

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

919



*Université 8 mai 1945 Guelma*  
*Faculté des Sciences et de la Technologie*  
*Département de Génie des Procédés*

**Mémoire de Projet de Fin d'Etudes**  
2<sup>ème</sup> Année Master

---

---

**PRODUCTION DU POLYETHYLENE A HAUTE DENSITE :**  
**Etude de l'influence de l'amidon**

---

---

**Filière :** génie des procédés

**Spécialité :** génie des matériaux

**Présenté par :**

MENASRIA Abdelhamid

FECIH Rami

**Sous la direction de :**

Pr : NEMAMCHA Abderrafik

juillet 2019

## DEDICACES



Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tout simplement que : Je dédie ce travail à :

**A** Ma tendre Mère WARDA, vous représentez pour moi la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Vous avez fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

**A** Mon très cher Père ALI, Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail et le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.

**A** Ma chère sœur : HASNA

**A** mes grands pères : RABAH, BOUJAMAA, et mes grandes mères :

ZHIRA, JAMILA

**A** mes cousins : SAMIR, BADRI, YAHYA, CHOAIB, RAMZY, AMIR, WASSIM, ISLEM.

**A** mes chers amis : JABER, BILEL, WASSIM, YASSIN, AMAR,

ADEL, KHALED, REDOUANE.

**A** mes collègues : ABDOU, AZOUZ, DODOU, BADRI, REDOUANE, KHALED, HAMOUDA, OKBA, ALI, ABD ELMALEK.

**A** mon binôme : MENASRIA ABDELHAMID et toute sa famille.

**A** tous les membres de ma promotion.

**A** tous mes enseignants depuis ma première année d'étude.

FECIH rami.

## DEDICACES

Tout d'abord je tiens remercier Dieu le Tout Puissant Miséricordieux

Je dédie ce travail à :

À ma très Chère Mère SALIMA, et le plus cher mon Père BELKACEM, qui avec sa sagesse a su m'épauler et m'orienter vers l'aboutissement de mes études.

À mes deux sœurs MANEL et ROMAÏSSA et à mon cher frère ELNOUI.

À mes grands pères : ABDALLAH, ELNOUI, et mes grandes mères :  
FATIMA, NOUA.

À mes tantes : RADIA, HAYAT, SANA, KAMILIA. et à mes oncles :  
BOUZID, IMED.

À mes cousins : SABER, MOUNIR, ABDELLATIF, AYMEN, YOUCEF,  
TOUFIK.

À toute ma grande famille.

À mes très chers amis : ALI, DODO, SEIF, BADRI, SAMIR, ZINO,  
HAMOUDA, OKBA, ABDELMALEK, YAKOUB, HANICHE, ANIS,  
ALLA, NASSIM, MAHDI.

À mon binôme : FECIH RAMI et toute sa famille.

À tous les membres de ma promotion.

À tous mes enseignants depuis ma première année d'étude.

MENASRIA abdelhamid

## REMERCIEMENT

Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH le tout puissant, c'est grâce à lui que ce travail a été réalisé. Et aussi à vous, prophète Mohammed (que la paix soit sur vous), j'adresse mes sincères salutations pour tout ce que vous avez donné à l'humanité.

Ce travail a été réalisé au laboratoire du complexe **POLYMED** à **SKIKDA**.

Je voudrais exprimer mes remerciements les plus sincères et le plus chaleureux à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à son bon déroulement. Je voudrais particulièrement remercier :

M<sup>me</sup> : **BOUENOUN** : chef service du laboratoire, M<sup>r</sup> : **ALOUAN, DONYA AMEL, LINDA** et tous les quaristes.

Nos vifs remerciements vont à nos encadreurs professeur **NEMAMCHA ABDERRAFIK**, pour avoir accepté d'encadrer ce travail et pour leurs conseils, aussi à Mr **REZIOUAK F**, pour son aide durant toute la période du stage.

Nos sincères remerciements aux membres de jury d'avoir accepté d'évaluer notre travail.

A tous ceux qui ont contribué à l'avancement et la réalisation de ce mémoire, nous exprimons nos profonds remerciements.

