

République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la recherche scientifique



Université Abderrahmane Mira Béjaïa

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin de cycle

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des polymères

Thème

**Effets du copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA)
sur les propriétés des films à base de polyéthylène basse
densité (PEBD) destinés pour un usage agricole**

Réalisé par :

M^{lle} AMIR Lamis

M^{lle} FENGAL Nedjma

Soutenu le 29/09/2020 devant un jury composé de :

Dr. DEHOUCHE Nadjat

Dr. ZAIDI Lynda

Dr. BAOUZ Touffik

Présidente

Examinatrice

Encadreur

Année Universitaire : 2019-2020

Remerciements

Au terme de ce travail, nous tenons à exprimer nos vifs

Remerciements à notre promoteur

M. BAOUZ Touffik Pour l'aide très précieuse et sa

Contribution à l'accomplissement de ce travail dans les

Meilleures conditions, avec notre immense gratitude et nos

Sincères respects.

Nos remerciements vont également à tous ceux qui ont

Contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Aux membres du jury qui nous feront l'honneur d'examiner ce

travail.

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure I. 1 : Une serre tunnel..... | 5 |
| Figure I.2 : Structure d'une serre d'horticulture constituée de deux chapelles et de trois modules chacune..... | 6 |
| Figure I.3 : Description des phénomènes physiques mis en jeu dans une serre..... | 11 |
| Figure I.4.a : Les échanges radiatifs entre les composantes de la serre et son environnement, en période diurne et nocturne..... | 12 |
| Figure I.4.b : Les échanges de chaleur entre la couverture de la serre et son environnement..... | 12 |
| Figure II.1 : Structure de polyéthylène basse densité..... | 15 |
| Figure II.2 : Structure de l'éthylène acétate de vinyle | 17 |
| Figure II.3 : Classification des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle en fonction de la teneur en acétate de vinyle..... | 18 |
| Figure II.4 : Réaction de polymérisation de l'EVA. | 18 |
| Figure III.1 : Variation de l'énergie libre en fonction de la composition Φ_2 | 25 |
| Figure III.2 : Influence de la quantité d'EVA sur le module de Young des films PEBD..... | 39 |
| Figure III.3 : Influence de la quantité d'EVA sur la résistance à la traction des films PEBD..... | 29 |
| Figure IV.1 : Caractéristiques de la géométrie plan-plan..... | 43 |
| Figure IV.2 : Schéma descriptif d'une DSC..... | 45 |
| Figure V.1 : Viscosité complexe (η^*) et module de stockage (G') en fonction de la fréquence angulaire (ω) pour le PEBD pure et l'EVA pure..... | 49 |
| Figure V.2 : Viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire des différentes compositions du mélange..... | 50 |
| Figure V.3 : Module de stockage en fonction de la fréquence angulaire des différentes compositions du mélange..... | 50 |
| Figure V.4 : Viscosité complexe en fonction de la composition du mélange obtenue à partir des données expérimentales et ceux calculées en utilisant la règle des mélanges à une fréquence angulaire de $0,1 \text{ s}^{-1}$ | 51 |
| Figure V.5 : Module de stockage en fonction de la composition du mélange obtenue à partir des données expérimentales et ceux calculées en utilisant la règle des mélanges à une fréquence angulaire de $0,1 \text{ s}^{-1}$ | 52 |

| | |
|---|----|
| Figure V.6 : Micrographies MEB des mélanges PEBD/EVA : 90/10 (a), 75/25 (b), 50/50 (c), 25/75 (d), 10/90 (e). | 53 |
| Figure V.7 : Résultats du module complexe expérimental pour les mélanges PEBD/EVA 90/10 et du PEBD/EVA 10/90, avec ceux obtenus à l'aide du modèle de Palierne et de la méthode d'ajustement des courbes | 55 |
| Figure V.8 : L'indice de co-continuité de la phase EVA en fonction de la teneur en EVA, déterminé par la méthode d'extraction par solvant. | 57 |
| Figure V.9 : Thermogrammes DSC des différentes formulations | 58 |
| Figure V.10 : Résistances à la traction des différents échantillons des mélanges et ceux calculés en utilisant la règle de mélange..... | 60 |
| Figure V.11 : Allongements à la rupture des différents échantillons des mélanges ainsi que ceux calculés à l'aide de la règle de mélange..... | 61 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I.1 : Ordres de grandeurs des caractéristiques principales de divers matériaux de qualité horticole utilisés en couverture de serre..... | 8 |
| Tableau III.1 : Caractéristiques du copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA)..... | 32 |
| Tableau IV.1 : Les différentes formulations des mélanges utilisées..... | 42 |
| Tableau V.1 : Les valeurs des différents diamètres moyens calculés en nombre (D_n), en poids (D_w), et en volume (D_v), et de la polydispersité, de la distance interparticulaire et de tension interfaciale pour les différentes compositions du mélange..... | 54 |

Liste des abréviations

CI_{EVA} : Indice de co-continuité de la phase EVA

CO : Monoxyde de carbone

DCP : Processeur de signal numérique

DMA : Analyse mécanique dynamique

D_n : Diamètre moyen en nombre

DSC : Analyse calorimétrique différentielle

D_v : Volume moyen en volume

D_w : Diamètre moyen en poids

ESCR : Résistance à la fissuration sous contrainte environnementale

EVA : Éthylène-acétate de vinyle

FA : Acide férulique

ID : Distance intermoléculaire dans les morphologies dispersées dans la matrice

IPN : Interpenetrating polymer networks

IRTF : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

LDPE : Low density polyethylene

MEB : Microscopie électronique à balayage

MIF : Indice de fluidité

MOE : Module d'élasticité

MOR : Module de rupture

PC : Polycarbonate

PD : Polydispersité des particules

PE : Polyéthylène

PEBD : Polyéthylène basse densité

PEBDL : Polyéthylènes basse densité linéaire

PEBDR : Polyéthylène basse densité radicalaire

PEHD : Polyéthylène haute densité

PLA : Acide polylactique

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle

PP : Polypropylène

PP-EP : Copolymère polypropylène-(éthylène-propylène)

PRV : Polyester armé de fibres de verre

PS : Polystyrène

PVC biorienté : Polychlorure de vinyle biorienté

PVC : Polychlorure de vinyle

RMS : Spectrométrie mécanique rhéométrique

SAXS : Diffusion des rayons X aux petits angles

SEM : Microscopie électronique à balayage

TEM : Analyse par microscopie électronique à transmission

TGA : Analyse thermogravimétrique.

VA : Acétate de vinyle

WPC : Composite bois-plastique

η^* : Viscosité complexe

G^* : Module de cisaillement complexe

J^* : Complaisance complexe

T_g : Température de transition vitreuse

μ : Viscosité dynamique

ω : Vitesse angulaire

τ : Contrainte tangentielle

G' : Module de stockage

Table des matières

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 1 |
| Références bibliographiques | 3 |
| Chapitre I : Généralités sur les serres agricoles | |
| Introduction..... | 4 |
| I.1. Définition | 4 |
| I.2. Avantages de la production sous serre | 4 |
| I.3. Description de la serre et son micro climat | 5 |
| I.3.1. Classification des serres | 5 |
| ♦ Serre tunnel | 5 |
| ♦ Serre d'horticulture | 6 |
| I.4. Les matériaux de couverture ou de l'enveloppe | 6 |
| I.4.1. Le verre | 7 |
| I.4.2. Les matériaux plastiques | 7 |
| ♦ Matériaux plastiques souples | 7 |
| ♦ Matériaux plastiques rigides | 7 |
| I.4.3. Caractéristiques principales des divers matériaux de couvertures | 7 |
| I.5. Le micro climat de la serre..... | 8 |
| I.5.1. Les paramètres climatiques dans une serre | 9 |
| ♦ Lumière | 9 |
| ♦ Température | 9 |
| ♦ Humidité | 10 |
| ♦ Teneur en gaz carbonique | 10 |
| I.6. Mécanismes physiques et écophysiologicals gouvernant le climat d'une Serre | 10 |
| I.6.1. Les échanges de chaleur dans une serre | 11 |
| ♦ Les échanges radiatifs | 11 |
| ♦ Les échanges convectifs | 12 |
| ♦ Les échanges de chaleur latente d'évaporation ou de condensation..... | 12 |
| ♦ Les échanges conductifs | 12 |
| Références bibliographiques | 13 |

Chapitre II : Généralités sur les polymères utilisés

| | |
|--|----|
| II.A- Présentation de PEBD | 15 |
| II.1. Définition..... | 15 |
| II.2. Synthèse et mise en forme de PEBD | 15 |
| II.3. Propriétés du PEBD..... | 16 |
| II.3.1. Propriétés mécaniques | 16 |
| II.3.2. Propriétés Physiques | 16 |
| II.3.3. Propriétés électriques | 16 |
| II.3.4. Propriétés chimiques | 16 |
| II.3.5. Propriétés rhéologiques..... | 16 |
| II.4. Applications de PEBD..... | 17 |
| II.B- Présentations de copolymère éthylène vinyle acétate (EVA) | 17 |
| II.1. Définition..... | 17 |
| II.2. La polymérisation et le processus de production de copolymères EVA | 18 |
| II.3. Propriétés | 19 |
| II.4. Application des copolymères d'EVA | 19 |
| Références bibliographiques | 21 |

Chapitre III : Thermodynamique des mélanges polymériques

| | |
|--|----|
| III.1. Miscibilité des mélanges des polymères | 23 |
| III.1.1. Notion de miscibilité thermodynamique | 23 |
| État d'art..... | 25 |
| Références bibliographiques | 37 |

Chapitre IV : Procédures expérimentales et techniques de caractérisation

| | |
|--|----|
| IV.1. Objectif..... | 40 |
| IV.2. Matériaux utilisés | 40 |
| IV.2.1. Polyéthylène basse densité (PEBD) | 40 |
| IV.2.2. Copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) | 40 |
| IV.3. Organigramme | 40 |
| IV.3.1. Méthodologie expérimentale | 40 |
| IV.4. Mise en forme | 42 |
| IV.4.1. Préparations des formulations | 42 |
| IV.4.2. Préparations des feuilles | 42 |
| IV.5. Techniques de caractérisation expérimentale | 43 |

| | |
|--|----|
| IV.5.1. Caractérisation rhéologique..... | 43 |
| IV.5.1.1. Spectromètre mécanique rhéométrique (RMS) | 43 |
| IV.5.2. Caractérisation morphologique | 44 |
| IV.5.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) | 44 |
| IV.5.3. Caractérisation thermique..... | 45 |
| IV.5.3.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)..... | 45 |
| IV.5.4. Caractérisation mécanique | 46 |
| IV.5.4.1. Essai de traction..... | 46 |
| Références bibliographiques | 47 |

Chapitre V : Résultats et discussions

| | |
|---|----|
| V.1. Étude Rhéologique | 49 |
| V.2. Analyse morphologique au microscope électronique à balayage (MEB)..... | 52 |
| V.2.1. Modelé Palierne et la méthode d'ajustement des courbes..... | 54 |
| V.2.2. La co-continuité de mélange 50/50 | 56 |
| V.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)..... | 57 |
| V.4. Test de traction..... | 58 |
| V.4.1. Contrainte à la rupture | 59 |
| V.4.2. Déformation à la rupture | 60 |
| Références bibliographiques | 62 |
| Conclusion générale..... | 64 |

Introduction générale

Introduction générale

La plasticulture s'est considérablement développée au cours des dix dernières années. Selon les estimations, on peut supposer que depuis 1991, la superficie couverte (serre et grands tunnels en plastique) dans le monde a augmenté de 682 000 hectares, soit une augmentation de 30% à 35% [1]. Cette technique de production en serre permet aux producteurs de maîtriser les paramètres climatiques adaptés aux besoins des cultures et de les protéger contre les agressions climatiques [2]. Sous l'influence des paramètres climatiques et environnementaux (température, humidité, vent, etc.), divers films polymères utilisés comme couvertures de serre se dégradent progressivement [3].

En revanche, le microclimat engendré par la serre ainsi formée permet aux plantes d'évoluer dans des meilleures conditions, notamment à l'abri des aléas climatiques. Cependant l'interdépendance des climats intérieurs et extérieurs à la serre, la grande diversité des films mise actuellement sur le marché, et la multitude de climats qui caractérise chaque pays constituent autant de difficultés pour un choix approprié de matériaux de couverture [3]. Les polymères conventionnels souvent ne suffisent pas à répondre aux exigences des utilisateurs. Afin de répondre à ces dernières, les chercheurs ont développé toute une gamme de mélanges de polymères [4].

Le but de la préparation de ces mélanges de polymères est de modifier ou d'améliorer les propriétés des matériaux qui ne peuvent être obtenus par synthèse directe d'homopolymères ou de copolymères [5]. Ils sont très intéressants car leurs propriétés dépendent du polymère de base et peuvent donc varier avec la composition du mélange. Cependant, il convient de souligner que la préparation du mélange peut être compliquée, car peu de polymères sont complètement miscibles. Aujourd'hui, nous savons que les polymères partiellement miscibles peuvent offrir d'excellentes propriétés de mélange grâce à leur synergie particulière [6].

Un mélange de PEBD et de copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) est largement utilisé dans de nombreuses applications telles que les films multicouches. Le but de l'ajout de l'EVA est non seulement d'améliorer la capacité de transport des additifs, mais aussi d'améliorer les performances physiques et mécaniques [7]. L'objectif de ce travail est de mettre en évidence ce mélange polymérique qui pourrait être utilisé dans les serres agricoles en étudiant l'effet de l'EVA sur le comportement rhéologique et mécanique des mélanges PEBD/EVA. Par ailleurs une miscibilité de ces mélanges a également été étudiée. Les résultats obtenus peuvent être utilisés comme information de base pour prévoir ou concevoir des films de couverture de serre

Introduction générale

à base de PEBD. Cependant, en raison de la situation sanitaire que traverse l'Algérie suite à la pandémie du coronavirus-19, ce travail a été réalisé théoriquement en adoptant, pour la partie expérimentale initialement définie dans notre plan d'action, un travail existant dans la littérature.

Ce travail comporte principalement cinq chapitres qui se présentent comme suit :

Le premier chapitre : Présente des généralités sur les serres agricoles (la description de la serre, les types des serres, les conditions climatiques sous serre).

Le deuxième chapitre : Est consacré à un rappel bibliographique sur les polymères utilisés (PEBD et EVA), leurs propriétés et leurs applications.

Le troisième chapitre : Est consacré à une étude thermodynamique des mélanges polymériques et un état de l'art dans le domaine des mélanges des polymères.

Le quatrième chapitre : Décrit la méthodologie expérimentale ainsi que les techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail. Les propriétés des différents polymères utilisés seront détaillées. Puis, les différents procédés de mélange et de mise en forme des polymères à l'état fondu employés lors de cette étude seront décrits.

Le cinquième chapitre : Présente tous les résultats de la caractérisation des mélanges ainsi que leur discussion.

Enfin, une conclusion générale qui permet de résumer les résultats trouvés.

Références bibliographiques

[1] : Hassini, N., & Hamou, A. (2001). Etude expérimentale du bilan énergétique et énergie récupérable sur une serre. *Revue Internationale d'Héliotechnique*, 24, 20-22.

[2] : Schuppe, J. (2016). *Culture hors sol de concombre sous serres chauffées : acquisition de références physiologiques et proposition d'outils d'aide au pilotage du climat* (Doctoral dissertation, Centre technique interprofessionnel des fruits et légumes (Ctifl), ZI Belle Étoile Antarès, 35 allées des Sapins, 44483 Carquefou).

[3] : Abderrahmani, B. E. L. A. I. D. (2006). *Caractérisation sur site du polyéthylène tricoté AF53 utilisé comme couverture de serre agricole* (Doctoral dissertation, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella).

[4]: Utracki, L. A., & Wilkie, C. A. (Eds.). (2002). *Polymer blends handbook* (Vol. 1, p. 2). Dordrecht: Kluwer academic publishers.

[5]: Painter, P. C., Graf, J. F., & Coleman, M. M. (1991). Effect of hydrogen bonding on the enthalpy of mixing and the composition dependence of the glass transition temperature in polymer blends. *Macromolecules*, 24(20), 5630-5638.

[6] : Amriout, L. (2019). *Amélioration des propriétés ignifugeantes d'un mélange Polypropylène/Ethylène Acétate de Vinyle recyclé* (Mémoire de master, Université Abderrahmane Mira-Béjaia).

[7]: Paul, D. R., & Bucknall, C. B. *Polymer Blends 2000*. New York, John Wiley and Sons.

Chapitre I

Généralités sur les serres agricole

Introduction

Vu le manque de fiabilité des méthodes agricoles traditionnelles, la structure de la serre est indispensable pour le développement durable de la civilisation moderne, et l'accroissement de la population mondiale et l'augmentation attendue de la demande alimentaire et énergétique [1]. L'industrialisation et la croissance post-industrielle ont entraîné une dégradation de l'environnement d'origine humaine [2], qui provoque un réchauffement, un changement climatique et des conditions météorologiques imprévisibles, ce qui réduit la fiabilité de l'agriculture pluviale, en particulier dans les zones arides et semi-arides. Ces facteurs mettent l'accent sur la nécessité d'une agriculture commerciale dans des environnements contrôlés telles que les serres [3].

La compréhension et la maîtrise de tous les mécanismes physiques et physiologiques qui régissent le climat sous serre appropriée le sujet de nombreuses études pour permettre aux concepteurs de serres de proposer des solutions adaptées aux besoins des producteurs [4].

I.1. Définition

La serre vient du verbe « serrer », nous pouvons donc logiquement déduire qu'il s'agit d'un espace limité par une paroi transparente aux rayonnements solaires où nous allons essayer d'accueillir autant de plantes que possibles. [5]. Elle est dédiée à la production agricole, et vise à créer un environnement favorable à leur développement grâce à l'utilisation de l'impact climatique en créant un micro climat pour mieux gérer les besoins des plantes, d'accélérer la croissance ou la production, quelles que soient les saisons [6,7].

I.2. Avantages de la production sous serre

La culture protégée n'est pas soumise à des restrictions externes aléatoires et n'est pas affectée par des problèmes dans les grands champs. Des conditions climatiques extrêmement aléatoires entravent la production, tandis que la serre moderne, avec ses moyens techniques, répond aux exigences de croissance et de développement des plantes tout en réduisant les zones d'exploitation. Quelques avantages de la serre agricole peuvent être énumérés ci-dessous :

- Production et rendement satisfaisant.
- Production hors saisons des fruits, légumes et espèces florales.
- Diminution notable des maladies nuisibles aux plantes grâce à la climatisation.

Chapitre I : Généralités sur les serres agricoles

- Exploitation réduite des terres agricoles.
- Qualité et précocité des récoltes [8].

I.3. Description de la serre et son micro climat :

I.3.1. Classification des serres

En fonction du type et de coût de culture de l'investissement, le climat de la région concernée, différents types de serres sont utilisés [4], mais il existe deux types principaux appartenant à deux grandes familles de serres : les serres tunnels et les serres d'horticulture (chapelles) [9].

◆ Serre tunnel

Une serre tunnel (figure I.1) est constituée de plusieurs grandes arches métalliques recouvertes d'un film plastique souple et transparent, ce qui lui donne la forme d'un tunnel ! Les dimensions de la serre dépendent des besoins du jardinier [10]. La serre tunnel classique est arrondie, mais il existe également des modèles à pieds droits comme pour les serres en verre, certaines d'entre elles peuvent également échanger leurs couvertures [6]. Elles sont le plus couramment utilisées dans la région climatique méditerranéenne [4].



Figure I.1 : Une serre tunnel [11].

◆ Serre d'horticulture

La chapelle est l'unité de construction de la serre et se compose de deux parois latérales verticales (ou légèrement inclinées) et d'un toit avec deux pentes généralement symétriques (figure I.2). La particularité de la chapelle est sa largeur, la taille actuelle est d'environ (3 à 16m). Lorsque deux chapelles consécutives ne sont pas séparées par des parois verticales internes, nous parlons des serres à plusieurs chapelles ou doubles chapelles [6]. Habituellement les serres multi-chapelles en verre ou en double paroi plastique gonflable, principalement utilisées pour les cultures à forte valeur ajoutée (i.e. les plantes fleuries, les fleurs coupées, les tomates, les concombres...) parce qu'elles nécessitent un coût d'investissement relativement élevé, sont principalement utilisées dans les régions au climat tempéré[4].

