar Boutahala, « *Preparation and characterization of organo-montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution* », *Advanced Powder Technology*, (2010).








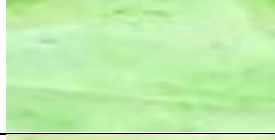

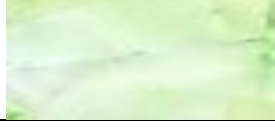
[99] S.K. Sharma et S.K. Nayak, « *Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties* », *Polymer Degradation and Stability*, 94, 132–138, (2009).

[100] N. Kerboua, « *Etude du recyclage de déchets de polyéthylène téréphtalate (PET) utilisé pour la fabrication de bouteilles (eaux minérales)* », thèse doctorat, Université A. MIRA-Béjaia, Algérie (2010).














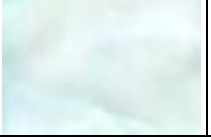

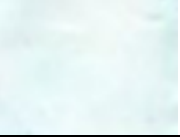
# ANNEXES

## ANNEXE 1




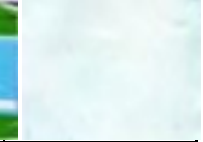









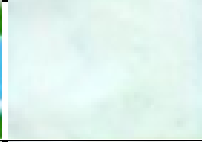






Effet de la concentration de l'aliquat 336 sur le désencrage.

Concentration (Mol/l)	Film avant désencrage	Film après désencrage
<b>0</b>		
<b>0.5xCMC= 7x10<sup>-5</sup></b>		
<b>CMC=1,4x10<sup>-4</sup></b>		
<b>5xCMC= 7x10<sup>-4</sup></b>		
<b>10xCMC= 1.4x10<sup>-3</sup></b>		

Effet du pH sur le désencrage.

Le pH	CMC		5xCMC	
	Avant désencrage	Après désencrage	Avant désencrage	Après désencrage
<b>pH de la solution</b>				
<b>pH= 10</b>				
<b>pH= 11</b>				
<b>pH= 12</b>				

**Effet du temps de pré-trempage sur le désencrage des films de PE**

Temps (h)	CMC		5xCMC	
	Après désencrage	Après désencrage	Après désencrage	Après désencrage
Sans pré-trempage				
1 h				
2h				
3 h				
5 h				

**ANNEXE 2**

**Taux de gonflement limites du PE vierge dans les différents solvants.**

Solvant	Heptane	Toluène	Acétone
Temps (mn)			
0	0	0	0
1	4,814	6,23557	1,34409
2	5,9081	6,92841	1,6129
3	5,68928	6,92841	1,88172
4	5,68928	8,08314	2,01613
5	5,9081	8,54503	2,15054
6	5,9081	8,54503	2,15054

**Taux de gonflement limites du PE traité dans les différents solvants.**

Solvant	Heptane	Toluène	Acétone
<b>Temps (mn)</b>			
0	0	0	0
1	4,95356	7,30337	0,77519
2	7,12074	7,86517	0,90439
3	8,04954	9,26966	1,03359
4	8,35913	9,26966	1,03359
5	8,35913	9,83146	1,03359
6	8,35913	9,83146	1,03359

**Taux de gonflement limites du PE traité et ré-extrudé dans les différents solvants.**

Solvant	Heptane	Toluène	Acétone
<b>Temps (mn)</b>			
0	0	0	0
1	3,05233	5,64226	0,42254
2	4,65116	6,10336	0,56338
3	4,65116	6,10336	0,56338
4	4,65116	6,10336	0,56338
5	4,65116	6,10336	0,56338
6	4,65116	6,10336	0,56338

### **ANNEXE 3**

**Mesures d'ATG du PE vierge, PE traité e ré-extrudé et des nanocomposites F2B et F3B**

PEV		PETR		F3B		F2B	
T(C°)	Perte de masse %	T(C°)	Perte de masse %	T(C°)	Perte de masse %	T(C°)	Perte de masse %
6,1	99,891	10,5	99,923	8,5	99,224	9	100,013
6,1	99,782	10,3	99,885	8,5	99,076	8,9	100,013
6,1	99,782	10	99,866	8,7	98,966	8,9	100,013
6,1	99,782	9,7	99,847	8,7	98,818	8,7	100,013
6,1	99,782	9,3	99,866	8,7	98,707	8,5	100,013