# SOMMAIRE

<b>Remerciement</b>	<b>i</b>
<b>Liste des abréviations</b>	<b>v</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>vii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>viii</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>01</b>
Chapitre I : Généralités sur les polymères.....	<b>02</b>
I.1. Introduction .....	<b>02</b>
I.2. Définition des polymères .....	<b>02</b>
I.3. Classification des polymères.....	<b>02</b>
I.3.1. Selon leur origine.....	<b>02</b>
I.3.1.1. Les polymères naturels.....	<b>02</b>
I.3.1.2. Les polymères artificiels.....	<b>03</b>
I.3.1.3. Les polymères synthétiques.....	<b>03</b>
I.3.2. Selon leur domaine d'application.....	<b>03</b>
I.3.2.1. Les polymères de grande diffusion.....	<b>03</b>
I.3.2.2. Les polymères techniques.....	<b>03</b>
I.3.2.3. Les polymères spéciaux.....	<b>03</b>
I.3.3. Selon leur structure.....	<b>03</b>
I.3.3.1. Celle des polymères linéaires.....	<b>03</b>
I.3.3.2. Celle des polymères bidimensionnels.....	<b>04</b>
I.3.3.3. Celle des polymères tridimensionnels.....	<b>04</b>
I.3. les polyéthylènes.....	<b>05</b>
I.3.1. Les polyoléfines .....	<b>05</b>
I.3.2. Polyéthylène.....	<b>05</b>
I.3.3. Structure des polyéthylènes.....	<b>06</b>
I.4. le polyéthylène à haut densité (PEHD).....	<b>06</b>
I.4.1. Propriétés de PEHD.....	<b>06</b>
I.4.1.1. Le taux de cristallinité.....	<b>06</b>
I.4.1.2. La masse moléculaire.....	<b>06</b>
I.4.1.3. La distribution de la masse moléculaire.....	<b>07</b>
I.4.1.4. Propriétés rhéologiques .....	<b>07</b>
I.4.1.5. Propriétés mécaniques .....	<b>07</b>
I.4.1.6. Propriétés thermiques .....	<b>07</b>
I.4.1.7. Propriétés chimiques .....	<b>07</b>
I.4.1.8. Propriétés électriques.....	<b>08</b>
I.4.2. Caractéristiques de PEHD.....	<b>08</b>
I.4.3. Grades de PEHD.....	<b>09</b>
I.4.4. Utilisations.....	<b>09</b>
I.4.5. Recyclage.....	<b>09</b>
I.5. Généralité sur L'amidon.....	<b>10</b>
I.5.1. Propriétés de L'amidon.....	<b>10</b>
I.5.2. Propriétés physiques.....	<b>11</b>
I.5.3. Propriétés chimiques.....	<b>11</b>

Chapitre II : Procédé de fabrication du polyéthylène à haute densité.....	12
II.1. Introduction.....	12
II.2. Les Procédés de fabrication du PEHD.....	12
II.3. Description du procédé de polymérisation du complexe CP2K.....	13
II.3.1. Les charges utilisées.....	14
II.3.2. Les conditions opératoires de la réaction de polymérisation.....	14
II.3.3. Catalyseurs de polymérisation.....	14
II.4. Préparation et traitement des matières premières.....	14
II.4.1. Traitements d'hexène.....	15
II.4.1.1. Colonne de dégazage d'hexène.....	15
II.4.1.2. Pot d'Eau de la Colonne de Dégazage, 950-113.....	16
II.4.1.3. Condenseur de la colonne dégazeuse d'hexène, 410-111.....	16
II.4.1.4. Réservoir d'alimentation d'hexène, 950-112.....	16
II.4.1.5. Rebouilleur de la colonne dégazeuse d'hexène, 410-112.....	16
II.4.1.6. Séchage de l'hexène.....	16
II.4.2. Traitements d'hydrogéné.....	17
II.4.2.1. Sécheur d'Hydrogène.....	17
II.4.3. Traitements d'isobutane frais.....	17
II.4.3.1. Colonne de dégazage d'isobutane frais, 950-121.....	17
II.4.3.2. Pot d'Eau de la Colonne de Dégazage 950-123.....	17
II.4.3.3. Condenseur de la colonne de dégazage d'isobutane frais 410-121.....	18
II.4.3.4. Dépôt d'alimentation d'isobutane frais 950-122.....	18
II.4.3.5. Rebouilleur de la colonne de dégazage d'isobutane frais, 410-122.....	18
II.4.3.6. Séchage de l'isobutane frais.....	18
II.4.4. Traitements d'isobutane de recyclage.....	18
II.4.5. Traitement d'éthylène.....	18
II.4.5.1. Élimination d'acétylène (950-101).....	19
II.4.5.2. Addition d'hydrogène. Filtre d'Hydrogène 350-133.....	19
II.4.5.3. Élimination d'Oxygène (950-103 A/B).....	19
II.4.5.4. Élimination de monoxyde de carbone (950-104 A/B).....	19
II.4.5.5. Élimination de dioxyde de carbone (950-106 A/B).....	19
II.4.5.6. Élimination de H <sub>2</sub> O et méthanol (950-107 A/B).....	20
II.4.6. Activation de catalyseur.....	20
II.5. Le réacteur.....	21
II.5.1. Mécanisme réactionnel.....	22
II.5.2. Addition d'antistatique.....	23
II.5.4. Activation du système d'inhibition.....	23
II.6. La ligne de la récupération de la poudre.....	23
Chapitre III : Analyses physico-chimiques du polyéthylène à haute densité et PEHD/amidon.	
III .1. introduction.....	27
III .2. Procédure expérimentale.....	27
III.3. Les matières utilisées.....	28
III.3.1 la résine.....	28
III.3.2. I.e matériau utilisé (l'amidon).....	28

III.4 Préparation du mélange .....	29
III.4.1 Malaxage.....	29
III.4.2 La thermo- compression .....	30
III.4.2.1. La thermo-compression .....	30
III.4.3 Préparation des éprouvettes.....	31
III.5. Techniques de caractérisation des matériaux utilisée.....	33
III.5.1. Analyses thermiques.....	33
III.5.1.1. Indice de fluidité (Melt Flow Index: MFI) .....	33
III.5.1.2. Point de ramollissement Vicat.....	34
III.5.2. Analyses physiques.....	34
III.5.2.1. Densité.....	34
III.5.2.2. Absorption de l'eau.....	36
III.5.3. Analyses mécaniques.....	36
III.5.3.1. Dureté SHOR D.....	36
III.5.3.2. Comportement au choc.....	37
III.5.3.2.1. Méthodes pendulaires.....	37
III.5.3.2.2. Méthode par chute de masses.....	37
III.6. résultats est discussions.....	38
III.6.1. Etude du mélange PEHD-amidon.....	38
III.6.1.1. Protocole expérimental.....	39
III.6.1.2. Propriétés thermiques.....	39
III.6.1.2.1. Indice de fluidité (Melt Flow Index : MFI) .....	39
III.6.1.2.2. Point de ramollissement Vicat.....	40
III.6.1.3. Propriétés physiques .....	41
III.6.1.4. Propriétés mécaniques.....	42
III.6.1.4.1. Dureté SHOR D.....	42
III.6.1.4.2. Résistance au choc IZOD.....	42
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>44</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>45</b>
<b>Annexes</b>	<b>ix</b>
<b>Résumé</b>	<b>xi</b>