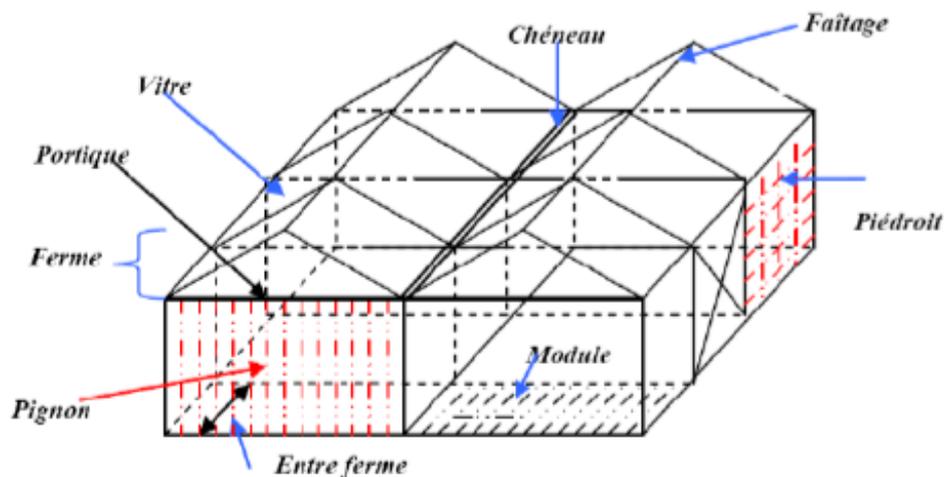


Figure I.2 : Structure d'une serre d'horticulture constituée de deux chapelles et de trois modules chacune [12].

I.4. Les matériaux de couverture ou de l'enveloppe

Leurs performances doivent être appréciées à plusieurs niveaux : au niveau de leurs propriétés optiques ; de jour : il s'agit avant tout de présenter la meilleure transmission au rayonnement visible utile à la photosynthèse ; de nuit : il faut que leur émissivité dans l'infrarouge thermique soit la plus faible possible, de manière à limiter les pertes radiatives. Leurs durées de vie et leurs résistances aux intempéries doivent être performantes. Autrement dit au niveau de leurs propriétés thermiques, leurs coefficients de conductibilité et de pertes par

conduction doivent être les plus faibles possibles. Il s'agit donc des matériaux opaques aux infrarouges IR [8].

I.4.1. Le verre

Le verre minéral plat transparent ou translucide est un silicate de chaux et soude (silice 71 à 74 %, chaux 10 à 15 %, soude 13 à 17 %). Les différents types de verre utilisés dans les cultures sous serre sont : le verre transparent ou clair (appelé verre horticole) ; le verre martelé ou cathédrale (verre horticole coulé), le verre horticole à faible émissivité [6].

I.4.2. Les matériaux plastiques

◆ Matériaux plastiques souples

Ce sont des matières plastiques souples ou des films souples, utilisés pour des structures simples et économiques dans une construction plus complexe, mais à charpente plus légère que celles des serres vitrées [13].

Le choix de l'application est généralement basé sur les propriétés de ces matériaux, qui dépendent largement de leur composition chimique. Les films les plus couramment utilisés sont à base de polyéthylène ou plus précisément à base de polyéthylène basse densité (PEBD) avec de nombreux produits dérivés [13].

◆ Matériaux plastiques rigides

Ces matériaux appelés également verres organiques, se présentent soit sous forme de plaques rigides d'une épaisseur de l'ordre du 4 mm (PVC, Polyester), soit sous forme de plaques à double ou triple paroi (polycarbonate, polyméthacrylate de méthyle), on distingue quatre principaux types de ce type de plastique rigide : le polyester armé de fibres de verre (PRV), le chlorure de polyvinyle biorienté (PVC biorienté), le polycarbonate (PC), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [13]. Comparés au verre, ces matériaux sont disponibles en grandes pièces ce qui peut réduire les fuites au niveau du joint et réduire l'interception du rayonnement solaire par la structure. L'utilisation de ces matériaux que dans les petites surfaces de culture est due au problème de coût [8].

I.4.3. Caractéristiques principales des divers matériaux de couvertures

L'adoption d'une approche globale des matériaux de couverture nous apporte à noter certaines observations liées à leur utilisation, en particulier les facteurs qui apparaissent au fil

Chapitre I : Généralités sur les serres agricoles

du temps au niveau de la serre, et affectent l'effet thermique de la serre. Parmi ces factures fondamentales on trouve [8] :

- 1) Condensation d'eau sur la face intérieure de la paroi.
- 2) La salissure de la paroi.
- 3) Vieillessement du matériau de la couverture

Tableau I.1: Ordres de grandeurs des caractéristiques principales de divers matériaux de qualité horticoles utilisés en couverture de serres.[8]

| | Unités (*) | Verres | | | Plastiques | | | | | | |
|---|--|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------|--|----------------------------|-----------------------------|--|---------------------------------------|---|---|
| | | verres à vitre 3 mm | vitrage double réfléchissant 2x4 mm | vitrage double isolant 2x4 mm | en plaques | | | en films | | Polyéthylène basse densité 010 mm 0.15 mm | (Poly)éthylène-vinylacétate 0.10 mm 0.15 mm |
| | | | | | polyesters 1 mm | polymétrie de méthyle 3 mm | chlorure de polyvinyle 1 mm | chlorure de polyvinyle plastifié 0.15 mm 0.20 mm | | | |
| Propriétés optiques | | | | | | | | | | | |
| Indice de réfraction n_p | | 1.52 | 1.52 | 1.52 | 1.52 à 1.57 | 1.49 | 1.54 | 1.54 | 1.51 | 1.51 | |
| a) rayonnement visible 0.38-0.76 μm | | 0.87 à 0.90 | 0.60 à 0.20 | 0.70 à 0.40 | 0.7 à 0.8 | 0.85 à 0.93 | 0.77 à 0.80 | 0.80 à 0.87 | 0.70 à 0.85 | 0.70 à 0.85 | |
| b) rayonnement solaire 0.3-2.5 μm | | 0.85 | 0.50 à 0.10 | 0.50 à 0.30 | 0.6 à 0.7 | 0.73 | 0.75 | 0.82 | 0.80 | 0.80 | |
| c) rayonnement I.R. 5-25 μm | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.28 | 0.73 | 0.60 à 0.80 | |
| Propriété physiques et mécaniques | | | | | | | | | | | |
| masse volumique ρ | 10 ⁴ kg.k ⁻³ | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 1.5 à 1.6 | 1.19 | 1.4 | 1.2 à 1.3 | 0.91 à 0.92 | 0.92 à 0.93 | |
| module d'élasticité (Young) E | kg.mm ⁻² | 7000 à 7500 | 7000 à 7500 | 7000 à 7500 | 800 à 1000 | 300 | 300 | 2 à 10 | 18 à 22 | 14 à 17 | |
| résistance à la traction | kg.mm ⁻² | 4 à 9 | 4 à 9 | 4 à 9 | 9 à 14 | 6 à 7 | 4.5 à 6.5 | 1.5 à 2.5 | 1 à 1.2 | 1.5 à 2 | |
| résistance à la flexion | kg.mm ⁻² | 4 à 5 | 4 à 5 | 4 à 5 | 15 à 25 | 11 | 08 à 12 | .. | .. | .. | |
| allongement à la rupture | % | .. | .. | .. | très faible | très faible | 50 à 200 | 150 à 300 | 350 à 500 | 650 à 900 | |
| résistance à la déchirure amorcé | g | | | | | | | | 500 à 1000 | 500 à 1000 | |
| résistance à l'impact | g | | | | | | | 500 à 1000 | 800 à 1300 | 800 à 1300 | |
| | | | | | | | | > 3200 | > 3200 | > 3200 | |
| | | | | | | | | .. | .. | .. | |
| Propriétés thermiques | | | | | | | | | | | |
| coefficient de dilatation linéique α | 10 ⁻⁴ .K ⁻¹ | 8 à 9 | 8 à 9 | 8 à 9 | 40 à 50 | 73 | 60 à 80 | 60 à 80 | 200 | 100 à 200 | |
| coefficient de conductivité thermique λ | W.m ⁻¹ .K ⁻¹ | 0.7 à 0.9 | 0.7 à 0.9 | 0.7 à 0.9 | 0.17 à 0.23 | 0.16 à 0.17 | 0.15 | 0.14 | 0.29 | 0.35 à 0.41 | |
| coefficient de transmission thermique k | W.m ⁻² .K ⁻¹ .°C | 5.9 | 1.5 à 2.0 | 3.0 | 5.8 | 5.5 | 5.3 | 5.8 | 5.8 | 6.0 | |
| tenue au froid et à la chaleur | | .. | .. | .. | -20 à +100 | -60 à +80 | -20 à +70 | -20 à +50 | -40 à +50 | -40 à 70 | |
| durabilité | | .. | .. | .. | 5 à 10 ans si absorbeur UV et résine hors. | 15 à 25 ans | 5 à 10 ans si absorbeur UV | 1 à 2 ans | 0.5 à 1 ans sauf fabrication spéciale | 1 à 1.5 ans sauf fabrication spéciale | |

Les grandeurs sont données dans les unités du système, facteur de conversion 1 W = 0.8598 kcal/h.

I.5. Le micro climat de la serre

Au cours de la croissance et du développement de divers organes d'une plante, les cultures adhèrent strictement aux conditions climatiques. Pour cette raison, les cultivateurs en serre considèrent le climat comme un facteur de rendement qui doit être quantifié afin d'obtenir le meilleur rendement, garantissant ainsi les conditions climatiques dont ils ont besoin [13].

Pour répondre à ces besoins, de nouveaux outils et technologies de production ont été développés. Les outils de serre et leur équipement de chauffage peuvent mieux gérer la croissance des plantes parce que la gestion du climat a été contrôlée. Afin d'atteindre une croissance optimale, le climat doit être contrôlé. De nombreux paramètres climatiques influencent fortement la croissance des plantes [11].

I.5.1. Les paramètres climatiques dans une serre

Jusqu'à présent, la température, l'humidité, la teneur en CO₂ et la lumière (durée d'ensoleillement) sont toujours les paramètres les plus influents dans la production des plants. Afin d'améliorer leur rentabilité, il est nécessaire d'optimiser le climat environnant aux cultures. Il est important de contrôler les paramètres climatiques et d'assurer la demande des cultures [8].

◆ Lumière

Sous l'abri, les conditions d'éclairement dans la serre sont très dépendantes au climat de lumière naturelle, l'utilisation optimale de ce climat naturel sera liée au choix des matériaux de couverture et à leurs conditions de mise en œuvre (structure, forme et orientation de la serre). Ces facteurs ont un impact significatif sur l'utilisation raisonnable pour ce climat naturel lumineux [14].

◆ Température

La température de l'air, prise comme caractéristique du climat de la serre, est la résultante du bilan d'énergie établi sous la serre. L'effet de serre se présente généralement de la façon suivante :

Pendant la nuit, la déperdition d'énergie par rayonnement infrarouge limite l'atténuation de refroidissement nocturne, dans le cas des nuits particulières et en absence de turbulences à l'intérieur de la serre ce phénomène peut entraîner des abaissements de température plus marqués, c'est ce qu'on appelle l'inversion de température.

L'augmentation de la température pendant la journée deviendra rapidement trop élevée sous un fort rayonnement solaire sévère, cela résulterait à des effets combinés de la rétention de la chaleur du rayonnement solaire et de la réduction des échanges convectifs. Une intervention est alors impérative en augmentant le taux de renouvellement de l'air par ventilation statique ou dynamique [15].

◆ Humidité

L'accroissement de la température de l'air dans la serre tend à créer un déficit de saturation et donc une diminution d'humidité, alors que le confinement et l'étanchéité de la serre la favorisent. Les conséquences de l'humidité sont :

- ✓ Pendant le jour : l'accroissement de la température de l'air peut entraîner une réduction excessive de son humidité relative et cause un véritable "stress hydrique" dans la végétation, par conséquent, la nécessité de fournir un système de ventilation pour la serre [15].
- ✓ Pendant la nuit : la serre est généralement fermée et l'humidité relative est élevée. La température baisse la nuit. La condensation se produit souvent sur les parois, et des gouttelettes d'eau condensées peuvent tomber sur la végétation (conditions favorables au développement de certaines maladies...) [14].

◆ Teneur en gaz carbonique

Le dioxyde de carbone (CO₂) est nécessaire à la photosynthèse des plantes vertes. Il est fixé par des feuilles vertes (chlorophylle) au niveau d'une structure cellulaire spécialisée appelée stomates, pour pénétrer à travers les orifices appelés ostioles. Les stomates permettent l'absorption du CO₂ à différentes concentrations selon les exigences spécifiques de la plante. La photosynthèse représente l'inverse de la combustion du glucose. Cette réaction est endothermique et nécessite de l'énergie lumineuse :



La photosynthèse est un phénomène naturel qui peut produire de la matière organique par l'énergie lumineuse. Notez que dans l'équation précédente que le dioxyde de carbone est obtenu à partir de l'air puis transformé en présence d'eau et par l'énergie lumineuse en glucose et en oxygène. [8]

I.6.Mécanismes physiques et écophysologiques gouvernant le climat d'une serre

Les serres destinées à la production horticole ont un système biologique et énergétique complexe dans lequel un grand nombre de mécanismes physiques interviennent et interagissent entre eux (figure I. 3), notamment entre l'air et les différents composants de la serre :

- Transfert de chaleur par rayonnement, convection et conduction.
- Transfert de masse d'air et de vapeur d'eau avec ou sans changement de phase (condensation et évaporation) [4].

Chapitre I : Généralités sur les serres agricoles

A ces mécanismes physiques se couple le comportement du végétal qui interagit avec l'air de la serre de deux manières :

- **Une interaction mécanique** : le végétal exerce une résistance au déplacement de l'air qui se traduit par des pertes de charges importantes.
- **Une interaction écophysiological** : le végétal, du fait de sa température différente de celle de l'air, est le lieu de transfert de chaleur par convection. Il est également source d'un dégagement de vapeur d'eau par transpiration et d'un dégagement ou d'une absorption de dioxyde de carbone (CO_2) et de dioxygène (O_2) [4].

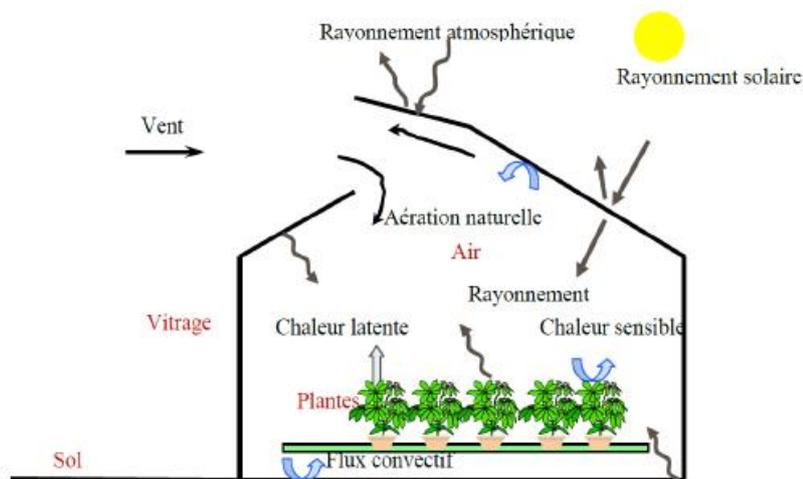


Figure I.3 : Description des phénomènes physiques mis en jeu dans une serre [4].

I.6.1. Les échanges de chaleur dans une serre

Il existe trois modes principaux d'échange de chaleur : rayonnement, convection (avec ou sans changement de phase) et conduction. Ces modes doivent être bien définis et connus au niveau du système de serre et de chacun de ses sous-systèmes (c'est-à-dire le sol, les plantes, l'air intérieur et enfin les parois qui séparent l'intérieur de l'extérieur).

◆ Les échanges radiatifs :

De courtes longueurs d'onde aussi bien directes que diffuses, qui sont transmises, réfléchies et / ou absorbées par les différents milieux considérés (figure I.4. a) ; les échanges radiatifs de grandes longueurs d'onde entre ces milieux, le ciel et l'extérieur.

◆ Les échanges convectifs :

Échanges de chaleur sensible et latente par aération entre les différents milieux et l'extérieur (figure I. 4.b).

◆ Les échanges de chaleur latente d'évaporation ou de condensation.

◆ Les échanges conductifs :

Concernent essentiellement les transferts thermiques entre la surface du sol, ces couches profondes et les déperditions thermiques à travers les parois (figure I.4.b).

Chacun de ses différents modèles peut dominer. Cependant, selon les conditions climatiques extérieures, leur importance relative n'est pas la même. Certains peuvent être compris de manière simplifiée ou ignorée dans le cadre d'un modèle de simulation de serres [16].

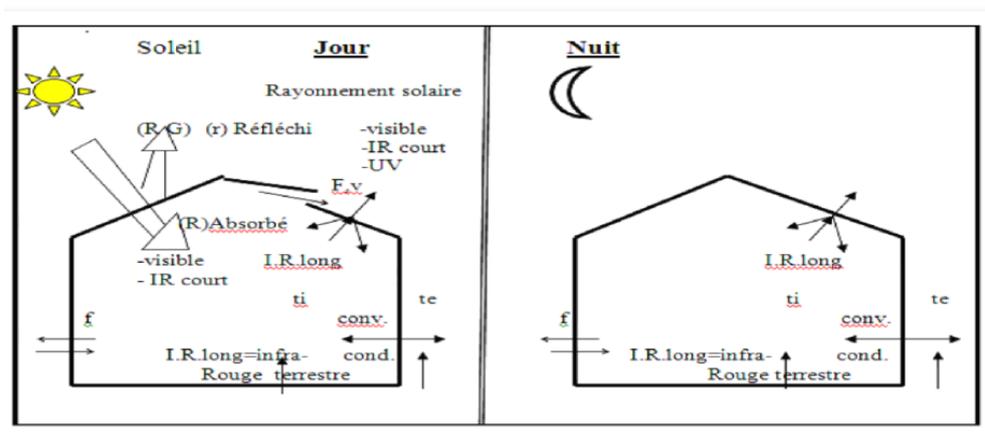


Figure I. 4.a : Les échanges radiatifs entre les composantes de la serre et son environnement, en période diurne et nocturne [12].

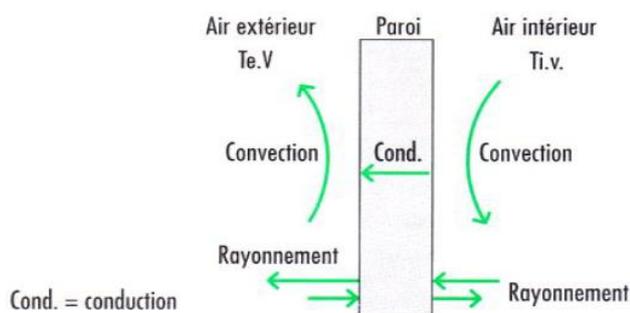


Figure I.4.b : Les échanges de chaleur entre la couverture de la serre et son environnement [6].