6,4	100,109	9	99,847	9	98,596	9	100,013
8	100,925	8,7	99,827	10,5	98,504	10,6	100,013
12,3	101,85	8,7	100,038	13,7	98,412	14,2	100,013
19	101,85	11,9	100,671	19	98,319	19,9	100,013
28,3	101,85	20,2	101,189	26,7	98,264	28,1	100,013
39,7	101,85	32,7	101,572	36,3	98,227	38,4	100,013
51,5	101,85	47,3	101,764	47,3	98,042	49,7	100,013
63,6	101,85	61,9	101,84	58,8	97,857	61,4	100,013
75,6	101,85	75,8	101,917	70,7	97,82	73,5	100,013
86,8	101,85	87,8	101,917	82,4	97,654	85	100,013
97,3	101,85	98,6	101,917	93,2	97,525	95,8	100,013
107,8	101,85	108,8	101,956	104,2	97,414	106,3	100,013
117,6	101,85	117,9	102,032	114,9	97,192	116,2	100,013
126,7	101,85	126,4	102,071	124,3	97,008	125,4	100,013
135,8	101,85	135,1	102,147	133,7	96,86	134,6	100,013
144,8	101,85	144,2	102,224	143	96,786	143,8	100,013
153,8	101,85	153,5	102,339	152,3	96,675	152,2	100,013
162,7	101,85	162,8	102,358	161,3	96,62	162,4	100,013
171,7	101,85	172,2	102,454	170,3	96,528	171,7	100,013
180,9	101,85	181,6	102,55	179,6	96,564	180,9	100,013
189,8	101,85	190,5	102,646	189	96,528	189,7	100,013
198,7	101,85	199,5	102,55	198,9	96,509	198,7	100,013
207,5	101,85	208,3	102,569	208,4	96,528	207,7	100,013
215,9	101,85	217	102,55	217,1	96,509	216,5	100,013
224,4	101,85	225,8	102,454	225,5	96,564	225,1	100,013
232,9	101,85	234,6	102,377	233,8	96,638	233,9	100,013
241,5	101,85	243,3	102,262	242,3	96,638	242,7	100,013
249,9	101,85	251,8	102,147	250,4	96,731	251,3	100,013
258,4	101,85	260	102,032	258,8	96,823	259,8	100,013
266,9	101,85	268,2	101,879	267,3	96,805	268,3	100,013
275,4	101,85	276,5	101,725	275,8	96,897	276,6	100,013
283,9	101,85	285	101,515	284,4	96,786	285	100,013
292,4	101,85	293,6	101,189	292,8	96,86	293,5	100,013
300,7	101,85	302,5	100,613	301,1	96,934	302	100,013
309,1	101,85	311,3	99,732	309,2	96,934	310,5	100,013
317,5	101,85	319,8	98,773	317,5	96,971	318,8	100,013
326,1	101,85	328,3	97,814	326,1	96,971	327,1	100,013
335,3	100,326	336,8	96,875	334,6	97,008	335	100,013
344,9	96,844	345,4	95,782	343	97,082	343	100,013

353,6	92,111	354	93,999	351,2	97,063	350,8	100,013
361,6	87,378	361,9	92,293	363,1	96,934	358,8	100,013
369,3	82,862	369,9	90,529	371,4	96,731	366,8	100,013
377,2	78,128	377,7	88,65	378,1	96,675	379	100,013
385,1	73,286	385,4	86,58	383,8	96,657	389,5	100,013
392,7	68,009	393,1	84,164	389,5	96,564	396,4	100,013
400,1	62,622	400,7	81,192	396,3	96,38	401,8	100,013
407,6	56,366	408,2	77,262	404,3	96,269	407,1	100,013
415	49,021	415,6	71,99	412,8	95,9	412,6	100,013
422,4	40,479	423,1	62,577	421,3	95,272	419,8	100,013
430,3	31,447	430,7	49,77	429,6	93,849	428,2	100,013
438,2	23,286	438,5	35,813	437,8	63,908	437,1	100,008
446,4	19,369	446,3	21,204	446,1	48,467	446	99,251
454,7	19,26	454,7	10,851	454,6	23,31	454,8	97,878
463,3	19,042	463	8,436	463	11,637	463,1	96,192
471,8	18,716	471	8,512	471	10,233	470,7	94,881
479,9	18,281	479,1	8,589	478,9	9,438	477,5	93,758
487,9	17,845	487,1	8,627	486,8	8,94	484,3	92,26
--		495	8,608	494,5	8,607	492,1	91,011
--		502,8	8,589	502,2	8,09	500,5	90,012
--		510,4	8,512	509,8	7,647	509,2	88,951
--		517,6	8,436	517,4	7,536	517,5	88,14
--		524,3	8,397	524,8	7,388	525,8	87,516
--		530,7	8,321	532,2	7,351	533,8	87,516
--		537,4	8,244	539,5	7,37	541,1	87,453