## LISTE DES ABREVIATIONS

Abréviations	Définition du terme
PE	Polyéthylène
PEBD (LDPE)	Polyéthylène à Basse Densité, en anglais (polyéthylène low density)
PEBDL (LLDPE)	Polyéthylène à Basse Densité Linéaire, en anglais (linear low density Polyéthylène)
PEBDR	Polyéthylène à Basse Densité Ramifié
PEHD	Polyéthylène à Haute Densité
PEMD (MDPE)	Polyéthylène à moyenne densité
BR	Polybutadiène
PBHT	Polybutadiène hydroxytélchélique
NBR	Caoutchoucs nitrile, en anglais (nitrile butadiène rubber)
SBR	Polystyrène-co-butadiène, en anglais (styrène butadiène rubber)
SBS	Polystyrène-bloc-butadiène
ABS	Acrylonitrile butadiène styrène
PAA	Polyacide acrylique
PAM	Polyacrylamide
PMA	Polyacrylate de méthyle
PEA	Polyacrylate d'éthyle
PBA	Polyacrylate de butyle
PMVE	Polyvinyle méthyle éther
PVAL	Alcool polyvinylique
PVC	Polychlorure de vinyle
PVC-C	Polychlorure de vinyle surchloré
PVDC	Polychlorure de vinylidène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVF	Polyfluorure de vinyle
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
ETFE	Ethylène tétrafluoroéthylène
PFA	Perfluoroalkoxy
PAN	Polyacrylonitrile
PVAc	Polyacétat de vinyle
PVB	Polybutyral vinylique
PVP	Polyvinyl pyrrolidone
PP	Polypropylène
PELD	En anglais (polyéthylène low density)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
PS	Polystyrène
PE-UHPM (UHMWPE)	Polyéthylène à Ultra Poids Moléculaire, en anglais (ultrahigh molecular weight polyéthylène)
PE-R (PEX)	Polyéthylène Réticulé, en anglais (cross linked polyéthylène)
PE-RHD (HDXLPE)	Polyéthylène Réticulé à Haute Densité, en anglais (high Density Cross-linked polyéthylène)
PE-TBD (VLDPE)	Polyéthylène à Très Basse Densité, en anglais (very low density Polyethylene)
IF	Indice de Fluidité à chaud



IBM	International Business Machines
CP2K	Complexe de Pétrochimie N°2 SKIKDA
ENIP	Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques
PF	Procédés Phillips
XPF	Catalyse de Procédé Ziegler-Natta
TEA	Triéthyle amine
CP1K	Complexe de Pétrochimie N°1 SKIKDA
DCS	Distributed Control System
IR	InfraRouge
FTIR	Fourier Transform InfraRed spectroscopy
UV	UltraViolet
UV-VIS	UltraViolet-visible
ASTM	American Society for Testing Material en français (société américaine pour les essais des matériaux)