Références bibliographiques

- [1] : Hassanien, R. H. E., Li, M., & Yin, F. (2018). The integration of semi-transparent photovoltaics on greenhouse roof for energy and plant production. *Renewable Energy*, 121, 377-388.
- [2]: Kumar, A., Sharma, G., Naushad, M., Alaa, H., Garcia-Penas, A., Mola, G. T., ... & Stadler, F. J. (2020). Bio-inspired and biomaterials-based hybrid photocatalysts for environmental detoxification: A review. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122937.
- [3]: Antón, A., Torrellas, M., Raya, V., & Montero, J. I. (2014). Modelling the amount of materials to improve inventory datasets of greenhouse infrastructures. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 19(1), 29-41.
- [4] : Morille, B. (2012). *Élaboration d'un modèle du climat distribué à l'échelle de l'abri et de la plante en cultures ornementales sous serres : analyse des transferts de masse et de chaleur, bilans énergétiques* (Doctoral dissertation, Université Nantes Angers Le Mans).
- [5] : Mistriotis, A., Bot, G. P. A., Picuno, P., & Scarascia-Mugnozza, G. (1997). Analysis of the efficiency of greenhouse ventilation using computational fluid dynamics. *Agricultural and Forest Meteorology*, 85(3-4), 217-228.
- [6] : Mesmoudi, K., & Soudani, A. (2010). *Etude expérimentale et numérique de la température et de l'humidité de l'air d'un abri serre installé dans les haut plateaux d'Algérie, région des aurès* (Doctoral dissertation, Université de Batna 2).
- [7] : Hermez, C.A. (2011). *Gestion des paramètres bioclimatiques dans les serres agricoles* (Doctoral dissertation, Université des Sciences et de la technologie Houari Boumediene).
- [8] : DIDI, F. (2018). *Optimisation de la gestion du microclimat de la serre par l'introduction de l'intelligence artificielle* (Doctoral dissertation, Université Abou-Bekr BELKAID-Tlemcen).
- [9] : Kechir, M., & Mahfoudi, H. (2012). *Acquisition et transmission sur bus CAN des paramètres bioclimatiques d'une serre agricole* (Mémoire de master, Université des Sciences et de la technologie Houari Boumediene).
- [10] : Isabelle, C. (2018). *Serre tunnel*. Disponible sur <http://www.gerbeaud.com/jardin/amenagement/serre-tunnel,1128.html>.

Chapitre I : Généralités sur les serres agricoles

[11] : Lemdani, R., & Malouadjmi, N. (2017) *Etude, conception et réalisation d'une plateforme pour l'automatisation et le contrôle à distance des serres agricoles* (Mémoire de master, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes).

[12] : Wacquant, C., Sédilot, C., Gratraud, J., & Roux, P. (2000). The construction of greenhouses and tunnels. *The construction of greenhouses and tunnels*.

[13] : Berroug, F., Lakhal, E. K., El Omari, M., & El Qarnia, H. (2010). Simulation numérique des besoins énergétiques d'une serre agricole sous le climat de Marrakech-Maroc. *Revue des énergies renouvelables*, 13(1), 133-148.

[14] : : Loukal, N., & Kebir, O. (2018). *Comparaison du champ thermique dans deux types de serre de culture* (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou).

[15] : Lebbal, F. (2010). *Contribution à l'étude dynamique et thermique de l'air à l'intérieur d'une serre en verre de type Venlo dans les régions des Aurès ; les hauts plateaux est d'Algérie* (Etude de simulation (Doctoral dissertation, Université El-Hadj Lakhdar Batna).

[16]: Boulard, T., Meneses, J. F., Mermier, M., & Papadakis, G. (1996). The mechanisms involved in the natural ventilation of greenhouses. *Agricultural and forest meteorology*, 79(1-2), 61-77.

Chapitre II

Généralités sur les polymères utilisés

II.A-Présentation de PEBD

II.1.Définition

Le polyéthylène basse densité (PEBD Industries (LDPE en anglais pour Low Density Polyethylene) a été inventé en 1933 par les ingénieurs anglais E.W. Fawcett et R.O. Gibson de la société Imperial Chemical (I.C.I) [1]. Le polyéthylène est un polymère thermoplastique semi-cristallin appartient également à la famille des polyoléfines. Sa formule chimique générale est $(-CH_2-CH_2-)_n$ [2]. Il s'agit d'un polymère inerte sous forme de granulés préparés par polymérisation de monomères éthyléniques gazeux [3]. Dans le PEBD une chaîne complètement ramifiée du groupement $(-CH_2-)$ [4]. La présence de ces ramifications dans la chaîne de polyéthylène influe sur les propriétés physiques (densité, flexibilité, viscosité, ...etc.) [5].

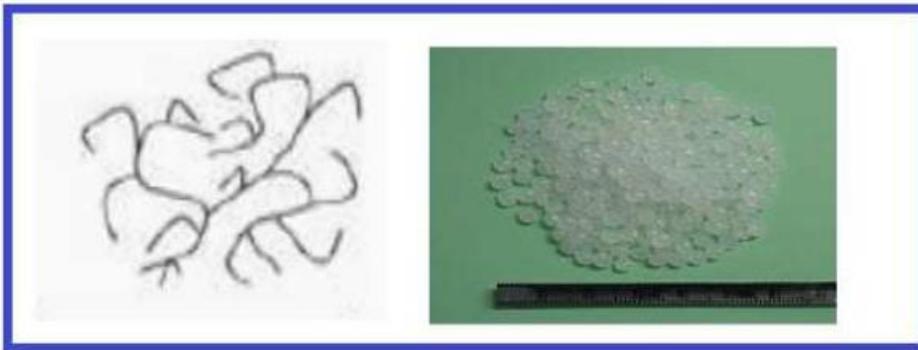


Figure II.1: Structure de polyéthylène basse densité [6].

II.2.Synthèse et mise en forme de PEBD

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est produit par polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression (1000 et 3000 atmosphères) et sous haute température (100°C et 300°C). Différents catalyseurs sont utilisés dont le premier est l'oxygène. Sa concentration est très importante. En effet les rendements optimaux sont obtenus à environ 0.05% à 0.06%. Les autres catalyseurs sont les peroxydes organiques (tels que le peroxyde de benzoyle et le peroxyde bitertiaire de butyle), les alkyles métalliques et les composés azoïques. Par la suite, le PEBD est extrudé avec incorporation éventuelle de quelques additifs du type antioxydant et mis sous forme de granulés utilisables directement dans l'industrie. Grâce à sa structure non polaire, le PEBD possède de bonnes propriétés diélectriques [7]. Pour cette raison il est utilisé comme un isolant dans la fabrication des câbles. La première tentative de son utilisation remonte à 1940 [8].

II.3. Propriétés du PEBD

II.3.1. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du PEBD dépendent principalement de sa masse molaire et de sa cristallinité. Nous pouvons citer entre autres [9] :

- Contrainte à la rupture : 9-12 MPa
- Déformation à la rupture : 400-600%
- Module d'élasticité : 200-300 MPa

II.3.2. Propriétés Physiques

- Le PEBD a une densité située entre 0.91 et 0.92. Son taux de cristallinité est d'environ 43 à 50% [5].
- Perméabilité aux gaz (la perméabilité est inversement proportionnelle à la masse volumique. La perméabilité du PEBD à la vapeur d'eau n'est pas élevée. En revanche, leurs propriétés barrières sont suffisamment faibles pour les autres gaz) [10].
- Température de fusion : 110-125 °C
- Transition vitreuse (T_g) : -110 °C

II.3.3. Propriétés électriques [10]

Le PEBD est une substance non polaire, caractérisée par une permittivité relative, un faible facteur de dissipation diélectrique et une rigidité diélectrique élevée. Il est largement employé en câblerie en tant qu'isolant.

II.3.4. Propriétés chimiques [10]

En général, le PEBD présente une bonne résistance chimique du moment qu'il est :

- Très résistant aux acides faibles.
- Résistant aux acides forts non oxydants.
- Très résistant aux bases faibles et fortes.
- Résistant aux solvants organiques au-dessous de 80 °C.

Le PEBD est sensible à la lumière, par conséquent, pour une utilisation à long terme (1 an), il doit être protégé avec du noir de carbone (câble, film d'ensilage) ou des additifs anti-UV-IR (film pour les revêtements de serre).

II.3.5. Propriétés rhéologiques

À l'état fondu, les PEBD sont des liquides viscoélastiques non linéaires, leur viscosité dynamique varie en fonction du gradient de vitesse [11].

II.4.Applications de PEBD

- Tuyaux et tubes
- Récipients ménagers ou industriels : cuvettes, pots, bouteilles ...
- Câblerie : Câbles d'énergie [10].
- Serres agricoles, sachets, sacs poubelles, jouets [12].

II.B-Présentations de copolymère éthylène vinyle acétate (EVA)

II.1.Définition

Le premier brevet en copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) comme il est couramment nommé, a été accordé à ICI en 1938 [13]. Cependant, il a fallu plus de 20 ans pour optimiser le processus de polymérisation et commercialiser le premier lot de produits. La résine thermoplastique a été développée en 1964. Ces résines sont connues pour leurs bonnes propriétés physiques et mécaniques [14].

L'EVA est un copolymère de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (VA), la quantité d'éthylène varie entre 60 et 90% [15]. Les copolymères EVA contenant environ 5 à 50 % en masse d'acétate de vinyle sont les produits les plus couramment utilisés, en particulier pour produire des plastiques et caoutchoucs souples [14]. Ces deux constituants peuvent être copolymérisés dans toutes les proportions. Les polymères obtenus présentent une gamme complète de propriétés allant de matériaux thermoplastiques aux élastomères comme illustré en figure II .3 [13]. À mesure que la teneur en VA augmente, le matériau devient plus mou et plus transparent [16]. Le polyéthylène et le polyacétate de vinyle sont des plastiques rigides à température ambiante [13]. L'acétate de vinyle est une molécule polaire et l'inclusion de ces monomères polaires dans la chaîne principale d'éthylène abaisse la cristallinité, améliore la flexibilité et résulte en de meilleures propriétés barrières à l'eau du film.

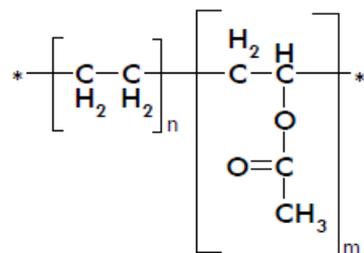


Figure II .2 : Structure de l'éthylène acétate de vinyle [16].

Chapitre II : Généralités sur les polymères utilisés

En principe, le caractère de l'EVA varie de manière étonnante avec le changement de la teneur en acétate de vinyle. À des faibles taux d'acétate de vinyle, les produits se coïncident avec le polyéthylène basse densité (PEBD). Dans la gamme de 5 à 40% d'acétate de vinyle, ils deviennent progressivement plus flexibles et caoutchouteux. De 40 à 80%, ils sont amorphes ; les matériaux deviennent caoutchouteux et ont des propriétés mécaniques faibles. Au-dessus de 80%, ils sont plus rigides et cassants [13].

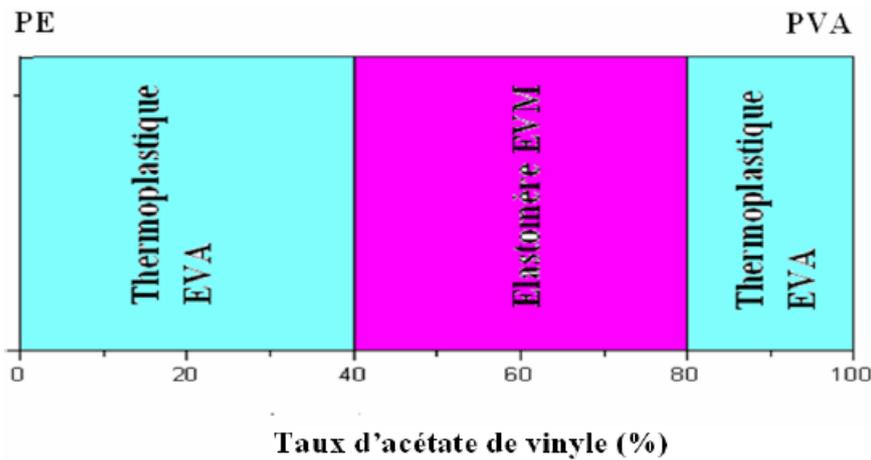


Figure II.3 : Classification des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle en fonction de la teneur en acétate de vinyle [13].

II.2. La polymérisation et le processus de production de copolymères EVA

Le copolymère EVA est produit à partir d'éthylène par oxy-acétylation, utilisant le groupement acide de l'acide éthanoïque et l'oxygène de l'air, la réaction de la polymérisation [17] est la suivante :

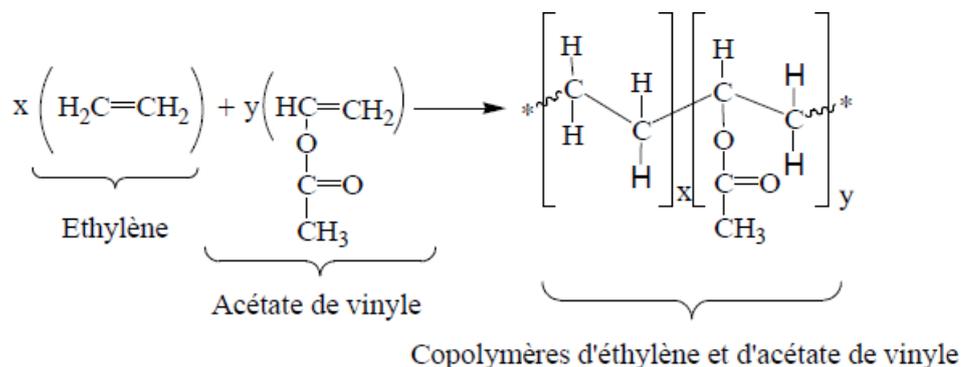


Figure II.4 : Réaction de polymérisation de l'EVA [14].

Le mécanisme de réaction est une copolymérisation radicalaire en chaîne. L'acétate de vinyle agit comme agent de transfert de chaîne donnant lieu à une large distribution du poids moléculaire et dans le cas d'une polymérisation en masse, on a un poids moléculaire

Chapitre II : Généralités sur les polymères utilisés

relativement limité. Ce problème peut être surmonté par une polymérisation en solution, par exemple, dans le benzène, le toluène ou l'heptane. Il existe trois procédés différents pour la production de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle [13].

- Polymérisation en solution.
- Polymérisation en émulsion.
- Polymérisation continue en masse.

II.3.Propriétés

- Il s'agit d'un polymère souple, flexible, clair et brillant.
- Il présente de bonnes propriétés barrières. Il est résistant aux basses températures, et aux fissurations sous contrainte « stress-cracking » (capacité d'un matériau à se fissurer suite à diverses contraintes mécaniques, physiques ou chimiques).
- Résistant aux radiations UV.
- EVA a une excellente adhérence et facile à transformer, il est donc souvent utilisé comme couche de co-extrusion thermoscellable et dans le processus d'extrusion couchage.
- Étant donné que l'EVA a une température de fusion basse, il doit être transformé à des températures relativement basses (150-205 ° C). Il est particulièrement utilisé dans des emballages tels que les sacs de glace, les films d'emballage étirables pour la viande [15].
- Les copolymères d'EVA sont généralement résistants aux bases, aux acides non oxydants, aux solutions aqueuses et à certains solvants organiques tels que les alcools. Ils ont toutefois tendance à être gonflés par des solvants halogénés, des hydrocarbures, des esters, des aldéhydes, des cétones, etc. Leur résistance aux solvants diminue avec l'augmentation de la teneur en acétate de vinyle [13].
- Les copolymères d'EVA peuvent être considérés comme des caoutchoucs thermoplastiques [18]. Ils sont aussi facilement réticulés. Une fois réticulés, la stabilité et le module de l'EVA sont renforcés.

II.4.Application des copolymères d'EVA

Les copolymères d'EVA sont des polymères d'ingénierie avec plusieurs applications notamment comme :

- Adhésives thermofusibles
- Agent compatibilisant pour certains mélanges de polymères.

Chapitre II : Généralités sur les polymères utilisés

- Agent de modification des bitumes routiers
- Additifs pour les huiles
- Colles
- Profilés par moulage
- Produits en mousse
- Câbles ignifugés.

Les films d'emballages alimentaires, les sacs à provisions et les films agricoles (serres) sont généralement préparés par le procédé d'extrusion-gonflage. Le matériel de gainage est obtenu en utilisant l'extrusion gainage. Les articles sportifs, les bouchons en plastique et les accessoires médicaux, etc., sont préparés par le procédé d'injection [13].

Références bibliographiques

- [1] : Carrega, M., & Verney, V. (2017). *Matières plastiques-4e éd.* Dunod.
- [2] : Boulhaia, H. (2018). *Élaboration d'un matériau nanocomposite à base de polyoléfines et étude de l'effet du traitement sur les différentes propriétés* (Doctoral dissertation, Université Ferhat Abbas, Sétif-1).
- [3] : Ragoubi, M. (2010). *Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne* (Doctoral dissertation, Université Henri Poincaré Nancy 1).
- [4] : Mouhoub, A., & Bedjaoui, K. (2010). *Compatibilisation d'un mélange à base de PP/PEBD par extrusion réactive* (Mémoire d'Ingénieur, Université Ferhat Abbas, Sétif-1)
- [5] : Fournié, R. (1990). *Les isolants en électrotechnique : Essais, Mécanismes de dégradation, Applications industrielles.* Editions Eyrolles, Paris.
- [6] : Triaki, M. (2012). *Influence du taux d'argile sur la stabilité thermique et le comportement des mélanges polyéthylène haute densité/polystyrène* (Doctoral dissertation, Université M'hamed Bougara-Boumerdes).
- [7] : Kashi, I. (2015). *Modélisation de la cinétique de dégradation des films de PEBD soumis aux différents environnements.* (Mémoire de magister, Université Abderrahmane Mira-Béjaïa).
- [8] : Peschke, E. F., & von Olshausen, R. (1999). *Pirelli Kabel und Systeme GmbH, Berlin (Hrsg.): Cable Systems for High and Extra-High Voltage: Development, Manufacture, Testing, Installation and Operation of Cables and their Accessories.* Erlangen : Publicis-MCD-Verl.
- [9] : Füzessery, S. (1996). *Polyéthylènes basse densité. Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites*, 2(A3310), A3310-1.
- [10] : Chalal, S., A. (2017). *Étude des propriétés mécaniques d'un composite PEBD à base d'une charge en céramique modifiée* (Mémoire de master, Université M'Hamed Bougara de Boumerdes)
- [11] : Bessi, A. (2004). *Étude des propriétés thermiques et caractérisation des mélanges à base de polystyrène (PS)–polyéthylène (PE)* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra).

Chapitre II : Généralités sur les polymères utilisés

[12] : Saci, H. (2017). *Préparation et caractérisation thermique du Polyéthylène basse densité modifié par réticulation* (Doctoral dissertation, Université Ferhat Abbas de Sétif-1).

[13] : Kaid, N. (2010). *Caractérisation de la Morphologie et des Propriétés Physico-mécaniques de Matériaux Composites EVA/Farine de Grignons d'Olive/EBAGMA Avant et Après Recyclage* (Mémoire de magister, Université A. Mira de Béjaia).

[14]: Blazek, M., J. (2005). *Study of the reaction kinetics of the thermal degradation of polymer* (Doctoral dissertation, Institute National Polytechnique de Toulouse (France)).

[15] : Peyches-bach, A. (2009). *Interaction vin/emballage/environnement* (Doctoral dissertation, université de Montpellier, France).

[16] : Uçar, S., Ozkan, A. R., Yanik, J., & Karagöz, S. (2008). The influence of the waste ethylene vinyl acetate copolymer on the thermal degradation of the waste polypropylene. *Fuel processing technology*, 89(11), 1201-1206.

[17] : Zouaoui, F. (2018). *Etude du mélange polyacide lactique/éthylène vinyle acétate (PLA/EVA)* (Doctoral dissertation, Université Ferhat Abbas - Sétif-1).

[18]: Fang, P., Chen, Z., Zhang, S., Wang, S., Wang, L., & Feng, J. (2006). Microstructure and thermal properties of ethylene-(vinyl acetate) copolymer/rectorite nanocomposites. *Polymer international*, 55(3), 312-318.

Chapitre III

Thermodynamique des mélanges polymériques

III.1. Miscibilité des mélanges des polymères

III.1.1. Notion de miscibilité thermodynamique

Les propriétés des mélanges des polymères dépendent de la nature des composants polymères et de leur disposition dans l'espace. L'organisation spatiale est contrôlée par la thermodynamique et la morphologie. Le mot « thermodynamique » amène inévitablement à l'esprit « miscibilité » [1]. Pour étudier la miscibilité, nous faisons appel généralement à la thermodynamique des mélanges qui permet de prévoir :

- Si un mélange de composition fixée peut être miscible à une température donnée selon la température et la composition des mélanges.
- Les propriétés interfaciales (adhésion) : la tension interfaciale entre les différents constituants des mélanges jouera un rôle sur la dispersion moléculaire, les morphologies des mélanges et l'adhésion entre les phases [2].