**Mesures d'ATG de la bentonite, la BT/A336 et BT/OCTA**

<b>BT/A336</b>		<b>BT/OCTA</b>		<b>Bentonite</b>	
<b>T(C°)</b>	<b>Perte de masse %</b>	<b>T(C°)</b>	<b>Perte de masse %</b>	<b>T(C°)</b>	<b>Perte de masse %</b>
16,5	99,379	3	99,74	--	101,254
15,8	99,244	3	99,74	2,4	100,351
15,3	99,541	3,1	99,675	2,4	99,448
14,7	99,137	3,3	99,74	2,4	99,348
14,4	99,164	4	100,13	3	99,373
14,4	99,244	5,5	100,779	4,6	99,498
15,2	99,406	8,1	101,634	7,3	99,674

17,3	99,676	12,4	102,208	11,6	99,849
20,7	100	18,5	102,987	17,7	99,95
26,3	100,378	26,7	102,987	25,7	99,799
34	100,675	36,6	102,987	35,5	99,398
43,9	100,917	47,9	102,987	46,4	98,495
54,5	101,079	59,4	102,987	57,4	97,115
66,4	101,133	71,6	102,987	69,1	95,384
78,6	101,214	83,4	102,987	80,9	93,778
90,1	101,241	94,4	102,987	92,1	92,447
101,4	101,268	105	102,987	102,8	91,52
112,2	101,241	115,2	102,987	113,4	91,019
112,2	101,187	124,7	102,987	123,3	90,768
131,7	101,079	134,1	102,987	132,6	90,567
141,2	100,971	143,4	102,987	141,9	90,467
150,3	100,756	152,6	102,987	151,3	90,416
159,3	100,432	161,4	102,987	160,2	90,467
168,2	99,784	170,4	102,987	169,2	90,517
177,2	98,813	179,6	102,987	178,2	90,542
186,1	97,679	188,3	102,727	187,1	90,617
195	96,789	197	101,558	195,8	90,642
203,8	95,845	205,9	100,39	204,5	90,667
212,5	94,684	214,6	99,221	213,3	90,718
221	93,362	223,2	98,312	221,8	90,768
229,6	91,878	231,7	97,792	230,4	90,768
238,1	90,34	240,2	97,273	238,9	90,818
246,2	88,721	248,7	97,013	247,4	90,818
255,2	87,102	257,1	96,623	255,8	90,818
263,8	85,564	265,5	96,364	264,3	90,868
272,3	84,188	274,1	96,104	272,6	90,918
280,8	83,001	282,4	95,844	281,1	90,918
289,3	82,137	290,9	95,455	289,8	90,968
298	81,382	299,4	95	298,5	90,968
306,3	80,626	307,8	94,545	307,1	91,019
314,5	79,87	316	93,961	315,5	91,019
322,7	79,277	324,3	93,377	323,9	91,019
330,9	78,791	332,5	92,597	331,9	91,044
338,9	78,305	340,8	91,948	339,9	91,019

347	77,928	349,1	91,169	347,9	91,069
355,2	77,55	357,5	90,26	355,9	91,119
363,3	77,226	365,6	89,481	363,7	91,119
371,6	76,902	373,7	88,701	371,5	91,119
379,9	76,579	381,6	87,987	379,5	91,119
388	76,309	389,5	87,403	387,4	91,169
396	76,093	397,5	87,013	395,3	91,169
403,9	75,877	405,4	86,883	403,3	91,219
411,7	75,742	413,3	86,494	411,4	91,219
419,5	75,607	421,1	86,494	419,4	91,169
427,4	75,499	428,9	86,494	427,5	91,219
435,6	75,445	436,7	86,494	435,8	91,219
443,5	75,337	444,5	86,494	443,9	91,194
451,6	75,283	452,5	86,494	451,9	91,169
459,4	75,229	460,4	86,364	459,8	91,169
467,1	75,229	468,3	86,364	437,6	91,119
474,8	75,175	476,2	86,299	475,4	91,119
482,7	75,121	484,1	86,234	483,2	91,119
490,5	75,121	492	86,104	490,9	91,094
498,4	75,067	499,8	85,974	499	91,069
506,3	75,013	507,5	85,779	506,9	91,019
514,3	74,96	515,4	85,714	515	90,968
522,3	74,933	523,1	85,519	522,8	90,918
530,2	74,852	530,8	85,455	530,4	90,868
538,4	74,852	538,6	85,13	538,1	90,818