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1</b> : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.....	<b>04</b>
<b>Figure I.2</b> : Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel.....	<b>04</b>
<b>Figure I.3</b> : Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel.....	<b>04</b>
<b>Figure I.4</b> : Représentatif du polyéthylène.....	<b>06</b>
<b>Figure I.5</b> : Amylose.....	<b>10</b>
<b>Figure I.6</b> : Amylopectine.....	<b>11</b>
<b>Figure II.1</b> : Procédé de production PEHD en suspension. ....	<b>13</b>
<b>Figure II.2</b> : Schéma du procédé de fabrication du PEHD dans le complexe CP2K. ...	<b>13</b>
<b>Figure II.3</b> : Structure d'un catalyseur de type oxyde de chrome.....	<b>14</b>
<b>Figure II.4</b> : Système de Dégazage d'hexene. ....	<b>15</b>
<b>Figure II.5</b> : Système de Dégazage de l'isobutane frais. ....	<b>17</b>
<b>Figure II.6</b> : Série de traiters d'éthylène.....	<b>20</b>
<b>Figure II.7</b> : Activation du catalyseur.....	<b>21</b>
<b>Figure II.8</b> : Réacteur du procédé.....	<b>21</b>
<b>Figure II.9</b> : Schéma représente le réacteur et la ligne d'alimentation.....	<b>22</b>
<b>Figure II.10</b> : Les pattes de décantation.....	<b>24</b>
<b>Figure II.11</b> : Photo des pattes de décantation.....	<b>24</b>
<b>Figure II.12</b> : La chambre de flash alternative.....	<b>25</b>
<b>Figure II.13</b> : Système de récupération de la poudre.....	<b>25</b>
<b>Figure II.14</b> : Principaux compartiments de l'extrudeuse.....	<b>26</b>
<b>Figure II.15</b> : Silos de stockage.....	<b>26</b>
<b>Figure III.1</b> : Organigramme représentant la méthodologie expérimentale.....	<b>27</b>
<b>Figure III.2</b> : PEHD grade 5502.....	<b>28</b>
<b>Figure III.3</b> : Appareillages et méthodes de préparation de mélange PEHD/l'amidon...	<b>30</b>
<b>Figure III.4</b> : L'opération de thermocompression par la presse hydraulique.....	<b>31</b>
<b>Figure III.5</b> : Appareillage d'une poinçonneuse de marque CEAST type 6053 « Presse pneumatique à découper ». ....	<b>32</b>
<b>Figure III.6</b> : Entailleuse pour entailler les échantillons de la résilience IZOD.....	<b>32</b>
<b>Figure III.7</b> : Appareillage de mesure du Melt Flow Index.....	<b>33</b>
<b>Figure III.8</b> : Appareillage de mesure de la température de ramollissement Vicat.....	<b>34</b>
<b>Figure III.9</b> : Appareillage des deux colonnes à gradient de densité.....	<b>35</b>
<b>Figure III.10</b> : Une partie d'une colonne à gradient de densité.....	<b>35</b>
<b>Figure III.11</b> : Appareillage de mesure de la dureté SHOR D.....	<b>36</b>
<b>Figure III.12</b> : Appareillage d'une découpeuse.....	<b>38</b>
<b>Figure III.13</b> : Appareil pour faire des entailles pour IZOD et Charpy.....	<b>38</b>
<b>Figure III.14</b> : Variation du MFI en fonction des pourcentages en l'amidon.....	<b>40</b>
<b>Figure III.15</b> : Variation de la température Vicat en fonction des pourcentages de l'amidon	<b>41</b>
<b>Figure III.16</b> : Variation de la dureté SHOR D en fonction des pourcentages de l'amidon...	<b>42</b>
<b>Figure III.17</b> : Evaluation de la résilience IZOD pour les nano composites PEHD- Amidon	<b>43</b>

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1</b> : Les différents grades de PEHD .....	<b>09</b>
<b>Tableau III.1</b> : Principales caractéristiques du PEHD 5502 .....	<b>28</b>
<b>Tableau III.2</b> : La composition des différentes formulations .....	<b>29</b>
<b>Tableau III.3</b> : Présentation des mélanges PEHD-amidon .....	<b>39</b>
<b>Tableau III.4</b> : Conditions opératoires de la presse pour les mélanges PEHD-amidon ...	<b>39</b>
<b>Tableau III.5</b> : Résultats du MFI pour les mélanges PEHD-amidon .....	<b>40</b>
<b>Tableau III.6</b> : Résultats du point Vicat pour les mélanges PEHD-amidon .....	<b>40</b>
<b>Tableau III.7</b> : Résultats de la densité pour les mélanges PEHD-amidon .....	<b>41</b>
<b>Tableau III.8</b> : Résultats de la dureté SHOR D pour les mélanges PEHD-amidon .....	<b>42</b>
<b>Tableau III.9</b> : Résultats de la résilience IZOD pour les mélanges PEHD-amidon .....	<b>43</b>

# INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années, les polymères ont fait l'objet d'un intérêt croissant de la part des industriels. L'objectif était d'aboutir à la production et la mise sur le marché de matériaux pouvant se substituer aux métaux et autres matières et qui possèdent des propriétés thermomécaniques améliorées.

La production et la consommation des matériaux fabriqués à base des polymères sont ainsi devenues un critère de développement. Beaucoup des études récemment réalisées avaient pour objectif de mettre au point de nouveaux procédés donnant naissance à de nouveaux grades et à de nouvelles matières.

La quantité produite de plastiques synthétiques a été de 265 millions de tonnes. Le polyéthylène à lui seul représente un quart de cette production en raison de son faible coût de fabrication et de ses bonnes propriétés physiques et mécaniques. De plus ce polymère permet une mise en forme généralement aisée telle que l'extrusion ou l'injection. Il possède également d'excellentes propriétés d'isolation électrique et de résistance aux chocs et présente une grande inertie chimique et biologique (contact alimentaire).

Dans ce contexte s'insère l'objet de notre travail, il consiste, en premier, lieu à suivre la production du polyéthylène à haute densité (PEHD) et, en second lieu, procéder à l'identification et la confirmation du produit obtenu (PEHD pur) par des analyses physicochimiques. Une étude complémentaire sur l'effet de l'amidon les propriétés des PEHD/Amidon a été effectuée au cours de ce travail.

Notre manuscrit est structuré comme suit :

- Résumés, introduction, liste des tableaux et liste des figures
- Chapitre I: Généralités sur les polymères,
- Chapitre II : Procédés de fabrication de polyéthylène à haute densité,
- Chapitre III : Analyses physico-chimiques du polyéthylène à haute densité et PEHD/Amidon.
- Conclusion
- Références bibliographiques

# Chapitre I

## GENERALITES SUR LES POLYMERES

### I.1. Introduction

Un polymère une grande molécule c'est-à-dire de très longues chaînes constituées de plusieurs milliers d'unités fondamentales appelées monomères reliées bout à bout par des liaisons covalentes.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le Glycogène, l'ADN, les protéines, etc.

Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, les polyestères et les polyimides [1].

Du point de vue de leur mise en œuvre et de leur comportement mécanique, les polymères peuvent être classés en trois catégories principales: les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

### I.2. Définition des polymères

La définition la plus généralement acceptée est celle d'un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande taille, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées unités (ou motifs) monomères. Les édifices macromoléculaires ainsi définis ont des dimensions moléculaires (caractérisées par leur masse molaire) très supérieures à celles des molécules simples ; il en résulte, pour le polymère résultant, des propriétés nouvelles utilisables dans le domaine des matériaux structuraux [2].

### I.3. Classification des polymères organiques

**I.3.1. Selon leur origine :** on peut les classer en trois catégories [3].

**I.3.1.1. Les polymères naturels** sont issus des règnes végétal ou animal, leur importance est considérable. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des Polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc Naturel, etc.

**I.3.1.2. Les polymères artificiels** sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; l'ester cellulosique (Nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique

**I.3.1.3. Les polymères synthétiques**, totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus Par polymérisation de molécules monomères.

**I.3.2. Selon leur domaine d'application** [3] : il est difficile de proposer une Classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des Polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les Polymères en trois grandes catégories :

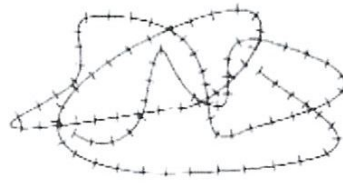
**I.3.2.1. Les polymères de grande diffusion** (*encore appelés polymères de commodité*), dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable.

**I. 3. 2. 2. Les polymères techniques** ont des caractéristique qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour de nombreuses application ; les polyamides, les polyacétals font partie de cette famille.

**I. 3. 2. 3. Les polymères spéciaux** (*ou polymères de fonction*) présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, adhésifs, etc.

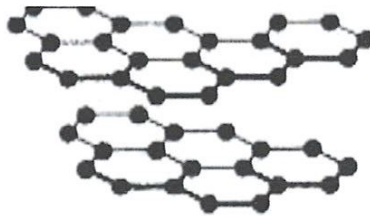
**I.3.3. Selon leur structure (dimensionnalité)** [3] : Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

**I.3.3.1. Celle des polymères linéaires (ou monodimensionnels)**, pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure I.1) ; un ensemble de chaînes polymères est constitué d'entités de longueur variable, propriété désignée par le terme de polymolécularité ;



*Figure I.1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [3].*

**I.3.3.2. Celle des polymères bidimensionnels**, dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (figure I.2) ;



*Figure. I.2 : Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel [3].*

**I.3.3.3. Celle des polymères tridimensionnels**, qui résultent de la polymérisation de monomère dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la *réticulation* (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule Macromolécule.

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté sur la figure I.3.



*Figure. I.3 : Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel [3].*

### I.3. Les polyéthylènes

Ce polyéthylène est couramment appelé polyéthylène à basse densité et il est produit à haute pression (1000 à 3000 kg/cm<sup>2</sup>). Le polyéthylène à basse densité, est utilisé sous forme de films et plaques, revêtements de papier, revêtements pour câbles et produits moulés par injection. La majeure partie est utilisée sous forme de films, ce qui représente 30 % des ventes.

#### I.3.1. Les polyoléfines

Les polyoléfines (ou alcènes) sont des hydrocarbures aliphatiques insaturés de formule générale  $H_2C=CR_1R_2$ . Les polymères correspondants,  $-(CH_2-CR_1R_2)_n-$ , ne possèdent pas des groupements polaires et leur cohésion est donc étroitement dépendante des distances intermoléculaires ainsi que, par conséquence, de leur taux de cristallinité. Malgré l'extrême variété des structures moléculaires possibles, seuls les polymères monomères correspondant à  $-R_1$  et  $-R_2 = -H$  et  $-CH_3$  (éthylène, propène, isobutane) donnent lieu à la production de polymères à un niveau substantiel, poly (but-1-ène) et le poly (4-méthylpent-1-ène) ayant cependant atteint le niveau industriel.

#### I.3.2. Polyéthylène

Les polyéthylènes haute densité – PEHD font partis de la famille des polyoléfines.

De formule moléculaire  $-(CH_2-CH_2)_n-$ , le polyéthylène (selon l'IUPAC, il devrait être appelé le polythène) est le polymère synthétisé le plus important [4].

Le polyéthylène, ou polythène (sigle générique PE), est un des polymères les plus simples et les moins chers.

C'est un matériau semi cristallin obtenu par la polymérisation de l'éthylène. C'est le plus important polymère de synthèse, devant le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS). Sa production mondiale était d'une quarantaine de millions de tonnes en 2010 [5].

Il existe différents types de polyéthylène :

Les polyéthylènes sont classés en fonction de leur densité qui dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes sur les chaînes moléculaires.

- PE-BD, polyéthylène basse densité (en anglais LDPE, low-density polyéthylène).
- PE-BDL, polyéthylène à basse densité linéaire (en anglais LLDPE, linear lowdensity polyéthylène).
- PE-HD, polyéthylène haute densité (en anglais HDPE, high-density polyéthylène).
- PE-UHPM, polyéthylène à masse molaire élevée (en anglais UHMWPE, ultrahigh-molecular-weight polyéthylène)
- PE-R, polyéthylène réticulé (en anglais PEX, cross-linked polyéthylène)



- PE-RHD, polyéthylène réticulé à haute densité (en anglais HDXLPE, high density cross-linked polyéthylène).
- PE-MD, polyéthylène à moyenne densité (en anglais MDPE, medium density polyéthylène).
- PE-TBD, polyéthylène à très basse densité (en anglais VLDPE, very low density polyéthylène) [6].