Le mélange de deux polymères peut être homogène ou hétérogène. Le deuxième principe de la thermodynamique détermine que la miscibilité de tous les mélanges est régie par l'énergie libre du mélange ΔG_m [3] :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \dots\dots\dots \text{Eq III.1}$$

Où :

ΔH_m : Enthalpie du mélange

ΔS_m : Entropie du mélange

T : Température absolue

La condition nécessaire mais non suffisante pour que les composants du mélange soient miscibles est : $\Delta G_m < 0$. ΔG_m doit également satisfaire une deuxième condition qui assure la miscibilité et prévient la séparation de phase [1] :

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \dots\dots\dots \text{Eq III.2}$$

Φ_i étant la fraction volumique d'un composant i dans le mélange, T et P sont respectivement la température et la pression. L'entropie du mélange ΔS_m , toujours positive, est donc favorable à la miscibilité. Or ΔS_m , qui est élevé dans le cas des systèmes binaires simples, est très faible

Chapitre III : Thermodynamique des mélanges polymériques

dans le cas des systèmes binaires macromoléculaires. Le terme entropie est d'autant plus faible que les chaînes concernées sont longues et n'est généralement pas suffisant pour compenser les interactions répulsives entre les unités de nature chimique différente. Ces interactions reflètent la nature endothermique du processus de mélange et se traduisent par un $\Delta H_m > 0$. Dans ces conditions, l'enthalpie libre du mélange est positive, ce qui est favorable à la démixtion du polymère [4].

L'approche thermodynamique la plus largement utilisée pour exprimer ΔG_m est la théorie de réseau de Flory-Huggins selon laquelle l'enthalpie libre ΔG_m par site, dans le cas d'un mélange binaire de constituants isomoléculaires, est donnée par la fonction de la composition du mélange à une température fixe [5].

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\Phi_1}{Z_1} \cdot \ln \phi_1 + \frac{\Phi_2}{Z_2} \cdot \ln \phi_2 + \chi_{12}(T) \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \dots \dots \dots \text{Eq III.3}$$

T : température absolue

Φ_1 et Φ_2 : Fractions volumiques des constituants 1 et 2

Z_1 et Z_2 : définis à partir des volumes molaires V_1 et V_2 des constituants 1 et 2 et du volume de référence V :

$$Z_1 = \frac{V_1}{V_R} \quad \text{et} \quad Z_2 = \frac{V_2}{V_R}$$

χ_{12} : paramètre d'interaction binaire.

La miscibilité d'un mélange de polymère peut être analysée à partir de l'allure de la courbe ΔG_m en fonction de la composition du mélange à une température fixe [3].

La **figure III.1** montre les trois dépendances possibles, pour lesquelles l'énergie libre de mélange peut varier avec la composition du mélange binaire, exprimée en fraction volumique Φ_2 d'un des constituants.

- Dans le cas (A), l'énergie libre de mélange est toujours positive, et les deux composants ne sont jamais miscibles, quelles que soient les proportions.
- Dans le cas (B), c'est l'inverse qui se produit, et les composants sont complètement miscibles en toute proportion.

- Dans le cas (C), le mélange peut développer des niveaux d'énergie faibles en se séparant en deux phases ; ceci résulte de la miscibilité partielle pour certaines valeurs de la composition [3].

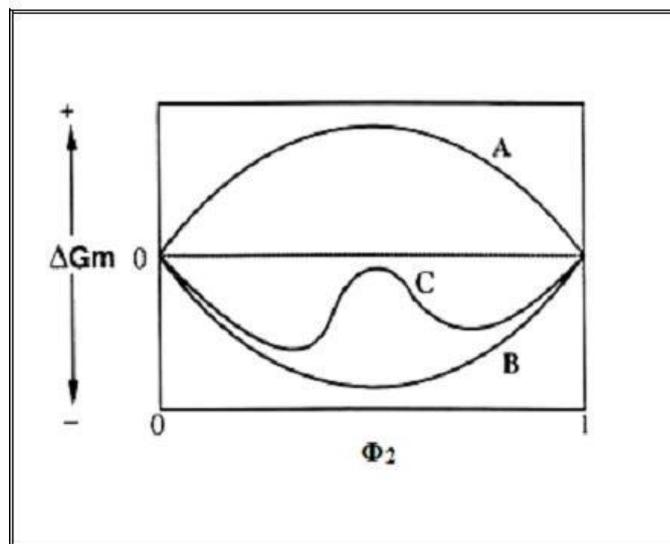


Figure III.1 : Variation de l'énergie libre en fonction de la composition Φ_2 [6].

État d'art

Dans cette section, un bref aperçu des différentes études qui se sont intéressées à l'élaboration des mélanges en utilisant l'EVA. Plus particulièrement, les travaux ayant utilisé la matrice PEBD dans le but d'améliorer ces performances et ses propriétés mécaniques, rhéologiques etc ..., de PEBD sont résumées ci-dessous, ainsi que quelques travaux qui ont utilisés le PP, PLA comme matrice.

Pham Thi Hong Nga et al. [7], ont étudié l'effet de l'EVA sur les propriétés mécaniques des mélanges PEBD/EVA. Les échantillons d'essai étaient mélangés et pressés dans les proportions (3, 6, 9, 12 et 15 % en poids d'EVA). La résistance à la traction, la résistance à la flexion et la résistance aux chocs des échantillons ont été déterminés. Les résultats ont montré qu'en augmentant la teneur en EVA dans les mélanges PEBD/ EVA, la résistance à la traction sont passées de 10,9 MPa à 8,6 MPa. De même, la résistance au choc de Charpy a diminué, passant de 47,5 kJ/m² à 6,3 kJ/m². Par contre l'allongement a augmenté avec l'addition de l'EVA, par rapport aux échantillons contenant 100 % de PEBD. En outre, les micrographies au MEB ont montré que la transparence est meilleure lorsque la teneur en EVA est moindre ; dans le cas où la teneur en EVA est la plus élevée, à savoir 15 %, il a été remarqué que l'échantillon après compression en film est légèrement opaque et plus sombre. L'ajout d'EVA au polymère

a eu un effet sur la résistance à la traction, alors que la résistance à la flexion n'a pas beaucoup. Cependant, la résistance au choc a diminué mais l'allongement a augmenté.

S. GilakHakimabadi et al. [8], ont étudié la libération contrôlée d'acide férulique à partir d'emballages actifs à base de mélange PEBD/EVA avec une teneur d'acétate de vinyle de 19%. Dans cette étude le PEBD est l'EVA ont été mélangés avec de l'acide férulique (FA) comme antioxydant naturel dans diverses compositions pour préparer des films d'emballages actifs avec une libération contrôlée caractéristique de l'AF. Un mélangeur interne Brabender a été utilisé pour préparer les films. Les différents matériaux ont été mélangés dans les mêmes conditions selon différentes formulations.

L'étude par micrographie MEB des mélanges a révélé la morphologie en gouttelettes de la matrice dans les mélanges contenant 10 et 30 % en poids d'EVA, alors que la morphologie était co-continue dans la composition 50/50. Les résultats de l'analyse différentielle calorimétrie ont montré une réduction de la cristallinité du PEBD avec une distribution étroite de la taille des cristallites avec l'augmentation de la teneur en EVA des mélanges. De plus la cristallinité de l'EVA a augmenté à des compositions de 50/50 du mélange alors que sa température de fusion a baissé. Le taux de libération de l'acide férulique des films PEBD/EVA a été mesuré par spectrophotomètre UV visible et les résultats ont été comparés avec le comportement de libération du PEBD pur et EVA pure comme matériaux de référence. Il a été constaté que le taux de libération de l'acide férulique de l'EVA était plus élevé que celui du PEBD, et la diffusivité a diminué avec l'augmentation de la concentration du PEBD dans les mélanges. Un taux de libération de l'acide férulique a été obtenu dans l'environnement à un taux contrôlé lorsque la teneur d'EVA était de 30%.

Hojjat, Amrollahi et al. [9], ont effectué étude sur l'effet de la teneur en EVA sur les propriétés diélectriques des films PEBD /EVA préparés avec de différents pourcentages 10,20 ,30 % en poids d'EVA (18% en VA). Les résultats sur les propriétés électriques ont révélé que la résistance de surface, la résistivité volumique et la tension de rupture du PEBD diminuent avec la teneur en EVA. Tandis que la permittivité et le facteur de perte du mélange PEBD/EVA ont été augmentées avec l'augmentation de la teneur en EVA. Les valeurs maximales de la conductivité superficielle et volumique ont été observées à 30 % en poids de l'EVA. Les changements significatifs des propriétés diélectriques des mélanges sont dus au renforcement de l'EVA et une forte interaction entre l'EVA et le PEBD. Les résultats obtenus par IRTF, indiquent que la présence d'EVA n'a exercé aucune influence sur la cristallinité du

PEBD. Finalement il a été conclu que les propriétés électriques du PEBD sont améliorées par l'ajout de l'EVA.

Siti Najihah, A. M et col. [10] ont essayé d'améliorer les propriétés mécaniques des mélanges polyacide lactique (PLA)/ éthylène-acétate de vinyle (EVA) (avec une teneur 18% en VA). Ils ont préparé les mélanges avec des compositions différentes dans une extrudeuse à double vis moulés ensuite par compression. Ils ont montré que les propriétés mécaniques du PLA après l'incorporation de l'EVA présentaient une amélioration par rapport au PLA pur, et que la résistance à la flexion a augmenté avec l'augmentation du taux de l'EVA et les valeurs maximales pour la résistance à la traction et à la flexion étaient de 19 MPa et 29 MPa, respectivement. De plus il a été noté que les valeurs optimales de traction et de flexion étaient obtenues pour le mélange mécanique à PLA/EVA 90/10 en poids.

Yang Chen [11], a essayé de faire une comparaison entre les mélanges PEBD/EVA et PEHD/EVA en ce qui concerne leur résistance à la fissuration par contrainte environnementale (ESCR). Des études thermiques, rhéologiques, mécaniques et morphologiques ont été également étudiés. Les analyses ont montré que le détachement de la phase EVA de la matrice PE est probablement dû à l'influence de l'ESCR. Sous l'effet d'une contrainte externe, la concentration de la contrainte donne lieu à des fissures et à la formation des microvides à l'intérieur du mélange. Bien que les mélanges PEHD/EVA présentent une structure de phase similaire à celle des mélanges PEBD/EVA, les petites améliorations ont été observées pour les mélanges PEHD/EVA. À partir de l'analyse morphologique des phases par MEB, une dispersion plus fine et plus petite de la phase dispersée a été obtenue pour les mélanges PEBD/EVA. Surtout, elle assure une bonne adhérence interfaciale. L'interdiffusion entre les chaînes polymériques adjacentes, qui a entraîné un enchevêtrement entre les chaînes macromoléculaires est d'une grande importance pour la liaison entre les phases, et ceci a conduit à un transfert efficace des contraintes entre la phase dispersée et la phase continue, une augmentation de l'adhérence interfaciale et une réduction du glissement entre les couches. Cela peut créer d'avantage de fibrilles ayant une haute résistance à l'environnement agressif, et peut agir comme un « lien » à l'extrémité de la fissure. Ces types de déformation consomment plus d'énergie dans le processus de fracture, ce qui a entraîné des valeurs d'ESCR plus élevées pour les mélanges PEBD/EVA.

M. Entezam et al. [12], ont rapporté une étude sur la microstructure et le comportement rhéologique des mélanges de PEBD/EVA (teneur en VA=18%) chargés de nano-argile. ont

effectué diverses caractérisations : l'analyse par microscopie électronique à transmission (TEM), diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) et par microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi une expérience de flux de cisaillement dynamique pour des mélanges riches en PEBD et en EVA contenant une argile (organo-Montmorillonite) de type Cloisite® 15A. Les observations au MEB ont révélé que l'argile était localisée à la fois dans les phases PEBD et d'EVA ainsi qu'à l'interface des échantillons des mélanges. La localisation et le degré de dispersion des argiles dans les échantillons de nanocomposites ont également été étudiés en analysant les changements des propriétés rhéologiques viscoélastiques linéaires. Ces changements ont été discutés en utilisant l'expression de la loi de puissance qui relève la présence d'une meilleure dispersion de la nanorgile dans les nanocomposites des mélanges riches en EVA que dans ceux riche en PEBD. L'analyse par MEB a montré que l'organoargile était capable de jouer le rôle de compatibilisant pour les mélanges riches en PEBD et en EVA.

Biju John et al. [13], ont analysé les effets du rapport de mélange, de la compatibilisation et de la vulcanisation sur la perméabilité des gaz O_2 et N_2 à travers les mélanges PEHD/EVA. Ils ont montré que le PEHD a la plus faible perméabilité et à mesure que la fraction volumique de l'EVA dans le mélange augmentait, la perméabilité augmentait. La variation de la perméabilité a été corrélée avec la morphologie du mélange. La phase cristalline du PEHD suit un chemin tortueux pour le transport des gaz. Dans le H70 et le H50, la phase EVA se disperse sous forme de domaines sphériques dans la matrice continue du PEHD. Lorsque la teneur en EVA dans le mélange augmente de 30 à 50 % en poids, la taille moyenne de la phase EVA dispersée augmente, ce qui accroît la perméabilité. L'oxygène présente une perméabilité plus élevée que l'azote car le "diamètre cinétique" du N_2 est plus grand que celui de l' O_2 . La sélectivité O_2/N_2 du PEHD est supérieure à celle de l'EVA et, par conséquent, la sélectivité diminue avec l'augmentation de la teneur en EVA dans le système. Les perméabilités O_2 et N_2 diminuaient et la sélectivité O_2/N_2 augmentait lors de la compatibilisation et de la vulcanisation dynamique. Les perméabilités aux gaz expérimentaux dans les mélanges PEHD/EVA ont aussi été comparé à plusieurs modèles théoriques de perméation.

Qing-ping SHI et al. [14], dans leur travail ont essayé d'étudier l'influence de la quantité d'EVA (teneur en VA=5%) sur les propriétés du film PEBD. Les matériaux ont été caractérisés à l'aide d'une machine d'essai universel Instron, de la DSC, d'un équipement de mesure de la perméabilité à l'oxygène et d'un appareil respiratoire. Ils ont fabriqué six types de film différant

de PEBD modifiés par l'EVA avec des teneurs de 0, 2,5 ,10 ,16 ,25%. Les propriétés mécaniques des films préparés ont montré que lorsque la teneur en EVA était de 5 %, le module d'Young transversal du film PEBD / EVA augmentait d'environ 50 %, et le module d'Young vertical d'environ 56 %, ce qui est bon pour améliorer la précision de surimpression du film PEBD / EVA. L'analyse DSC a montré que le mélange de fusions n'a aucun effet sur la température de traitement des films minces et la stabilité thermique, mais le résultat a indiqué que la cristallinité des films était réduite avec l'augmentation de la quantité d'EVA. Les tests de barrière ont montré qu'avec l'augmentation de la teneur en EVA, l'effet barrière des films modifiés était réduit. Par ailleurs, il a été noté que La polarité des films augmentait avec l'augmentation du taux d'EVA, ce qui a augmenté la tension de surface du PEBD et l'adhérence de l'encre.

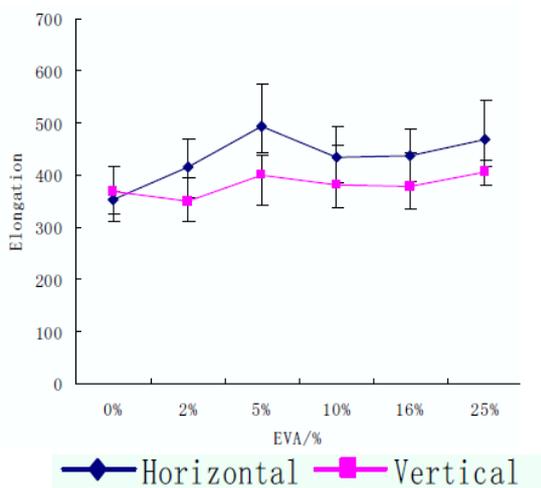


Figure III.2: Influence de la quantité d'EVA sur le module de Young des films PEBD.

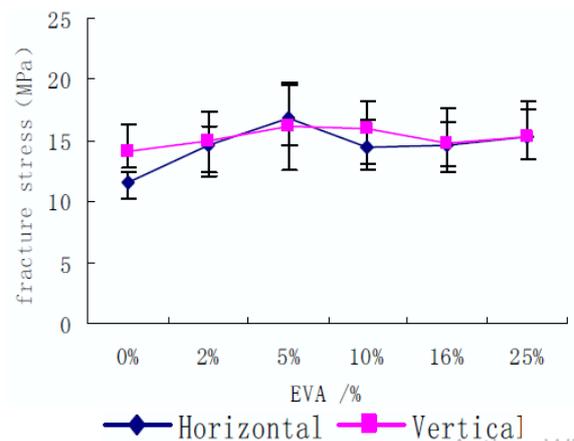


Figure III.3: Influence de la quantité d'EVA sur la résistance à la traction des films PEBD.

Chuanom Aumnatea et al. [15], ont exploré l'effet de l'éthylène-acétate de vinyle (EVA) sur les propriétés rhéologiques et mécaniques, morphologiques et thermiques des films à base de polyéthylène basse densité (PEBD) utilisé dans les serres. Les expériences rhéologiques ont montré que, pour un PEBD et un EVA donné, la viscosité complexe et les modules de stockage et les valeurs de l'IFM, des mélanges PEBD/EVA n'étaient pas significativement affectés lorsque la teneur en EVA est inférieure à 30 % en poids, mais augmentaient avec l'augmentation de la teneur en EVA par la suite. Cependant, les résultats mécaniques ont montré de manière incohérente que les films soufflés avec une teneur en EVA de 10 % en poids donnaient des propriétés mécaniques supérieures par rapport aux autres

mélanges. Il a été constaté qu'à des teneurs en EVA plus élevées, il y avait l'immiscibilité entre les phases PEBD et EVA.

Dongfang LI et al. [16], ont étudié l'effet de la teneur en VA et de l'indice de fusion de l'EVA sur les propriétés mécaniques des composites bois-plastiques (WPC). L'EVA a été utilisé comme agent de couplage dans cette étude. Le WPC a été préparé en utilisant de la farine de bois de peuplier d'une taille supérieure à 100 mailles et du polyéthylène haute densité (PEHD). L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour étudier la stabilité thermique de la farine de bois modifiée par l'EVA. Le module de rupture (MOR), le module d'élasticité (MOE) et la résistance à la traction du WPC ont été étudiés pour comprendre les effets de la teneur en acétate de vinyle (VA) et de l'indice de fluidité de l'EVA sur la WPC. Les résultats montrent que l'EVA pourrait améliorer la stabilité thermique de la farine de bois et les propriétés mécaniques du WPC. La modification la plus efficace de la farine de bois a été obtenue avec l'EVA 40% en poids de VA. L'EVA 40% a amélioré la MOR du WPC de 29,16% et la résistance à la traction de 49,58%. Les propriétés mécaniques du WPC ont augmenté avec l'augmentation de la teneur en VA et la réduction de l'indice de fluidité. Toutes les valeurs du MOE du WPC modifiées par six types d'EVA ont diminué par rapport à celui du WPC sans EVA. L'ajout de L'EVA a également amélioré la stabilité thermique de la farine de bois, par conséquent, l'EVA pourrait être utilisé comme agent de couplage approprié de WPC.