# **RESUME**

L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité de recycler des déchets de polyéthylène utilisés en emballage du lait dans les nanocomposites. Comme première étape, ces déchets ont été désencrés, traités, ré-extrudés puis analysés par spectroscopie IRTF, par mesure d'ATG et par mesure du taux de gonflement dans des solvants de différentes polarités. Les résultats indiquent que le matériau récupéré est menacé par une thermo-dégradation résultant d'une scission de chaîne et d'une réticulation.

Le désencrage de cet emballage par un tensioactif cationique (l'aliquat 336) a été étudié dans différentes conditions. Cette étude indique aussi que ce désencrage est une opération écologiquement saine et qui nécessite des conditions très raisonnables de température (<50C°), de concentration (de 5 à 10xCMC), de pH (12) et de temps de pré-trempe.

Dans une seconde partie, les déchets de PE récupéré ont été utilisés pour préparer des nanocomposites en leur incorporant 3% en masse de bentonite modifiée. La bentonite a été modifiée avec deux alkyl ammonium différents ; l'aliquat 336 et le chlorure d'octadécylammonium. Les bentonites modifiées ont été caractérisées par spectroscopie IRTF, DRX, la MEB, BET et l'ATG. Ainsi des nanocomposites déchets de polyéthylène/Cloisite 30B ont été aussi préparés. Ces nanocomposites ont été caractérisés par DRX, la MEB et par ATG.

On a pu constater d'après cette étude, que l'échange cationique est réussi dans le cas des deux bentonites modifiées avec l'octadécylammonium ou avec l'aliquat 336, cependant, l'argile modifiée avec ce dernier semble être la meilleure à se disperser dans la matrice PE traité, comme l'indique la caractérisation des nanocomposites par la MEB et la DRX.

En outre, la stabilité thermique de ces nanocomposites préparés avec les deux argiles modifiées est nettement améliorée par rapport au PE traité, cette stabilité est meilleure dans le cas de la bentonite modifiée avec l'aliquat 336, dont la dispersion est meilleure.

**Mots-clés :** Recyclage, déchets, polyéthylène, désencrage, nanocomposite, bentonite, Cloisite 30B, octadécylammonium, aliquat 336.

# **ABSTRACT**

The objective of this work is to study the possibility to recycle waste polyethylene used in milk packaging in nanocomposites. As a first step, these wastes have been deinked, processed, re-extruded and then analyzed by FTIR, TGA and by measuring the rate of swelling in solvents of different polarities.

The results indicate that the material recovered is threatened by a thermo-degradation resulting from chain scission and crosslinking.

The deinking of this package by a cationic surfactant (Aliquat 336) was studied under different conditions. This study also indicates that the deinking is an operation environmentally sweet, that requires very reasonable conditions of temperature (<50C °), concentration (5 to 10xCMC), pH (12) and pre-soaking time.

In a second part, the wastes of recovered PE were used to prepare their nanocomposites by incorporating 3%W modified bentonite. The bentonite was modified with two different alkyl ammonium; Aliquat 336 and the octadécylammonium chloride. Modified bentonites were characterized by FTIR, XRD, SEM, BET and TGA. Nanocomposites of recovered polyethylene / Cloisite 30B were also prepared. The composites were characterized by XRD, SEM and TGA.

We could see from this study that the cation exchange is successful in the case of two bentonites modified with octadécylammonium or with Aliquat 336; however, the modified clay with the latter seems to be the best to disperse in the PE matrix, as indicated by the characterization of nanocomposites by SEM and XRD. In addition, the thermal stability of these nanocomposites prepared with the two modified clays is significantly improved compared to the recovered PE, this stability is better in the case of modified bentonite with Aliquat 336, in which the dispersion is better.

**Key words:** Recycling, wastes, polyethylene, deinking, nanocomposite, bentonite, Cloisite 30B, Aliquat 336.