### I.3.3. Structure du polyéthylène

S'identifie comme polyéthylène linéaire. Comme son nom l'indique, le polyéthylène linéaire est essentiellement linéaire dans sa structure [1].

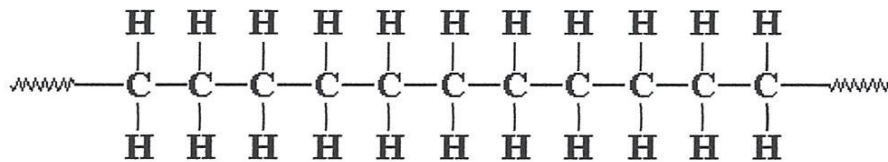


Figure I.4 : Représentatif du polyéthylène [7].

### I.4. Le polyéthylène a haut densité(PEHD)

Le polyéthylène haute densité (PEHD) a été synthétisé en 1953 par le chimiste allemand Karl Ziegler.

Les propriétés des polyéthylènes dépendent essentiellement de trois paramètres structuraux à savoir : la cristallinité, la masse moléculaire et la distribution des masses moléculaires.

#### I.4.1. Propriétés des polyéthylènes hauts densité

##### I.4.1.1. Le taux de cristallinité

Le taux de cristallinité est étroitement dépendant de la structure moléculaire. Il est faible dans le cas du polyéthylène basse densité radicalaire (PEBDR), du à sa structure branchée qui empêche pratiquement les molécules de se serrer les unes contre les autres, et est élevé dans le cas du PEHD homopolymère, dû à la structure linéaire de ses chaînes qui se replient facilement pour former des cristallites. L'incorporation des branches courtes dans les chaînes linéaires, favorisant l'encombrement stérique, abaisse la cristallinité. La diminution du taux de cristallinité amène à la diminution de la densité, et par conséquent à l'augmentation de certaines propriétés mécaniques comme la résistance au choc.

##### I.4.1.2. La masse moléculaire

D'une manière générale, plus les chaînes polymériques sont longues (masse moléculaire grande) plus la viscosité à l'état fondu est élevée, la mise en œuvre est plus difficile

et les propriétés mécaniques sont meilleur. Dans la pratique, la détermination de l'indice de fluidité à chaud (IF) du PE, qui est inversement proportionnel à la viscosité, donne une estimation sur sa masse moléculaire.

#### **I.4.1.3. La distribution de la masse moléculaire**

En plus de la densité et de la masse moléculaire, la répartition des masses moléculaires est un facteur qui peut aussi affecter les propriétés du PE.

Un polymère avec une distribution étroite se cristallise plus rapidement avec un grand uniforme permettant d'avoir une grande rigidité et un minimum de torsion. Une large distribution assure la facilité de mise en œuvre ainsi qu'une bonne résistance au choc et à la fissuration sous contrainte.

#### **I.4.1.4. Propriétés rhéologiques**

Le PEHD à l'état fondu présente un comportement viscoélastique non linéaire, cela signifie que sa viscosité diminue avec l'augmentation du cisaillement. Lors de l'extrusion, le polyéthylène est soumis à un gradient de vitesse de cisaillement, du cylindre de l'extrudeuse à la filière. Il est donc important de connaître la courbe de viscosité-vitesse de cisaillement sur l'étendue de la plage de cisaillement. La mesure de l'indice de fluidité à chaud (IF) permet d'estimer la viscosité à une vitesse de cisaillement donnée.

#### **I.4.1.5. Propriétés mécaniques**

La rigidité et la dureté du PEHD augmentent avec la densité, et donc avec la cristallinité. La rigidité est mesurée au moyen de module d'élasticité qui varie d'environ 1600 MPa (dans le cas du PEHD) alors que la dureté (Shore D) varie d'environ 60. Le PE est un thermoplastique résistant au choc et à l'impact, même à des basses températures ( $T < 0^{\circ}\text{C}$ ), due à sa faible température de transition vitreuse  $\ll T_g \gg$  (jusqu'à  $-110^{\circ}\text{C}$ ).

#### **I.4.1.6. Propriétés thermiques**

Le point de fusion du PEHD se situe entre 120 et 136°C. La conductivité thermique et le coefficient de dilatation thermique linéaire sont fonction du taux de cristallinité, ils sont plus élevés pour les homopolymères que les copolymères.

#### **I.4.1.7. Propriétés chimiques**

Propriétés chimiques du PE vis-à-vis des agents chimiques sont déterminées par leur structure paraffinique apolaire, par son caractère cristallin et sa très haute masse moléculaire. Il résiste bien aux acides forts (les acides inorganiques) et les bases fortes (les solutions salines),

mais il est attaqué par les acides oxydants (les acides nitriques concentrés). Il se gonfle dans les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques et dans leurs dérivés halogénés, dans lesquels il se dissout à température élevée, ce qui explique sa grande perméabilité aux vapeurs de ces produits. Il est également peu perméable à la vapeur d'eau, à cause de son caractère hydrophobe (l'absorption d'eau est d'environ 0.01% et 0.5 % pour le PE contenant du noir de carbone).