Z. I. Ali [17], a étudié l'effet de l'irradiation par faisceau d'électrons et de la teneur en acétate de vinyle sur les propriétés physicochimiques des mélanges PEBD/EVA. Les résines PEBD et d'EVA ont été mélangées dans un Barabender à 130°C et une vitesse de rotation du rotor 50 tr/min. Les granules de PEBD ont d'abord été autorisés à fondue pendant 2 minutes, puis les différents types d'EVA contenant différentes teneurs en VA (9, 3, 18, 40, %) ont été ajoutées séparément dans le PEBD fondu, et le temps de malaxage a été poursuivi pour une durée totale 5 min. L'irradiation a été réalisée sur l'accélérateur de faisceau d'électrons opérant à 1,5 MeV, 30mA et 25Kw. Les doses d'irradiation totales (60-180 kGy) ont été obtenus par des passages multiples à une vitesse du convoyeur de 3,0 m/min et un courant de 3,7 mA. Les propriétés structurelles et physiques ont été caractérisé en termes de teneur en gel, de prise à chaud (le test de prise à chaud a été effectué par détermination du pourcentage d'allongement thermique des échantillons sous une charge statique de 20 N), des propriétés mécaniques, d'angle de contact et d'énergie libre en surface. Sur la base des résultats obtenus, les conclusions peuvent être tirées :

Chapitre III : Thermodynamique des mélanges polymériques

La teneur en gel des PEBD vierges et des mélanges PEBD/EVA vierges a augmenté à mesure que la dose d'irradiation a atteint 180 kGy. De plus, la densité de réticulation des mélanges PEBD/EVA augmentait avec l'augmentation de la teneur en VA ou en EVA.

- ✓ La résistance à la traction des mélanges PEBD/EVA a augmenté avec la dose d'irradiation jusqu'à 180 kGy et aussi avec l'augmentation de la teneur en EVA, tandis que l'allongement à la rupture a montré une tendance à la baisse.
- ✓ Les mesures de l'angle de contact ont montré que l'hydrophilie de surface des mélanges de PEBD/EVA ont augmenté avec l'augmentation de la dose d'irradiation et des teneurs en VA et EVA.
- ✓ L'irradiation par un faisceau d'électron du PEBD en présence d'un copolymère EVA s'est révélée être une méthode simple et efficace pour réduire les risques de rupture. Cette technique a également contribué à l'amélioration des propriétés de mouillabilité et d'adhésion des mélanges PEBD/EVA.

C. POISSON et al. [18], ont montré que l'incorporation d'EVA dans la couche de PEBD d'un film PE/PEgMAH/PA a amélioré la capacité de thermoscellage et les propriétés optiques sans dégrader les performances mécaniques et d'adhérence. Les films de 470 mm de large (taux de gonflement de 1,5) sont fabriqués sur une ligne de co-extrusion à trois couches composées de trois extrudeuses (conditions de fabrication et les caractéristiques différentes pour chaque couche), un équipement de tirage à une vitesse de 11,5 m/min, et une filière à trois couches à canaux radiants (diamètre 200 mm, 0,8 mm), réglé à 235°C. Les températures d'extrusion des différentes couches (interne, centrale, externe) sont maintenues constantes pour toutes les expériences. Les résultats des caractérisations indiquent que la modification des films par EVA a conduit à une réduction de 40% du temps de thermoscellage et donc les coûts liés à cette phase, tout en conformant une flexibilité plus grande dans l'ajustement du processus d'extrusion-soufflage (plage de températures de scellage plus large). Cela justifie pleinement l'utilisation de tels mélanges PEBD/EVA dans les applications d'emballage industrielles. L'élargissement de la plage de la capacité de scellage a été attribué à une diminution de la température de fusion de la couche interne, à une réduction du niveau de cristallinité et à une structure cristalline fine, renforçant les phénomènes d'interdiffusion à l'interface des surfaces scellées. L'augmentation de la résistance du scellage était également liée à une meilleure interdiffusion des chaînes de PEBD, mais aussi aux fortes forces intermoléculaires apparaissant entre les groupes CO des EVA dans les couches scellées (ce mécanisme est renforcé par la migration des EVA vers la surface des couches internes pendant le processus de scellement).

Chapitre III : Thermodynamique des mélanges polymériques

En outre, cette étude a montré que l'utilisation des mélanges PEBD/EVA améliore considérablement les propriétés optiques du film, sans altérer les performances mécaniques et d'adhésions. Seule la capacité de glissement (couche PE/PE) est légèrement détériorée. Cependant, cette caractéristique pourrait être maintenue à sa valeur initiale avec l'ajout d'additifs, tels que des agents de glissement et/ou des agents anti bloquants. Toutes les évolutions de ces performances peuvent être reliées aux changements de microstructure et de morphologie.

Y.T. Sung et al. [19], ont réalisé une étude sur les effets de la réticulation et de la cristallinité sur les propriétés thermiques et rhéologiques de l'EVA. Les EVA utilisées dans cette étude étaient de source commerciale. Les propriétés des EVA contenant des teneurs en VA de 26 à 46 % en poids sont résumées dans le tableau III.1. Le mélange de l'EVA avec le DCP (le peroxyde de dicumyle) a été préparé par extrusion à l'état fondu. La concentration du DCP variée entre 0 et 2,0 % (parties pour cent de résine –phr) par rapport à la fraction pondérale de l'EVA. D'après l'études du module de stockage de l'EVA en fonction de la teneur en VA sa teneur en VA dans la plage de température du solide (environ -70 à 50 °C), le module de stockage diminue avec l'augmentation de la teneur en VA. Ce résultat suggère que la cristallinité de l'EVA affecte le module de stockage de l'EVA en raison de la faible réticulation de l'EVA par le DCP. Aussi d'après les études de la viscosité complexe de l'EVA avec et sans DCP à l'état fondu, les valeurs du paramètre de la loi de puissance de l'EVA sans DCP allaient de 0,39 à 0,50 et ceux de l'EVA avec DCP allaient de 0,03 à 0,12. Par ailleurs il a été noté que la réticulation a affecté la viscosité complexe de l'EVA avec DCS.

Tableau III.1 : Caractéristiques du copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) [19] .

| Échantillons | Teneur VA (% en poids) | Tg(°C) | Indice de fluidité (g /min) |
|--------------|---------------------------|--------|--------------------------------|
| EVA 26 | 26 | -16 | 3 |
| EVA 33 | 33 | -16 | 15 |
| EVA 41 | 41 | -16 | 2 |
| EVA 46 | 46 | -16 | 2.5 |

H. A. KHONAKDAR et al. [20], se sont intéressés à l'étude des propriétés mécaniques dynamiques et la morphologie des mélanges binaires PEBD/EVA et PEHD/EVA. Ils ont utilisé l'analyse mécanique dynamique (DMA) pour étudier la miscibilité et les diverses transitions de ces mélanges. L'ajout d'une phase caoutchouteuse d'EVA, a permis de réduire toutes les températures de transition. Cela peut s'expliquer à la diminution de la cristallinité du système, qui augmente les mouvements moléculaires dans la phase amorphe, conduisant à un abaissement de toutes les températures de transitions. La présence d'un seul pic de transition dans la région de la température de transition vitreuse (T_g) a indiqué que les mélanges étaient miscibles. Cependant, l'étude morphologique par MEB a révélé que les mélanges ne sont pas miscibles dans la nature et forment des systèmes à deux phases, dans lesquels les domaines EVA sont dispersés dans la phase riche en PE. Par conséquent, pour étudier la miscibilité des mélanges de polymères ayant une structure de base similaire (tels que le PE et l'EVA), n'ayant que de faibles différences dans leur T_g , une combinaison d'au moins des deux méthodes (DMA et microscopique) est nécessaire.

E. Ramirez-Vargasa et al. [21], ont étudié les effets de la dégradation sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des mélanges multi-extrudés des mélanges PP /EVA modifié au choc. Des mélanges ont été préparés à des concentrations 80/20, 60/40, 40/60 % en poids de copolymère hétérophasique polypropylène-(éthylène-propylène) (PP-EP) /poly (éthylène-co-vinyle acétate) (EVA) puis extrudés plusieurs fois (neuf cycles) afin d'évaluer les effets de la dégradation sur le poids moléculaire ainsi que sur les propriétés rhéologiques et mécaniques. Les auteurs ont observé une diminution du poids moléculaire dans les trois premiers cycles de retraitement, puis ce paramètre est resté presque constant dans la poursuite du recyclage. Cette diminution initiale a été attribuée aux scissions de chaîne se produisant principalement dans le copolymère PP-EP. Comme prévu, l'indice de fluidité à chaud a augmenté avec le nombre de cycles de traitement. Contrairement à la résistance à la traction qui n'a montré aucune tendance claire. La résistance aux chocs et l'allongement ont été améliorés grâce au recyclage. En particulier, l'allongement a montré une augmentation remarquable aux teneurs en EVA de 40 et 60 % en poids, qui était apparemment dû à des changements de morphologie.

G. Takidis et al. [22], ont étudié la compatibilité du PEBD et de l'EVA contenant 18 % en poids de VA(EVA-18). Pour ce but, une série de différents mélanges contenant 25, 50 et 75 % en poids d'EVA-18 a été préparée par malaxage à l'état fondu avec une extrudeuse monovise. Pour chaque composition, trois ensembles différents de mélanges ont été préparés, qui correspondaient aux trois différentes températures utilisées dans la section de dosage et la

filière de l'extrudeuse (140, 160 et 180°C), à une vitesse de rotation de la vis de 42 tr/min. Les mélanges qui contenaient 25 % en poids d'EVA-18 étaient également préparés par malaxage à 140, 160 ou 180°C mais à une vitesse de vis de 69 tr/min. Les résultats de la DSC ont montré que le mélange EVA-18 était immiscible, montrant deux pics de fusion bien définis, en raison de la similarité moléculaire des deux polyoléfinés et des phases cristallines distinctes. Au contraire, le mélange contenant 75 % en poids d'EVA-18 qui était préparé à 180°C ne montre qu'un seul pic. Cependant, lorsque ce mélange est préparé par malaxage à 160 ou 140°C, le début de la séparation des phases est enregistré, c'est-à-dire un petit pic de fusion pour la phase PEBD, qui est plus élevé pour 140°C que pour 160°C. Dans les mélanges qui présentent deux pics de fusion, ceux-ci sont inférieurs d'environ 3°C aux pics de fusion des polymères purs correspondants. Ce décalage indique une compatibilité élevée entre le LDPE et l'EVA-18. Cette compatibilité a également été vérifiée par une étude des propriétés mécaniques. Dans tous les mélanges, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture se situaient entre les valeurs correspondantes des polymères initiaux. Cette compatibilité élevée est probablement le résultat de la diffusion des macromolécules de PEBD dans la phase EVA-18 ou de la formation in situ de liaisons transversales entre les macromolécules d'EVA-18 et de PEBD. Il a été aussi noté que la température de malaxage de la masse fondue avait une influence sur les propriétés mécaniques, principalement pour les mélanges contenant 75% en poids d'EVA-18 à 180°C, qui présentent des valeurs accrues. La température du mélange à l'état fondu a également affecté la morphologie des mélanges contenant 75 % en poids d'EVA-18. Plus la température de mélange diminue, plus la taille des particules augmentait. Cependant, la vitesse de rotation de la vis n'affectait pas les propriétés mécaniques et la morphologie des mélanges. Tous les mélanges avaient des propriétés mécaniques suffisantes pour être utilisés pour la production industrielle des tubes. Une température de mélange supérieure à 180°C est préférable car elle permet d'améliorer les propriétés mécaniques et la compatibilité des mélanges.

B. Borisova, J. Kessler [23], ont exploré l'effet d'EVA sur les performances de la résistance aux intempéries du composite bois-plastique (WPC). Le composite bois-plastique (WPC) de cette étude a été fabriqué par extrusion à partir du polyéthylène haute densité (PEHD) ou du (PEBD) avec de la farine de bois de différentes espèces. L'EVA a été utilisé pour améliorer les performances de résistance aux intempéries du WPC. Un test de dégradation et un test de vieillissement ont été effectués pour étudier la stabilité aux intempéries du WPC modifié par l'EVA. Les résultats montrent que l'EVA peut améliorer la performance de résistance au vieillissement du WPC et n'a pas d'effet significatif sur la performance de

résistance à la dégradation du WPC. Ces résultats suggèrent que l'EVA peut être utilisé pour améliorer les performances de la résistance aux intempéries des WPC.

Siqin Dalai, Chen Wenxiu [24], dans leur travail ont essayé d'examiner les effets du rayonnement sur les mélanges de PEBD/EVA. La teneur en EVA des mélanges PEBD/EVA a eu pour effet de renforcer la réticulation des mélanges PEBD/EVA par les rayonnements γ dans l'air, et la réticulation la plus élevée du mélange par rayonnement a été observée lorsque la teneur en EVA était de 30 %. Plus la teneur en VA de l'EVA est élevée, plus la réticulation par rayonnement du PEBD/EVA est importante. Le phénomène a été examiné en tenant compte de la compatibilité, de la morphologie et des propriétés thermiques des mélanges PEBD/EVA. Il a été constaté que les mélanges PEBD/EVA sont compatibles dans la région amorphe. Il a été aussi observé que la compatibilité en région amorphe des mélanges et la teneur élevée en EVA sont favorables à l'effet de renforcement de l'EVA sur la réticulation par rayonnement des mélanges PEBD/EVA. Une nouvelle méthode, le procédé d'analyse par étapes dans la technique ATG, a été utilisée pour étudier quantitativement la réticulation par rayonnement et le mécanisme de dégradation des mélanges PEBD/EVA. Il a été trouvé que les groupes acétoxy dans les chaînes d'EVA sont des sites actifs à la fois pour renforcer la réticulation par rayonnement et pour accélérer l'oxydation par rayonnement. Il a été aussi conclu que Les propriétés de résistance aux rayonnements des mélanges PEBD/EVA sont supérieures à celles du PEBD pur.

I. Ray et D. Khastgir [25], ont essayé d'étudier la corrélation entre la morphologie avec les propriétés mécanique dynamique, thermique, propriétés physico-mécaniques et de conductivité électrique pour les mélanges PEBD/EVA (teneur en VA=28%), La morphologie du mélange révèle la formation d'une structure dite de réseau polymère interpénétrant (IPN=interpenetrating polymère network) pour les mélanges contenant 50 et 70 % en poids d'EVA. Un mélange contenant 30 % en poids d'EVA présente une dispersion de la phase EVA dans une matrice continue de PEBD. La miscibilité des deux polymères dans les zones amorphes est établie à partir d'études de la DMA et de la DSC. L'existence de deux pics de fusion cristallines distinctes sur les thermogrammes DSC correspondant à deux cristallites différentes révèle que les phases cristallines des composants individuels conservent leurs identités respectives. Il a été constaté dans cette étude que la charge est supportée par les deux composants lorsqu'ils sont soumis à une contrainte. La morphologie des différentes compositions de mélanges a été corrélée avec leurs conductivités électriques ; un mélange PEBD/EVA 50/50% en poids a montré une la résistance maximale dû à la réticulation

interfaciale. Cependant, Une augmentation supplémentaire de la concentration d'EVA a entraîné un changement marginal de la résistance à la traction.

Ulku Yilmazer et al. [26], ont essayé de développer des films thermiques pour les applications de serre utilisant les absorbeurs de rayonnement infrarouge long, avec du kaolin ou de l' EVA qui avait la propriété de transmettre les longueurs d'onde de l'infrarouge court tout en bloquant substantiellement la transmission de l'infrarouge long et crée ainsi un degré plus élevé « d'effet de serre ». Ces films ,et les contrôles avec d'autres absorbeurs de longueurs d'onde infrarouges longues, ont été évalué pour leurs propriétés mécaniques (c'est-à-dire la résistance à la traction, l'allongement à la rupture, la résistance au déchirement et la résistance aux chocs) et optiques (transmission de la lumière totale) ainsi que la résistance au vieillissement. Le kaolin et l'EVA se sont révélés satisfaisants en tant qu'absorbeurs de rayonnement infrarouge long et n'ont pas affecté de manière significative les propriétés mécaniques ou le comportement au vieillissement des films agricoles. Le kaolin a augmenté la formation de brume sur les films de manière significative, tandis que l'EVA a augmenté dans une moindre mesure. Suite à cette étude il a été conclu ce qui suit :

- L'ajout des absorbeurs infrarouges étudiés ici n'a pas eu d'effets significatifs sur les propriétés mécaniques des films.
- Une augmentation de la brume a été constatée en présence des absorbeurs d'infrarouges longs.
- Les propriétés mécaniques n'ont pas été altérées par le vieillissement accéléré à 900 heures d'exposition.
- L'EVA et les deux absorbeurs d'infrarouges longs évalués sont tous efficaces pour produire des films thermiques.
- Le film LDPE modifié avec l'absorbeur d'infrarouges longs développé a eu les mêmes performances que le film thermique disponible dans le commerce.

Références bibliographiques

- [1]: *Chapitre I; concepts généraux sur le mélange polystyrène/polyvinyle méthyl éther (PS/PVME)*. Consulté le 25 /08/ 2020 sur <http://dspace.univ-tlemcen.dz/>.
- [2]: Boumerdassi, K., Serier, A., & Timhadjelt, L. (2009). Biodegradables composites : preparation and characterization.
- [3]: Boughrassa, R., & Geurbai, F. (2018). Élaboration et caractérisation des mélanges d'acrylonitrile butadiène styrène et de polyéthylène haute densité (ABS/PEHD) (Mémoire de master, Université de Blida 1).
- [4]: *Chapitre I : Notions fondamentales, Généralités sur les mélanges de polymères*. Consulté le 26/ 08 /2020 sur <http://thesis.univ-biskra.dz/>.
- [5]: Utracki, L. A. (1983). Melt flow of polymer blends. *Polymer Engineering & Science*, 23(11), 602-609.
- [6]: Paul, D. R., & Barlow, J. W. (1982). Polymer Blends: Introductory Overview and Future Developments. *Polymer Compatibility and Incompatibility, Principles and Practices*, 2, 1-23.
- [7]: Pham, T. H. N., Le, T. M. H., & Zhang, X. W. (2019). Effect of Ethylene Vinyl Acetate (EVA) on the Mechanical Properties of Low-Density Polyethylene/EVA Blends. In *Applied Mechanics and Materials* (Vol. 889, pp. 223-230). Trans Tech Publications Ltd.
- [8]: GilakHakimabadi, S., Ehsani, M., Khonakdar, H. A., Ghaffari, M., & Jafari, S. H. (2019). Controlled-release of ferulic acid from active packaging based on LDPE/EVA blend: Experimental and modeling. *Food Packaging and Shelf Life*, 22, 100392.
- [9]: Hojjat, A., & Mahmood, B. (2015). Effect of EVA content upon the dielectric properties in LDPE-EVA films. *International Journal of Engineering Research*, 4(2), 69-72.
- [10]: Siti Najihah, A. M., & Mohamad, Z. (2014). The effect of blending ratio on mechanical properties of polylactic acid (PLA)/ethylene vinyl acetate (EVA). In *Applied Mechanics and Materials* (Vol. 554, pp. 194-198). Trans Tech Publications Ltd.
- [11]: Chen, Y. (2014). Investigations of environmental stress cracking resistance of HDPE/EVA and LDPE/EVA blends. *Journal of applied polymer science*, 131(4).
- [12]: Entezam, M., Nozari, D., & Mirjalili, M. (2014). Microstructure and rheological behavior of nanoclay-filled polyethylene (PE)/ethylene vinyl acetate (EVA) blends.

Chapitre III : Thermodynamique des mélanges polymériques

- [13]: John, B., Thomas, S. P., Varughese, K. T., Oommen, Z., & Thomas, S. (2011). The effects of blend ratio, compatibilization and dynamic vulcanization on permeation of gases through HDPE/EVA blends. *Journal of Polymer Research*, 18(5), 1101-1109.
- [14] : Shi, Q. P., Li, D. L., & Xu, W. C. (2011). LDPE/EVA Modified film prepared by melt blend method and study of its mechanical performances and barrier property. In *Materials Science Forum* (Vol. 689, pp. 321-327). Trans Tech Publications Ltd.
- [15]: Aumnatea, C., Gamonpilas, C., & Krueenate, J. (2010). Effect of ethylene vinyl acetate on the rheological and mechanical behavior of low-density polyethylene-based greenhouse film. In *Advanced Materials Research* (Vol. 93, pp. 475-478). Trans Tech Publications Ltd.
- [16] : Li, D. F., Li, L., & Li, J. Z. (2010). Effects of VA Content and Melt Index of EVA on Mechanical Properties of Wood Plastic Composites. In *Advanced Materials Research* (Vol. 139, pp. 129-132). Trans Tech Publications Ltd.
- [17]: Ali, Z. I. (2007). Effect of electron beam irradiation and vinyl acetate content on the physicochemical properties of LDPE/EVA blends. *Journal of applied polymer science*, 104(5), 2886-2895.
- [18] : Poisson, C., Hervais, V., Lacrampe, M. F., & Krawczak, P. (2006). Optimization of PE/Binder/PA extrusion blow-molded films. I. Heat sealing ability improvement using PE/EVA blends. *Journal of applied polymer science*, 99(3), 974-985.
- [19]: Sung, Y. T., Kum, C. K., Lee, H. S., Kim, J. S., Yoon, H. G., & Kim, W. N. (2005). Effects of crystallinity and crosslinking on the thermal and rheological properties of ethylene vinyl acetate copolymer. *Polymer*, 46(25), 11844-11848.
- [20]: Khonakdar, H. A., Wagenknecht, U., Jafari, S. H., Hässler, R., & Eslami, H. (2004). Dynamic mechanical properties and morphology of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends. *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*, 23(4), 307-315.
- [21] : Ramirez-Vargas, E., Navarro-Rodriguez, D., Blanqueto-Menchaca, A. I., Huerta-Martinez, B. M., & Palacios-Mezta, M. (2004). Degradation effects on the rheological and mechanical properties of multi-extruded blends of impact-modified polypropylene and poly (ethylene-co-vinyl acetate). *Polymer degradation and stability*, 86(2), 301-307.