#### **I.4.1.8. Propriétés électriques**

Le PE présente d'excellentes propriétés d'isolation électrique quelles que soient sa masse moléculaire et sa cristallinité. Sa faible permittivité relative et ses faibles 21 facteurs de dissipation diélectrique font de lui un matériau de choix en isolation électrique [8].

#### **I.4.2. Caractéristiques générales des polyéthylènes**

La température de fusion des zones cristallines les mieux formées se situe à 135 °C. Les séquences non cristallisées subissent le phénomène de transition vitreuse à  $\sim -110$  °C. Cette transition (dite « $\gamma$ ») correspond au mouvement de courtes séquences (3 à 4 groupe méthylène) et est observée dans tous les types de PE. On admet que le PE présente une seconde transition à  $\sim -20$  °C (transition « $\beta$ ») qui est liée au mouvement de segments plus longs et qui n'est pratiquement pas décelable dans les polymères des cristallinité élevée.

Le taux de cristallinité des polyéthylènes est étroitement dépendant de leur structure ; il peut varier de 30 % à 70 % selon que la proportion des ramifications (ou celle du comonomère) est élevée ou faible.

Un cas particulier est celui des PE linéaire de très forte masse molaire ( $M_w > 3.106$  g.mol<sup>-1</sup>) dont la cristallisation peut être partiellement inhibée ( $d = \sim 0.94$ ), non par la proportion des branches, qui est faible, mais par la viscosité très élevée du milieu.

La forte densité d'énergie cohésive des zones cristallines est responsable de la faible solubilité du polyéthylène : il est insoluble dans tous les solvants à la température ambiante et n'est soluble, à haute température ( $T > 80$  °C) que dans certains hydrocarbures (décahydronaphtalène...) des hydrocarbures halogéné (o-dichlorobenzène, trichlorobenzène...) ou bien des cétones, des esters et des éthers portant des groupe alkyle lourds (diamyl éther).

L'insolubilité du PE à la température ambiante a nécessité, pour sa caractérisation structurale en solution, la mise au point de technique opérant à haute température.

En raison de sa structure paraffinique le PE présente un caractère hydrophobe marqué et une inertie chimique, sa résistance à la dégradation thermo-oxydante est en étroite relation

avec son taux de ramification car les hydrogènes tertiaires sont plus sensibles que les secondaires à l'attaque de l'oxygène moléculaire [9].

#### I.4.3. Grades du PEHD produits au niveau de CP2k

Etant donné que le PEHD trouve un bon nombre d'applications, comme la fabrication des pipes, des films plastiques pour différents usages, bouteilles, etc, des grades différents doivent être produits. Ainsi, le complexe CP2K propose toute une gamme de PEHD comportant neuf grades différents. Ces derniers sont caractérisés par leur indice de fluidité et leur densité, qui sont rapportés dans le tableau suivant :

*Tableau I.1 : Les différents grades de PEHD.*

Grade	Indice de fluidité (poudre/granulé)	La densité	L'utilisation
TR 402	0,11-0,19/0,08-0,14	0,9430-0,9460	PIPE : (Tube Eau).
TR 418	-	-	Tube Gaz
5502	0,55-0,70 /0,27-0,43	0,9530-0,9580	Soufflage des bouteilles
TR 140	0,33-0,48/0,20-0,36	0,9430-0,9480	Film
TR 144	0,25-0,38/0,14-0,24	0,9420-0,9470	Film
6080	7,0-10,0/6,80-9,20	0,9590-0,9650	Palette, caisse, bidon,
6030	2,0-3,80/1,80-3,20	2,0-3,80/1,80-3,20	Palette, caisse, bidon, bouchon,
6040	3,0-5,80/2,80-5,20	0,9590-0,9650	Palette, caisse, bidon, casier
6006L	0,80-1,15/0,47-0,73	0,9570 min	Soufflage des bouteilles

#### I.4.4. Utilisation

L'utilisation de PEHD est appliquée dans plusieurs domaines, on donne ici des exemples pour quelques applications :

- **Agriculture** : film, filet de pêche, pipe d'irrigation, cageots.
- **Industrie** : cosmétiques, alimentaire (bidons d'huile), produits d'entretien.
- **Emballage** : pipe gaz naturel et eaux, pièces techniques et automobiles, conteneurs.

#### I.4.5. Le recyclage

Les thermoplastiques se distinguent par leurs propriétés de recyclage. Ils ont la possibilité de conserver leurs propriétés plastiques contrairement aux thermodurcissables et les élastomères. Le recyclage des plastiques est un moyen de protection de l'environnement, et ce par la réduction de déchets. Etant un dérivé du pétrole la réduction du plastique et ses déchets

représentent un intérêt environnemental et économique, sachant que le recyclage d'une tonne de plastique équivaut à une économie de 700 Kg de pétrole brut [10].

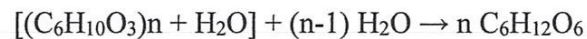
### I.5. Généralité sur L'amidon

L'amidon peut être trouvé dans les graines de céréales : maïs, blé, orge, riz... C'est un polymère formé de plusieurs milliers d'unités de glucose ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub>, reliées par des liaisons Aglycosidiques entre un atome de carbone de l'un des glucoses et le groupement hydroxyle lié au C4 du glucose suivant. Riche ainsi en sucre, l'amidon est donc très nutritif et constitue pour l'homme la principale source de glucides [11].