Chapitre III : Thermodynamique des mélanges polymériques

[22]: Takidis, G., Bikiaris, D. N., Papageorgiou, G. Z., Achilias, D. S., & Sideridou, I. (2003). Compatibility of low-density polyethylene/poly (ethylene-co-vinyl acetate) binary blends prepared by melt mixing. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(3), 841-852.

[23]: Borisova, B., & Kressler, J. (2003). Environmental stress-cracking resistance of LDPE/EVA blends. *Macromolecular Materials and Engineering*, 288(6), 509-515.

[24]: Dalai, S., & Wenxiu, C. (2002). Radiation effects on LDPE/EVA blends. *Journal of applied polymer science*, 86(5), 1296-1302.

[25]: Ray, I., & Khastgir, D. (1993). Correlation between morphology with dynamic mechanical, thermal, physicochemical properties and electrical conductivity for EVA-LDPE blends. *Polymer*, 34(10), 2030-2037.

[26]: Yilmazer, Ü., Bakar, M., & Kioul, A. (1991). Development of thermal films for greenhouse applications using long infrared radiation absorbers. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 7(1), 43-55.

Chapitre IV

Procédures expérimentales et techniques de caractérisation

IV.1.Objectif

Ce chapitre porte sur la présentation d'un travail récent **de M. Faker et al.[1]** sur l'étude des propriétés rhéologiques, mécaniques, morphologiques et thermiques du mélange PEBD/EVA. Dans un premier lieu une description des matériaux utilisés dans la préparation des différentes formulations du mélange PEBD/EVA est donnée. Ensuite, les méthodes de mise en œuvre des échantillons, ainsi que les diverses techniques de caractérisations utilisées, pour évaluer les propriétés des matériaux élaborés seront brièvement décrites.

IV.2.Matériaux utilisés [1]

IV.2.1.Polyéthylène basse densité (PEBD)

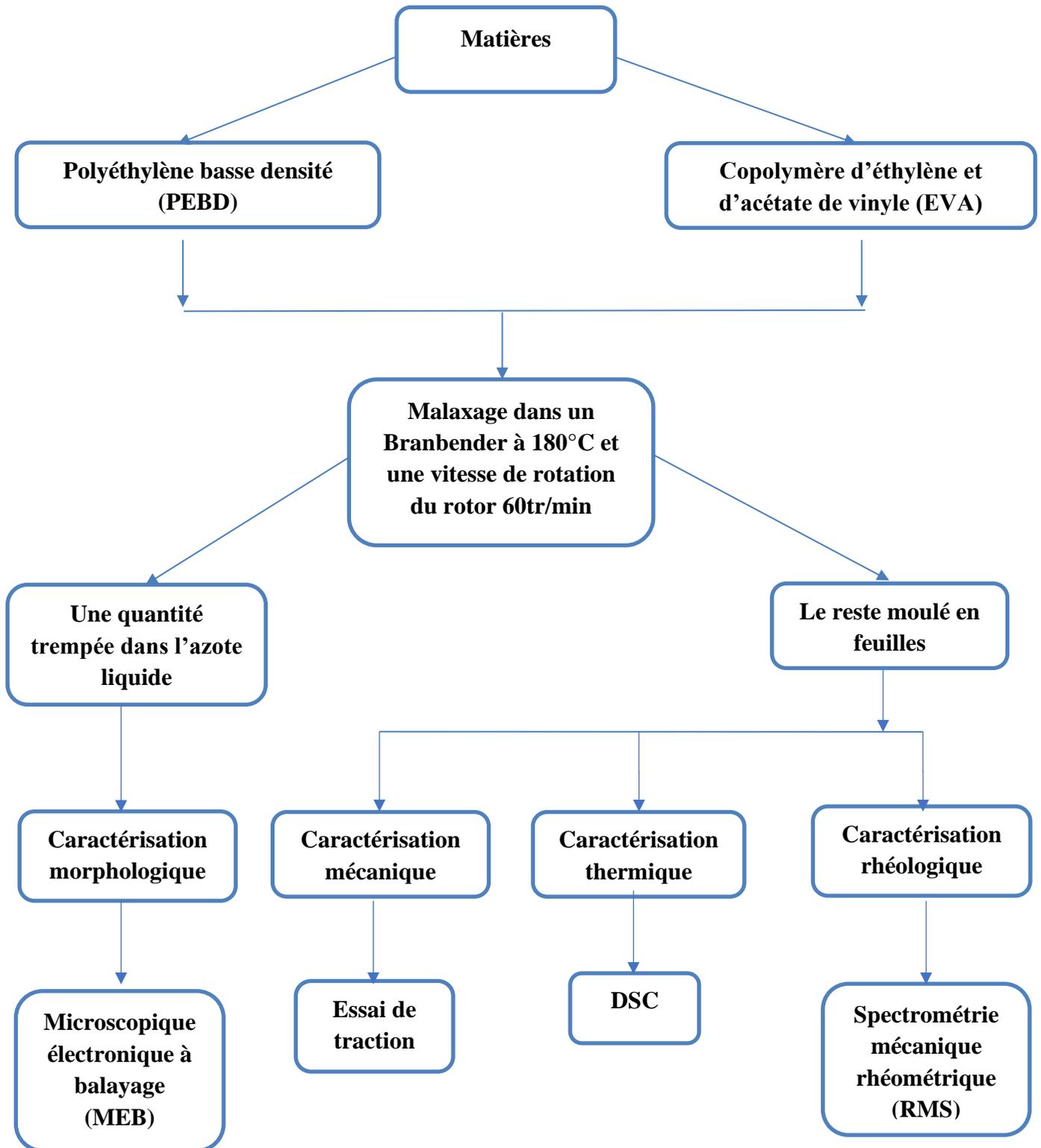
La matrice PEBD utilisée dans cette étude est fabriquée par la société pétrochimique « Bandar Imam » d'Iran. La référence de cette matière est le LDPE 0030 qui présente un indice de fluidité de 0,4 g /10min à 190°C, et sous un poids de 2,16 kg.

IV.2.2.Copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA)

L'EVA utilisé est un copolymère produit par la société Hyundai de la Corée de Sud. Cette EVA est référencée sous la marque EVA 8430 qui possède un MFI (2,2g /10min ; 190°C, 2,16 kg) est une teneur en vinyle acétate (VA) de 18%.

IV.3.Organigramme

IV.3.1.Méthodologie expérimentale



Organigramme d'élaboration et de caractérisation des mélanges

IV.4.Mise en forme

IV.4.1.Préparations des formulations

La préparation des formulations a été réalisée par l'incorporation de l'EVA au PEBD à différents pourcentages comme illustré dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.1: Les différentes formulations des mélanges utilisées [1].

| Formulations | EVA % | PEBD % |
|---------------------|--------------|---------------|
| F ₁ | 0 | 100 |
| F ₂ | 10 | 90 |
| F ₃ | 25 | 75 |
| F ₄ | 50 | 50 |
| F ₅ | 90 | 10 |
| F ₆ | 100 | 0 |

Ces mélanges ont été préparés à l'état fondu dans un mélangeur interne « Branbender » de type W350 EHT à une température de 180 °C et à une vitesse de 60tr/min. Une quantité suffisante de chaque mélange a été utilisée pour l'étude morphologique et le reste a été moulé en feuilles pour la réalisation de la caractérisation des propriétés rhéologiques, thermiques et mécaniques [1].

IV.4.2.Préparations des feuilles

Des feuilles d'épaisseur de 2mm ont été préparées par moulage par compression dont une presse à chaud de type « DR Collin (25MPa) » sous les conditions suivantes :

- Une température de chauffage :165°C
- Le temps de préchauffage et de pression :5 min
- La pression 10MPa
- Refroidissement était par coulage sous une pression 10MPa pendant 1,5min [1].

IV.5. Techniques de caractérisation expérimentale

IV.5.1. Caractérisation rhéologique

IV.5.1.1. Spectromètre mécanique rhéométrique (RMS)

Le comportement rhéologique des différentes formulations a été étudié à l'aide d'un spectre mécanique rhéomètre équipé d'une géométrie plan /plan d'un diamètre de 25mm et un écarte de 1mm (**figure IV.1**). Les essais de balayage des fréquences ont été effectués dans la gamme de 0,1 à 500 s⁻¹ à une température de 180 °C et avec une amplitude de 1 % afin de maintenir la réponse des matériaux dans le régime viscoélastique linéaire [1]. Un rhéomètre est plus sophistiqué qu'un viscosimètre. Certains modèles permettent, en appliquant une sollicitation sinusoïdale (mode oscillation), de déterminer les grandeurs viscoélastiques intrinsèques de la matière, qui dépendent notamment du temps (ou de la vitesse angulaire ω) et de la température. À partir de ce test on peut mesurer :

- La viscosité dynamique, μ ou η , en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (tracé de la courbe de viscosité), de la température, du temps, etc. ;
- La contrainte tangentielle τ en fonction du taux de cisaillement (courbe d'écoulement) ;

En mode oscillation (essai dynamique) :

- La viscosité complexe η^* qui est comparable à la viscosité en rotation ;
- Le module de cisaillement complexe G^* (accès aux modules de conservation G' et de perte G'') et la complaisance complexe J^* ($= 1 / G^*$) [3].

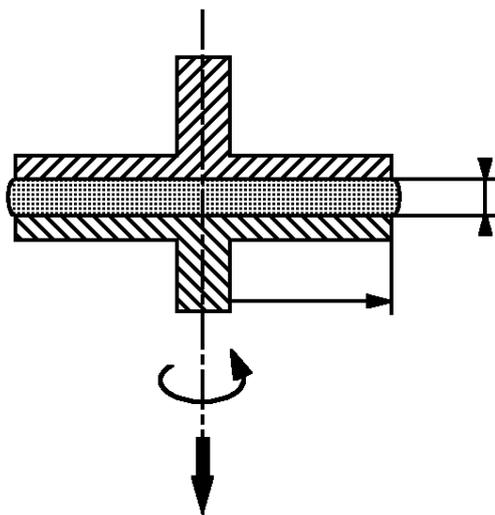


Figure IV.1 : Caractéristiques de la géométrie plan-plan [2].

IV.5.2.Caractérisation morphologique

IV.5.2.1.Microscopique électronique à balayage (MEB)

La morphologie des échantillons a été examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de modèle (SEM LEO 440 I, UK). Des différents modes de préparation des échantillons ont été réalisés selon les étapes suivantes :

- Des petites quantités de différentes formulations ont été trempées rapidement dans l'azote liquide.
- Seul les surfaces cryofractures des mélanges riches en PEBD et le mélange 50 /50, ont été chimiquement traités par le xylène à 50°C pendant 6h afin d'extraire sélectivement la phase EVA. Les surfaces ont été couverte par une couche fine d'or à fin d'assurer une bonne conductivité de faisceau d'électrons et des microphotographies ont été prises dans une magnification de 5000 ×.
- Afin de déterminer l'indice de co-continuité de la phase EVA, des échantillons de poids spécifiques de chaque mélange ont été trempés dans le xylène pendant 72h à température constante de 50°C pour extraire sélectivement la phase EVA.

À l'aide d'un logiciel de traitement d'images, les images de MEB ont été analysées afin de mesurer quelque paramètre indiqué ci-dessous à partir des équations 3 à 7 respectivement [4 ,5]. Au moins 200 particules ont été utilisées pour calculer ces paramètres.

- Mesure du diamètre moyen en nombre (D_n)
- Mesure du diamètre moyen en poids (D_w)
- Mesure du volume moyen en volume (D_v)
- Mesure de la polydispersité des particules (PD)
- Mesure de la distance intermoléculaire (ID) dans les morphologies dispersées dans la matrice.

L'indice de co-continuité de la phase EVA a été déterminé en utilisant la méthode d'extraction sélective. [6 ,7] L'indice de co-continuité de la phase EVA (CI_{EVA}) a été quantifié à l'aide de l'équation IV .6

$$D_n = \frac{\sum n_i \cdot D_i}{\sum D_i} \dots\dots\dots \text{Eq.IV.1}$$

$$D_w = \frac{\sum n_i \cdot D_i^2}{\sum D_i} \dots\dots\dots \text{Eq.IV.2}$$

$$D_v = \frac{\sum n_i \cdot D_i^4}{\sum D_i^3} \dots \dots \dots \text{Eq.IV.3}$$

$$PD = \frac{D_v}{D_n} \dots \dots \dots \text{Eq.IV.4}$$

$$ID = D_w \left[\left(\frac{\pi}{6 \cdot \emptyset} \right)^{1/3} - 1 \right] \dots \dots \dots \text{Eq.IV.5}$$

Avec : n_i est le nombre de particules ayant un diamètre D_i , et \emptyset est la fraction volumique de la phase dispersée.

$$CL_{EVA} = \frac{m_{ini} - m_{ext}}{m_{ini}} \times 100\% \dots \dots \dots \text{Eq.IV.6}$$

Où m_{ini} est le poids de la phase EVA initialement présente dans le mélange et m_{ext} le poids de la phase EVA dans le mélange après extraction.

IV.5.3.Caractérisation thermique

IV.5.3.1.Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les propriétés thermiques des mélanges PEBD/EVA ainsi que le comportement du PEBD pure et de l'EVA pure, ont été étudiées au moyen d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC-50, Ta1300, Shimadzu, Japan) sous un flux d'azote. Les tests ont été effectués avec une vitesse de montée en température de 10°C/min, et ce sur une plage de température de balayage allant de 25°C à 150°C.

La DSC est une méthode qui a pour but de déterminer les propriétés thermiques des matériaux. De cette façon, nous mesurons le flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon à étudier et celui de référence à la même température en fonction de la température et de la vitesse choisie. Ce flux de chaleur est proportionnel à la capacité thermique d'un matériau donné. Le schéma de principe d'une DSC est représenté ci-dessous [8] :

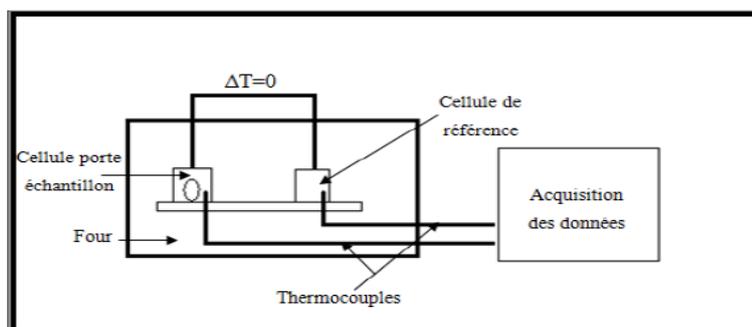


Figure IV.2 : Schéma descriptif d'une DSC [8].

IV.5.4.Caractérisation mécanique

IV.5.4.1.Essai de traction

Les mesures des propriétés mécaniques ont été effectués à une vitesse de 50mm/min sur une machine de traction universelle du type « INSTRON modèle 4411 » selon la norme ASTM D638. Cinq essais ont été réalisés pour chaque échantillon, et les valeurs rapportées représentent les moyennes des valeurs obtenues.

Les essais de traction peuvent déterminer qualitativement si un matériau est fragile ou ductile, rigide ou flexible, et peuvent également quantifier les propriétés mécaniques telles que le module élastique, la résistance ou la contrainte maximale et l'allongement à la rupture en traction [9]. Ce test destructif consiste à appliquer une déformation croissante à vitesse constante et à température ambiante et à mesurer l'effort requis pour appliquer cette déformation [10].

Le pourcentage d'allongement à la rupture est donné par la relation suivante [11] :

$$\varepsilon_r = \frac{L-L_0}{L_0} \times 100 \dots\dots\dots \text{Eq.IV.7}$$

Avec

L_0 : longueur initiale de l'éprouvette.

L : longueur de l'éprouvette à la rupture.

ε_r : Pourcentage de l'allongement à la rupture.

La contrainte à la rupture est donnée par la relation ci-dessous :

$$\sigma = \frac{F}{S} \text{ (MPa)} \dots\dots\dots \text{Eq.IV.8}$$

Avec :

F : Force appliquée à la rupture (Newton).

S : Section de l'éprouvette (m^2).

Références bibliographiques

- [1]: Faker, M., Aghjeh, M. R., Ghaffari, M., & Seyyedi, S. A. (2008). Rheology, morphology and mechanical properties of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (PE/EVA) blends. *European Polymer Journal*, 44(6), 1834-1842.
- [2] : El Kissi, N., Nigen, S., & Pignon, F. (2006). Glissement et rhéométrie. *Rhéologie*, 10, 13-39.
- [3] : *Rhéomètre*. Consulté le 13/08/2020 sur <http://www.lyrfac.com/>.
- [4] : Carone Jr, E., Kopcak, U., Goncalves, M. C., & Nunes, S. P. (2000). In situ compatibilization of polyamide 6/natural rubber blends with maleic anhydride. *Polymer*, 41(15), 5929-5935.
- [5]: Starý, Z., & Münstedt, H. (2008). Morphology development in PS/LLDPE blend during and after elongational deformation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46(1), 16-27.
- [6]: Omonov, T. S., Harrats, C., Moldenaers, P., & Groeninckx, G. (2007). Phase continuity detection and phase inversion phenomena in immiscible polypropylene/polystyrene blends with different viscosity ratios. *Polymer*, 48(20), 5917-5927.
- [7]: Omonov, T. S., Harrats, C., Groeninckx, G., & Moldenaers, P. (2007). Anisotropy and instability of the co-continuous phase morphology in uncompatibilized and reactively compatibilized polypropylene/polystyrene blends. *Polymer*, 48(18), 5289-5302.
- [8] : Sakhri, Z. (2016). *Effet de l'ajout d'un copolymère à base de d'éthylène/acétate de vinyle sur les propriétés du mélange de polymères PEBD/PVC* (Mémoire de master, Université Mohamed Khider – Biskra).
- [9] : Amriout, L. (2019). *Amélioration des propriétés ignifugeantes d'un mélange Polypropylène/Ethylène Acétate de Vinyle recyclé* (Mémoire de master, Université Abderrahmane Mira-Béjaia).
- [10] : Chalal, S., A. (2017). *Étude des propriétés mécaniques d'un composite PEBD à base d'une charge en céramique modifiée* (Mémoire de master, Université M'Hamed Bougara de Boumerdes).

[11]: Moussaceb, K. (2012). Modeling of the kinetics degradation of unstabilized and HALS-stabilized LDPE films under thermo-oxidation and natural weathering conditions. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 37(5), 1327-1338.

Chapitre V

Résultats et discussions

Au terme de la partie précédente relative aux techniques de caractérisations des différents mélanges PEBD/EVA, ce chapitre porte sur la présentation d'un travail récent de **M. Faker et al.**[1] qui présente l'essentiel des résultats et des discussions relatives aux caractéristiques mécaniques, thermiques, rhéologiques et morphologiques en fonction de la composition des mélanges PEBD/EVA.

V.1.Étude Rhéologique

La **figure V.1** montre l'évolution de la viscosité complexe (η^*) et du module de stockage (G') en fonction de la fréquence angulaire (ω) obtenus pour le PEBD et l'EVA pures. Ces résultats indiquent que le PEBD présente un comportement d'écoulement suivant un model puissance similaire à celui de l'EVA, avec une viscosité et une élasticité plus élevées en comparaison à l'EVA dans toutes la gamme des fréquences.

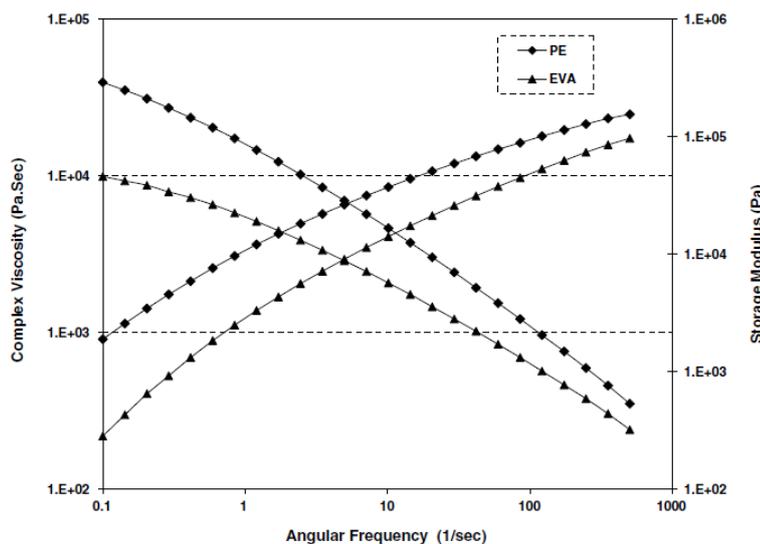


Figure V.1 : Viscosité complexe (η^*) et module de stockage (G') en fonction de la fréquence angulaire (ω) pour le PEBD pure et l'EVA pure [1].

Les résultats de la viscosité complexe et le module de stockage, en fonction de la fréquence angulaire pour les différentes formulations, sont présentés dans les **figures V.2** et **V.3**. Ces résultats indiquent clairement que tous les mélanges se comportent comme des matériaux rhéofluidifiants par cisaillement similaires aux composants du mélange, et présentent un comportement presque intermédiaire entre le PEBD et l'EVA.

Les résultats des études viscoélastiques linéaires, appliqués à de petites amplitudes, peuvent fournir des informations fiables sur la microstructure des mélanges [2]. La réponse viscoélastique des mélanges dans les basses fréquences (faibles taux de cisaillement) peut être utilisée pour évaluer l'interaction interfaciale entre les phases. Parce qu'à de faibles taux de cisaillement sur la viscosité et l'élasti

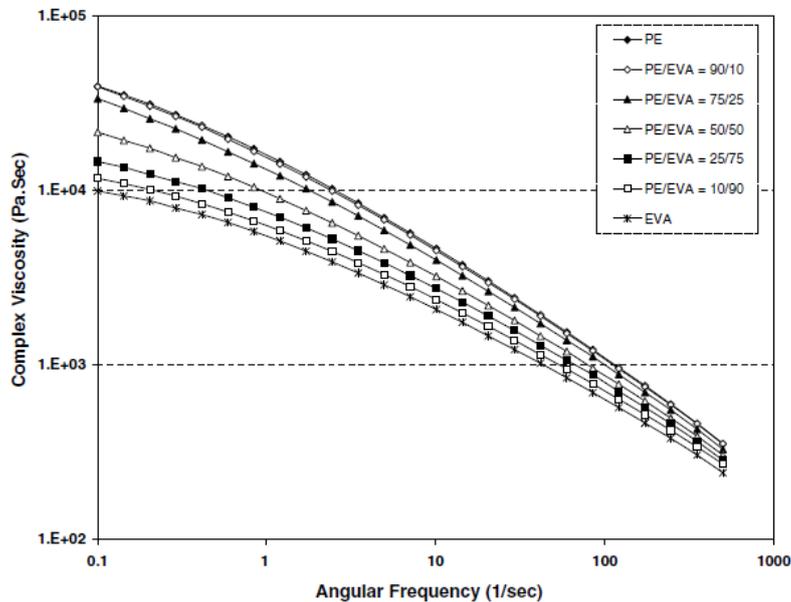


Figure V.2 : Viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire des différentes compositions du mélange [1].

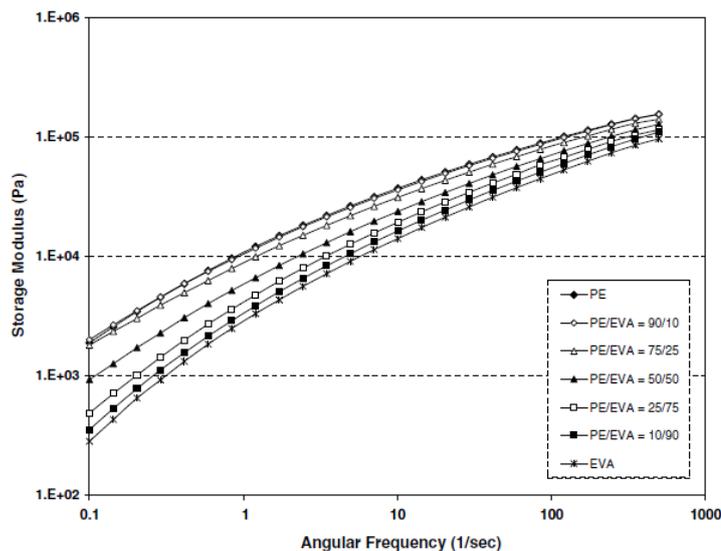


Figure V.3: Module de stockage en fonction de la fréquence angulaire des différentes compositions du mélange [1].

Chapitre V : Résultats et discussions

La viscosité complexe et le module de stockage en fonction de la composition du mélange ainsi que les mêmes résultats calculés en utilisant la règle de mélange à une fréquence angulaire de $0,1 \text{ s}^{-1}$ sont présentés sur les **figures V.4 et V.5**, respectivement. Il peut être clairement noté que si la viscosité complexe et en particulier le module de stockage montrent un écart positif remarquable par rapport à la règle de mélange pour les mélanges riches en PEBD, alors qu'un écart négatif pour les mélanges riches en EVA est observé [1].

À partir de ces résultats, on peut conclure que pour les mélanges riches en PEBD, la présence de fortes interactions interfaciales augmentent la viscosité et l'élasticité. D'autre part, un écart négatif de la viscosité et de l'élasticité observé pour les mélanges riches en EVA peut être attribué à la présence de faibles interactions interfaciales entre les phases dans ces mélanges [1].

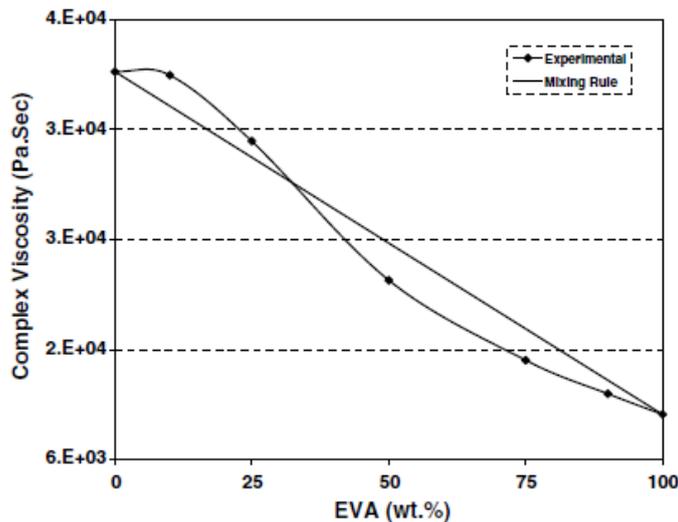


Figure V.4: Viscosité complexe en fonction de la composition du mélange obtenue à partir des données expérimentales et ceux calculées en utilisant la règle des mélanges à une fréquence angulaire de $0,1 \text{ s}^{-1}$ [1].

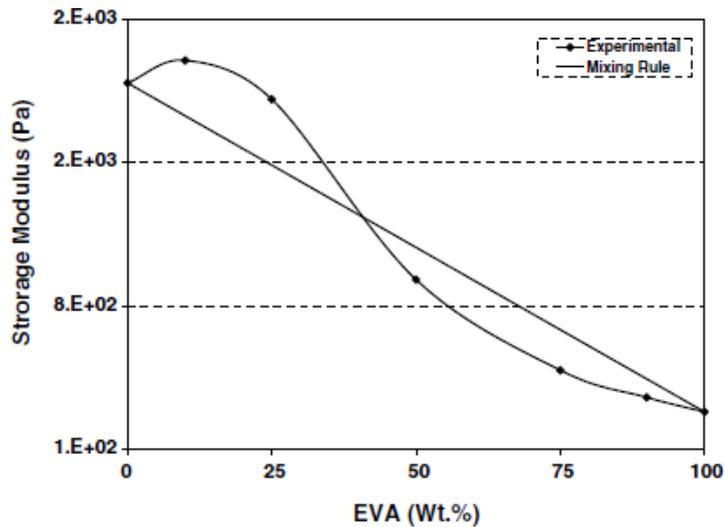


Figure V.5 : Module de stockage en fonction de la composition du mélange obtenue à partir des données expérimentales et ceux calculées en utilisant la règle des mélanges à une fréquence angulaire de $0,1 \text{ s}^{-1}$ [1].

V.2. Analyse morphologique au microscope électronique à balayage (MEB)

Les micrographies ci-dessous **figure V.6** illustrent les images MEB des surfaces fracturées du PEBD/EVA pour les différentes compositions, et les résultats des différents paramètres (D_n), (D_w), (D_v), (PD), et (ID) ont été regroupés dans le **tableau V.1**. Les images MEB montrent clairement que tous les mélanges étudiés pour les différentes compositions, ont une morphologie à deux phases. Ce qui montre l'immiscibilité du PEBD et de l'EVA.

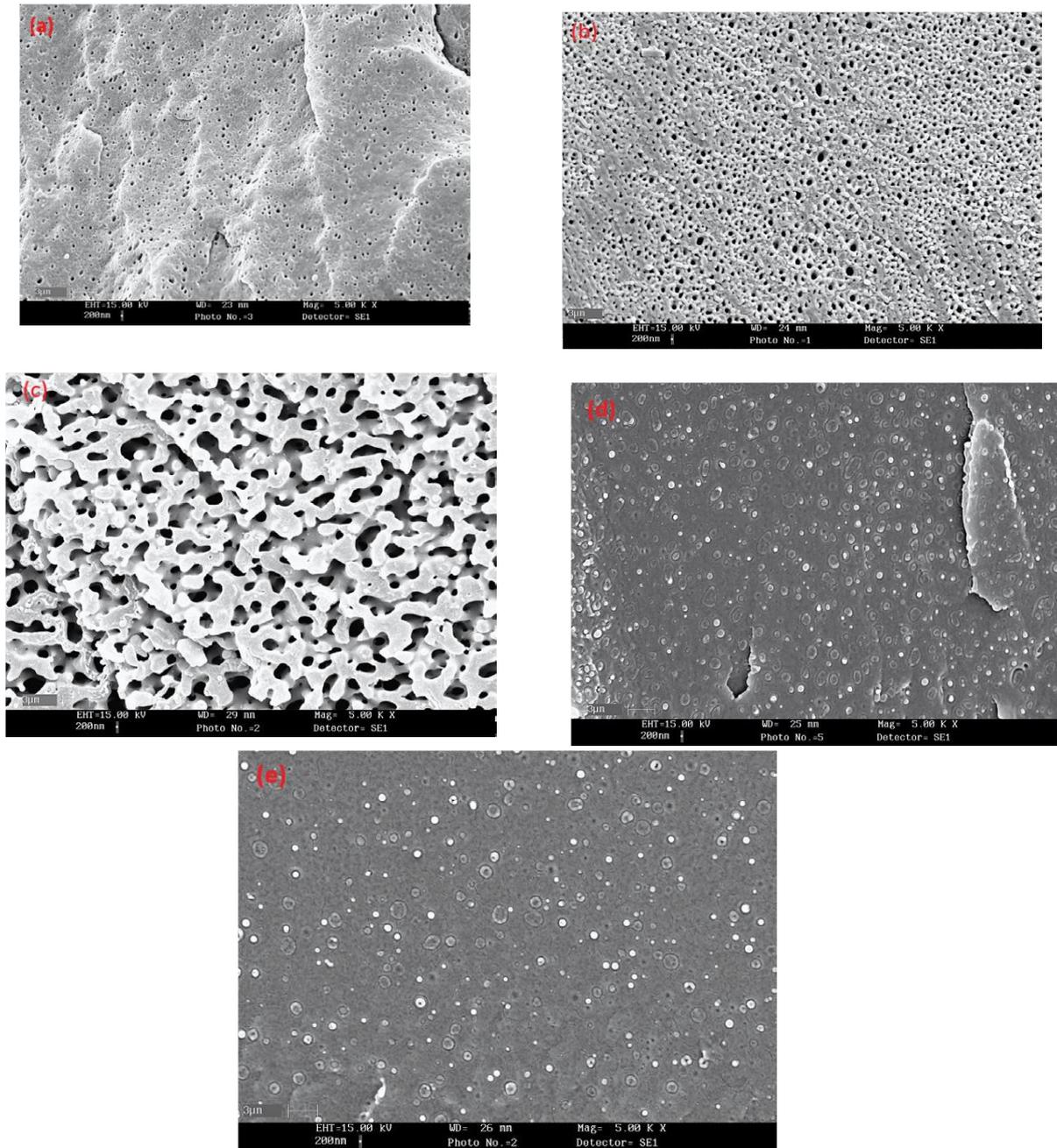


Figure V.6 : Micrographies MEB des mélanges PEBD/EVA : 90/10 (a), 75/25 (b), 50/50 (c), 25/75 (d), 10/90 (e) [1].

Dans tout l'intervalle des compositions étudiées. Par ailleurs on remarque qu'il y a une distribution uniforme des particules submicroniques de la phase EVA à la matrice PEBD, et que la taille de la phase EVA dispersée a augmenté de 0,223 à 0,524 μm avec l'augmentation de la teneur en EVA de 10 à 25 % en poids, respectivement (**figure V.6.(a) et (b)**, **tableau V.1**). Une morphologie de la phase dispersée dans une matrice similaire à celle des mélanges riches en PEBD a également été observée pour les mélanges riches en EVA (**figure V.6 (d)**)

et(e)). La comparaison des micrographes MEB des mélanges riches en PEBD avec ceux riches en EVA révèle que, à la même composition, la taille des particules dispersées dans les mélanges riches en EVA est plus importante avec une large distribution granulométrique par rapport à ceux observés pour les mélanges riches en PEBD (**figure V.6, tableau V.1**). Ces résultats peuvent aussi être confirmés en comparant les valeurs déterminées des moyennes des diamètres et de la polydispersité des particules dispersées dans les différents mélanges à différentes compositions (**tableau V.1**). Ces résultats confirment les résultats de l'étude rhéologique qui ont démontré qu'en plus d'une viscosité et d'une élasticité plus élevées du PE que de l'EVA, les interactions interfaciales pour les mélanges riches en PEBD sont plus fortes que ceux des mélanges riches EVA. Cela peut conduire à une meilleure adhérence interfaciale et à un bon transfert des contraintes de la matrice vers la phase dispersée et donc à une morphologie plus fine et bien répartie de la phase dispersée dans les mélanges riches en PEBD [1].

Tableau V.1 : Les valeurs des différents diamètres moyens calculés en nombre (D_n), en poids (D_w), et en volume (D_v), et de la polydispersité, de la distance interparticulaire et de tension interfaciale pour les différentes compositions du mélange.[1]

| Mélanges | $D_n(\mu\text{m})$ | $D_w(\mu\text{m})$ | $D_v(\mu\text{m})$ | PD (μm) | ID (μm) | Tension interfaciale(mN/m) |
|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|
| PEBD/EVA=90/10 | 0.223 | 0.224 | 0.253 | 1.134 | 0.186 | 0.6–0.7 |
| PEBD/EVA=75/25 | 0.524 | 0.546 | 0.624 | 1.190 | 0.174 | 0.6–0.7 |
| PEBD/EVA=25/75 | 0.609 | 0.726 | 0.921 | 1.512 | 0.279 | 1.4–1.5 |
| PEBD/EVA=10/90 | 0.514 | 0.602 | 0.785 | 1.527 | 0.736 | 1.4–1.5 |

V.2.1. Modelé Palierne et la méthode d'ajustement des courbes

En utilisant le modèle d'émulsion de Palierne [3], le module complexe d'un mélange peut être prédit en fonction de la taille des particules dispersées, de la tension interfaciale et des modules complexes des composants du mélange. En utilisant la méthode d'ajustement de courbe, le modèle de Palierne peut également être utilisé pour l'estimation de la tension interfaciale, si les propriétés viscoélastiques du mélange et de ses composants ainsi que la morphologie du mélange sont accessibles. Bien que l'application du modèle de Palierne soit plus fiable pour les mélanges dans lesquels le rapport de viscosité (viscosité de la phase dispersée/viscosité de la phase de la matrice) est inférieur à l'unité, dans certaines expériences [4 ,5], il a été appliqué pour une large gamme de rapports de viscosité.

Les valeurs de tension interfaciales pour les différentes compositions du mélange estimé à l'aide du modèle de Palierne [3] sont regroupés dans le **tableau V.1**. Par ailleurs, le module complexe expérimental pour les mélanges 90/10 et 10/90 avec ceux obtenus en utilisant le modèle de Palierne et la méthode d'ajustement de courbe est illustré dans la **figure V.7**. Ces résultats montrent que la tension interfaciale des mélanges riches en PE est inférieure à celle des mélanges riches en EVA. Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats des études rhéologiques et morphologiques [1].

Kontopoulou et coll. [4, 6] ont étudié l'interrelation entre la rhéologie et la morphologie des mélanges d'EVA avec un plastomère polyoléfinique, et ont montré l'effet des rapports de viscosité et d'élasticité sur le développement de la morphologie du mélange. Ils ont signalé l'écart positif de viscosité et d'élasticité dans les gammes de basses fréquences dans certaines compositions de mélange. Ils ont également montré que les valeurs de tension interfaciale pour les mélanges riches en plastomère polyoléfinique sont inférieures à celles des mélanges riches en EVA. Les résultats de la présente étude sont en bon accord avec leurs résultats [1].

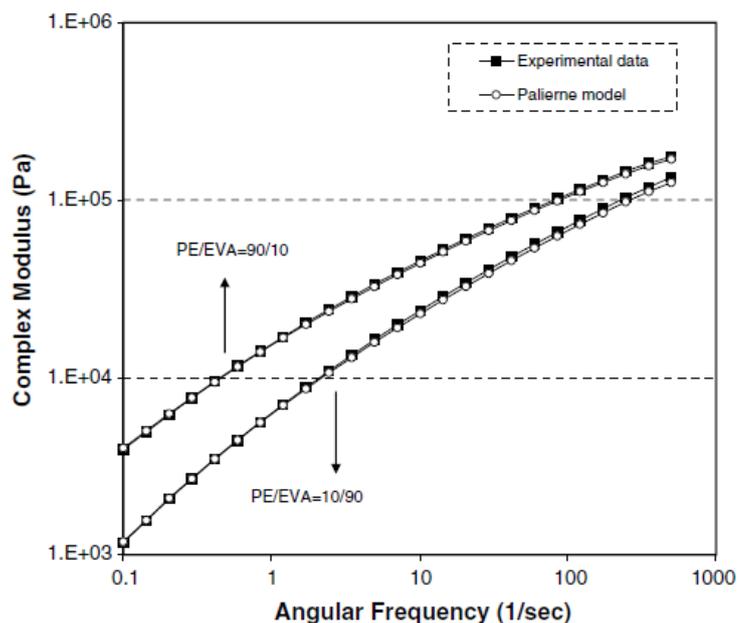


Figure V.7 : Résultats du module complexe expérimental pour les mélanges PEBD/EVA 90/10 et du PEBD/EVA 10/90, avec ceux obtenus à l'aide du modèle de Palierne et de la méthode d'ajustement des courbes [1].

V.2.2. La co-continuité de mélange 50/50

Le mélange avec la même quantité de PEBD et d'EVA (50/50) a une claire morphologie co-continue et il semble être proche de la gamme de composition d'inversion de phase (**figure V.6. (c)**). Dans cette composition, les phases de PEBD et d'EVA créent des canaux tridimensionnels qui se croisent et se traversent et forment une morphologie de type réseau polymères interpénétrant (IPN=Interpenetrating polymer network). Ce type de morphologie (morphologie co-continue) a été précédemment rapporté par Ray et Khastgir [7] et Khonakdar et al. [8,9], mais dans des compositions de mélange différentes par rapport aux présents résultats. Ces différences sont dues à l'utilisation d'un PEBD et d'un EVA de grades différents dans des expériences différentes.

En utilisant le modèle de Krieger et Dougherty [10], Utracki [11] a proposé un critère de prédiction de la composition à l'inversion de phase (**Eq.V.1**) :

$$\phi_2 = \frac{(1 - \log(\frac{\eta_1}{\eta_2})) / [\eta]}{2} \quad [\eta]=1,9 \dots \dots \dots \text{Eq .V.1}$$

Steinman et al. [12] ont introduit une autre équation (**Eq.V.2**) pour la prédiction de l'inversion de phase.

$$\phi_2 = -0,12 \log \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} \right) + 0,48 \dots \dots \dots \text{Eq .V.2}$$

Dans le présent travail, ont utilisé les équations d'Utracki et de Steinman, et ont considéré le rapport de viscosité dans les conditions de transformation (60 tr/min et 180 °C), la composition à l'inversion de phase s'est avérée être aux alentours de 45 et de 47% en poids d'EVA. Ces résultats montrent une fois de plus la réalité de la co-continuité observée dans la composition 50/50 [1].

L'indice de co-continuité de la phase EVA par rapport à la teneur en EVA, déterminé à l'aide d'expériences d'extraction par solvant, est présenté à la **figure.V.8**. Il est clair d'après les résultats que les compositions pour lesquelles les différents mélanges présentent une morphologie de phase complètement co-continue couvrent la plage d'environ 40 à 80% en poids d'EVA. La raison derrière le fait que la morphologie co-continue n'est pas observée pour le mélange PE/EVA 25/75 (**figure V.6 (d)**) peut être dus au balayage bidimensionnel dans

l'expérience MEB, alors que l'extraction par solvant agit déjà dans des directions différentes [1].

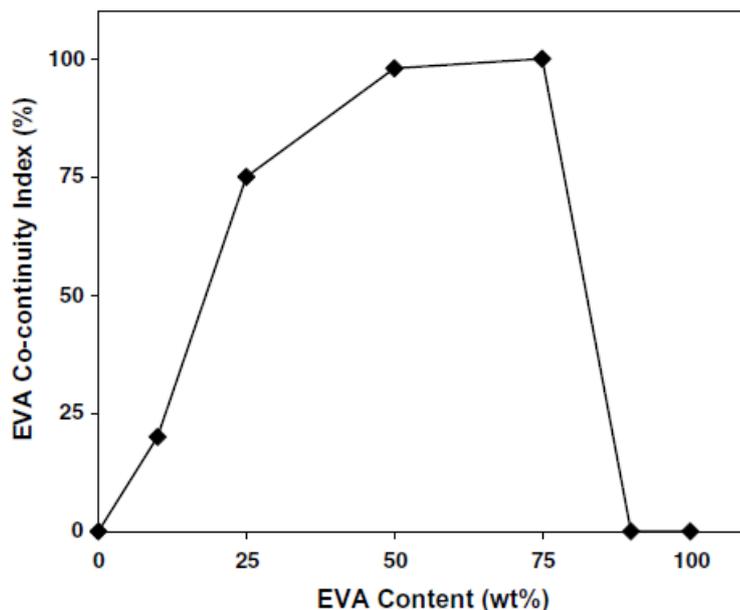


Figure V.8 : L'indice de co-continuité de la phase EVA en fonction de la teneur en EVA, déterminé par la méthode d'extraction par solvant [1].

V.3.Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La **figure V.9** montre les thermogrammes de DSC enregistrés lors des cycles de chauffage pour le PEBD, l'EVA et leurs mélanges. L'analyse de ces spectres révèle des différentes transformations : la fusion qui se distingue par un seul pic endothermique à 118°C pour le PEBD, et à 97°C pour l'EVA. La présence de deux pics pour tous les mélanges, à l'exception du mélange PEBD/EVA 90/10, correspondant aux points de fusions de différentes phases cristallines, vérifie l'immiscibilité des phases cristallines du PEBD et de l'EVA. On constate également que la température de fusion des mélanges PEBD/EVA diminue légèrement avec l'augmentation de la teneur en EVA. Par exemple, la température de fusion du mélange passe de 118°C pour le PEBD seul à environ 116°C après l'ajout de 50% d'EVA. Pour tous les mélanges, l'abaissement de la température de fusion de la phase cristalline du PEBD à des températures plus basses est dû à l'effet de dilution de l'EVA et/ou de la co-cristallisation du PEBD avec une partie de l'EVA. D'autre part, l'effet de nucléation des cristallites du PEBD et de certaines parties des chaînes de PEBD en phase amorphe peut être responsable de l'augmentation de la température de cristallisation et donc de la température de fusion de la phase cristalline de l'EVA. Ces résultats montrent que les mélanges PEBD/EVA ne sont pas

totalemmnt immiscibles et qu'il existe une miscibilité partielle entre le PEBD et l'EVA à l'état fondu, ce qui pourrait à son tour conduire à une miscibilité partielle dans la région amorphe à l'état solide. D'autre part, la miscibilité partielle à l'état fondu d'un côté et la proximité des températures de fusion du PEBD et de l'EVA ainsi que leur similitude structurelle de l'autre côté peuvent conduire à leur co-cristallisation. Un seul pic près de la température de fusion de la phase PEBD et un épaulement faible près de la température de fusion de l'EVA, observés pour le mélange 90/10, vérifient le degré élevé de la co-cristallisation dans cette composition de mélange par rapport à la teneur en EVA. Comme mentionné précédemment dans la section rhéologie, il existe une compatibilité élevée entre le PEBD et l'EVA dans cette composition de mélange à l'état fondu. Cela permet aux chaînes PEBD et d'EVA de se diffuser l'une dans l'autre, en particulier, près de l'interface et provoque un degré plus élevé de co-cristallisation pendant le processus de solidification [1].

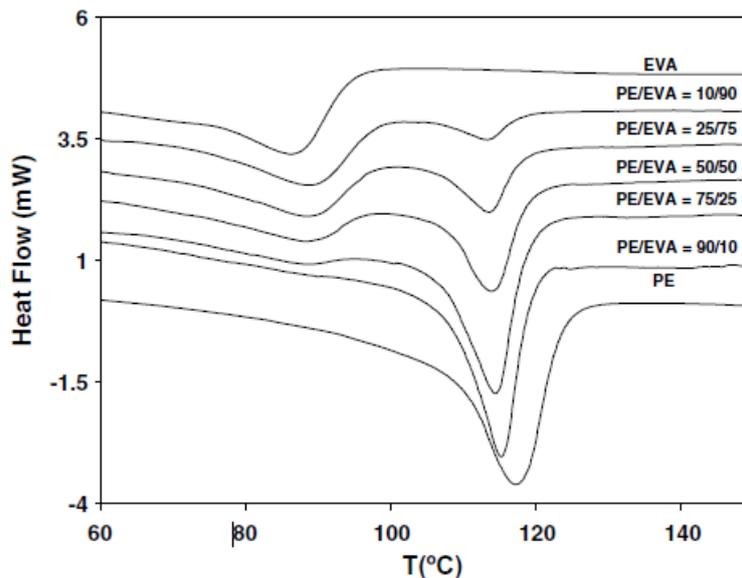


Figure V.9 : Thermogrammes DSC des différentes formulations [1].

V.4. Test de traction

Les résultats obtenus à partir du test de traction ont permis de mieux évaluer le type des interactions créées entre les deux polymères et qui se traduisent généralement par une variation de la contrainte à la rupture et de la déformation à la rupture.

V.4.1. Contrainte à la rupture

La variation de la contrainte à la rupture pour les différents échantillons du mélange PEBD/EVA en fonction de la teneur en EVA, et les mêmes résultats calculés en utilisant la règle de mélange est illustrée dans la **figure V.10**. La courbe montre clairement que l'incorporation environ de 10% en poids d'EVA dans la matrice PEBD, conduit à une augmentation de la contrainte à la rupture. Effectivement, la contrainte à la rupture passe approximativement de 18,25 MPa pour le PEBD à 19,75 MPa environ pour le mélange PEBD/EVA. Les résultats montrent que les mélanges riches en PEBD présentent un écart positif de la résistance à la traction par rapport à la règle de mélange (effet synergique), alors qu'un écart négatif est enregistré pour les mélanges 50/50 et ceux riches en EVA. Comme discuté précédemment, le comportement mécanique des mélanges de polymères peut être fortement affecté par l'étendue de l'interaction interfaciale entre les phases. Il est bien connu que, pour les mélanges de polymères incompatibles tels que les mélanges PEBD/PS, en raison de la présence d'une tension interfaciale élevée, le comportement mécanique suit un écart négatif par rapport à la règle de mélange dans toutes les compositions de mélange [13, 14]. Mais pour les mélanges de polymères compatibles, la tendance de la variation des propriétés mécaniques peut être influencée par le degré de compatibilité et donc par la variation de la composition du mélange. Une compatibilité plus élevée peut conduire à des propriétés mécaniques améliorées, même à une déviation positive (effet synergique) et vice versa. Comme il a été conclu à partir de l'étude rhéologique et morphologique, le degré de compatibilité et d'interaction interfaciale pour les mélanges riches en PEBD est plus élevé que pour les mélanges riches en EVA. En plus, les résultats des mesures de la distribution granulométrique (**tableau V.1**) ont également montré que les mélanges riches en PEBD contiennent des particules plus petites et bien réparties par rapport aux mélanges riches en EVA. Ceux-ci peuvent être responsables du comportement mécanique observé [1].

Un écart négatif appréciable est apparu dans le mélange 50/50. Il convient de noter que les mélanges à morphologie co-continue présentent un comportement quasi-iso-déformable alors que les mélanges ayant une morphologie dispersée dans la matrice obéissent à un comportement quasi-iso-contrainte dans l'essai de traction. Pour ces morphologies (morphologies co-continues), le comportement mécanique est contrôlé de manière critique par les propriétés d'interface. En utilisant l'étude rhéologique, on peut conclure que l'interaction interfaciale dans le mélange 50/50 est faible [1].

Le comportement iso-déformation dans l'essai de traction d'un côté, et une faible interaction interfaciale de l'autre côté, peuvent être raisonnables pour les propriétés mécaniques inférieures de cette composition de mélange. Pour les mélanges PEBD/EVA, ce minimum de propriétés mécaniques a été rapporté dans différentes compositions de mélange [7, 15]. Ces différences sont dues à l'utilisation de différents grades de PEBD et d'EVA (valeurs MFI et teneur en acétate de vinyle de l'EVA) dans différentes expériences.

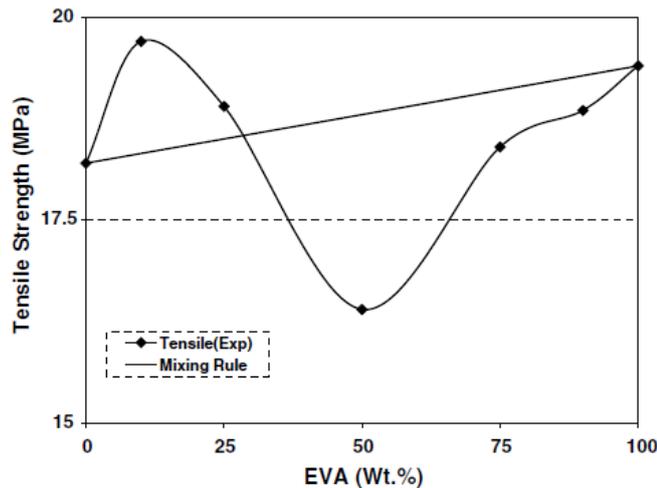


Figure V.10 : Résistances à la traction des différents échantillons des mélanges et ceux calculés en utilisant la règle de mélange [1].

V.4.2. Déformation à la rupture

La **figure V .11** montre les résultats de l'allongement à la rupture pour les différentes compositions de mélange avec les mêmes résultats calculés en utilisant la règle de mélange. L'allongement à la rupture suit à peu près la même tendance que la résistance à la traction, sauf dans la composition 90/10. Ceci peut s'expliquer par l'effet de la co-cristallisation sur les propriétés mécaniques. En référence aux résultats des propriétés thermiques, la co-cristallisation peut largement se produire dans le mélange 90/10. Bien que la co-cristallisation puisse augmenter l'emboîtement entre phases et donc augmenter l'adhérence interfaciale entre les phases à l'état solide, ce qui se traduit par une augmentation de la résistance à la traction et du module élastique, elle réduit la mobilité des chaînes en particulier à l'interface de mélange et réduit donc l'allongement à la rupture lors de l'essai de traction [1].

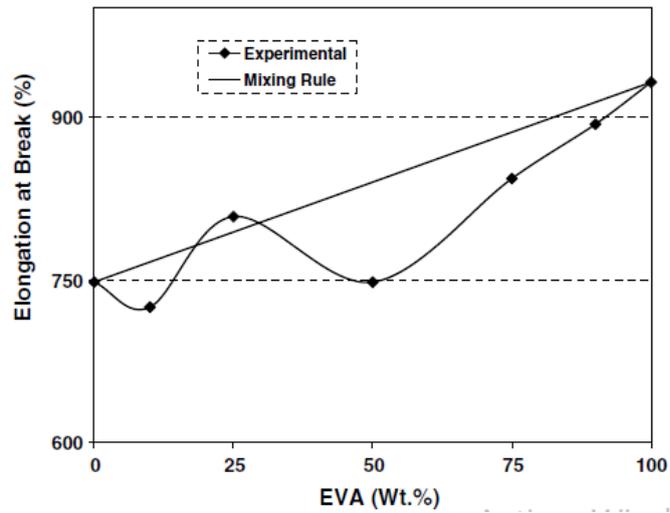


Figure V.11 : Allongements à la rupture des différents échantillons des mélanges ainsi que ceux calculés à l'aide de la règle de mélange [1].

Références bibliographiques

- [1]: Faker, M., Aghjeh, M. R., Ghaffari, M., & Seyyedi, S. A. (2008). Rheology, morphology and mechanical properties of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (PE/EVA) blends. *European Polymer Journal*, 44(6), 1834-1842.
- [2]: El Kissi, N., Nigen, S., & Pignon, F. (2006). Glissement et rhéométrie. *Rhéologie*, 10, 13-39.
- [3] : *Rhéomètre*. Consulté le 13/08/2020 sur <http://www.lyrfac.com/>.
- [4]: Carone Jr, E., Kopcak, U., Goncalves, M. C., & Nunes, S. P. (2000). In situ compatibilization of polyamide 6/natural rubber blends with maleic anhydride. *Polymer*, 41(15), 5929-5935.
- [5]: Starý, Z., & Münstedt, H. (2008). Morphology development in PS/LLDPE blend during and after elongational deformation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46(1), 16-27.
- [6]: Omonov, T. S., Harrats, C., Moldenaers, P., & Groeninckx, G. (2007). Phase continuity detection and phase inversion phenomena in immiscible polypropylene/polystyrene blends with different viscosity ratios. *Polymer*, 48(20), 5917-5927.
- [7]: Omonov, T. S., Harrats, C., Groeninckx, G., & Moldenaers, P. (2007). Anisotropy and instability of the co-continuous phase morphology in uncompatibilized and reactively compatibilized polypropylene/polystyrene blends. *Polymer*, 48(18), 5289-5302.
- [8] : Sakhri, Z. (2016). *Effet de l'ajout d'un copolymère à base de d'éthylène/acétate de vinyle sur les propriétés du mélange de polymères PEBD/PVC* (Mémoire de master, Université Mohamed Khider – Biskra).
- [9] : Amriout, L. (2019). *Amélioration des propriétés ignifugeantes d'un mélange Polypropylène/Ethylène Acétate de Vinyle recyclé* (Mémoire de master, Université Abderrahmane Mira-Béjaia).
- [10] : Chalal, S., A. (2017). *Étude des propriétés mécaniques d'un composite PEBD à base d'une charge en céramique modifiée* (Mémoire de master, Université M'Hamed Bougara de Boumerdes).

Chapitre V : Résultats et discussions

[11]: Moussaceb, K. (2012). Modeling of the kinetics degradation of unstabilized and HALS-stabilized LDPE films under thermo-oxidation and natural weathering conditions. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 37(5), 1327-1338.

Conclusion générale

Conclusion générale

À partir des différents tests effectués on peut avancer les conclusions suivantes :

- La caractérisation rhéologique des différentes formulations du mélange PEBD/EVA a montré que le PEBD présente une viscosité et une élasticité plus élevées par rapport à l'EVA pour toutes les gammes de fréquences. Il a été également noté que la présence de fortes interactions interfaciales étaient responsable de l'augmentation de la viscosité et de l'élasticité entre les phases du mélange PEBD/EVA et spécialement pour les mélanges riches en PEBD contrairement aux mélanges riches en EVA.
- Les résultats morphologiques ont montré que les mélanges riches en PEBD avaient une bonne compatibilité par rapport aux mélanges riches en EVA, ce qui à son tour a conduit à de fortes interactions interfaciales entre les phases et donc formation d'une phase dispersée plus fine bien distribuée et de taille étroite pour les mélanges riches en PEBD. Ces résultats ont été justifiés par l'estimation des valeurs de tension interfaciale pour les mélanges riches en PEBD et en EVA à l'aide du modèle de Palierne.
- Les thermogrammes de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont révélé qu'il y a une diminution dans les températures de fusion (T_f) pour les mélanges PEBD/EVA avec l'augmentation du taux de l'EVA. Ces résultats ont été expliqués en termes d'effet de dilution des chaînes d'EVA pour la phase PEBD et l'effet de nucléation des chaînes de PEBD et formation de cristallites de PEBD due à la présence de la phase EVA.
- L'étude des propriétés mécaniques de différents échantillons de mélange en fonction de la teneur en EVA. Il en résulte que l'incorporation environ de 10% en poids d'EVA dans la matrice PE, conduit à une augmentation de la contrainte à la rupture. Plus la teneur en EVA élevée plus les propriétés mécaniques sont médiocres.

D'une façon générale, le comportement mécanique et les analyses morphologiques sont en parfait accord et ont montré que les propriétés mécaniques ont été influencées par le degré de compatibilité et de la tension interfaciale entre les phases du mélange PEBD/EVA ainsi que par la composition du mélange.

Résumé

L'objectif de ce travail était l'élaboration et la caractérisation expérimentale d'un mélange polymérique à base de polyéthylène basse densité (PEBD) et du copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA). L'étude a été orientée sur l'investigation des effets de l'EVA sur les propriétés rhéologiques, morphologiques et mécaniques des films PEBD/EVA utilisés dans les serres agricoles. Cependant, en raison de la situation sanitaire que traverse l'Algérie suite à la pandémie du Coronavirus-19, ce travail a été réalisé théoriquement en adoptant, pour la partie expérimentale initialement définie dans notre plan d'action, un travail similaire existant dans la littérature.

Mots clés : Mélanges polymériques, PEBD, EVA, mélange PEBD/EVA, films thermiques pour serres

Abstract

The objective of this work was the elaboration and experimental characterization of a polymeric blend based on low-density polyethylene (LDPE) and ethylene-vinyl acetate (EVA). The study was focused on investigating the effects of EVA copolymer on the rheological, morphological, and mechanical properties of LDPE/EVA films used in agricultural greenhouses. However, due to the health situation that Algeria is going through following the Coronavirus-19 pandemic, this work was carried out theoretically by adopting, for the experimental part initially defined in our plan of work, a similar existing work in the literature.

Key words: Polymeric blends, LDPE, EVA, PEBD/EVA blend, thermal greenhouse films