#### I.5.1 Propriétés de L'amidon

L'amidon est une molécule de poids moléculaire élevé. Son hydrolyse montre que celui-ci est formé de molécules de glucose, liées entre elles par élimination de molécules d'eau. La formule brute est la suivante :  $(C_6H_{12}O_5)_n$ .

La réaction d'hydrolyse peut alors se résumer par l'équation bilan suivante :



L'amidon est un polymère de glucose où les liaisons se font entre les fonctions alcools portées par les carbones 1, 4 et 6. En réalité les amidons sont constitués d'un mélange d'amylose (liaison 1-4) et d'amylopectine (liaison 1-6) qui permettent de réaliser des ramifications de l'arbre de l'amidon.

Les structures de l'amylose (figure I.7) et amylopectine (figure I.8) sont représentées dans les schémas ci-dessous :

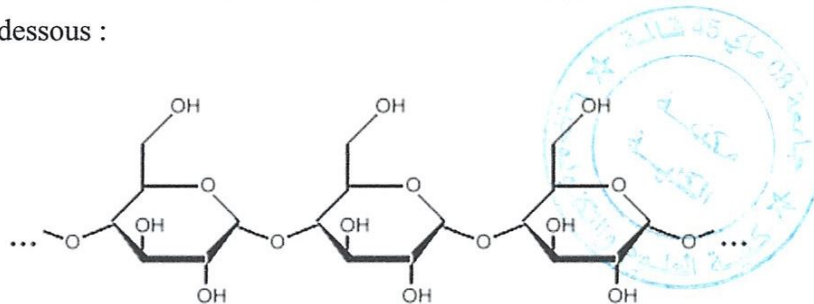
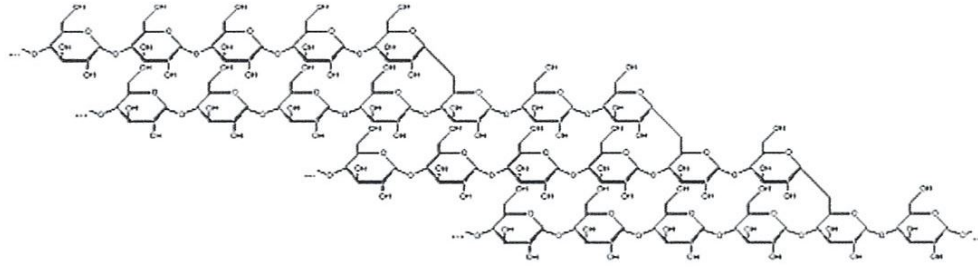


Figure I.5 : Amylose.



**Figure I.6 :** Amylopectine.

### I.5.2. Propriétés physiques

Les propriétés principales de l'Amidon sont ;

- Influence de la température : l'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme, en revanche à chaud (70°C) une solution colloïdale qui épaissit en donnant un gel communément appelé empois.
- Température de gélification : la gélification commence graduellement à partir de 50°C mais est effective ensuite à une température dépendante de l'agitation moléculaire, de la grosseur des grains, de la nature de l'amidon, de l'eau employée et de la concentration en amidon.
- Effet stabilisant : l'épaississement ayant lieu à une température inférieure à celle de la coagulation du jaune d'œuf, les crèmes aux œufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition.

### I.5.3. Propriétés chimiques

Les amidons sont influencés par trois types d'action : thermique, chimique, enzymatique.

- Action thermique : elle change la couleur et le goût de l'amidon par dextrinisation.
- Action chimique et enzymatique : les acides entraînent une hydrolyse partielle de l'amidon qui conduit à la formation de dextrans. Le gel formé est moins épais. Cette hydrolyse est accélérée par une augmentation de température. L'amidon peut subir aussi l'action d'enzymes comme des enzymes végétales, ou animales (amylase) ou microbiennes [12].

## Chapitre II

### PROCEDE DE FABRICATION DU POLYETHYLENE A HAUTE DENSITE

#### II.1. Introduction

Le pétrole brut est la principale matière première pour la production du plastique, lui-même résidu d'un monde animal et végétal abondant dans un passé lointain. C'est un mélange complexe de milliers de composés, il faut le transformer pour pouvoir l'utiliser. Environ 4% de la production mondiale de pétrole brut sont transformés en plastiques [13].

Le pétrole brut a subi 2 étapes de transformation le raffinage puis le craquage,

Le raffinage porte le pétrole à haute température dans une série de colonnes de distillation, les composants pétroliers ont des températures d'ébullitions différentes ce qui permet de récupérer à chaque palier les différentes fractions.

Le craquage, Le naphta additionné de gaz de pétrole et porté à 800°C pendant une fraction de seconde puis très rapidement refroidie, l'objectif est de casser les molécules sous l'action de la chaleur, les molécules longues sont brisées et transformées en molécules courtes et on obtient ainsi l'éthylène.

L'éthylène arrive sous forme de gaz par des pipes lignes à l'usine de POLYMED, par la réaction chimique de polymérisation les monomères d'éthylène vont s'accrocher les uns aux autres pour former les polymères de PE.

#### II.2. Les procédés de fabrication du PEHD :

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

- Procédé Phillips.
- Procédé Ziegler [14].

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

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

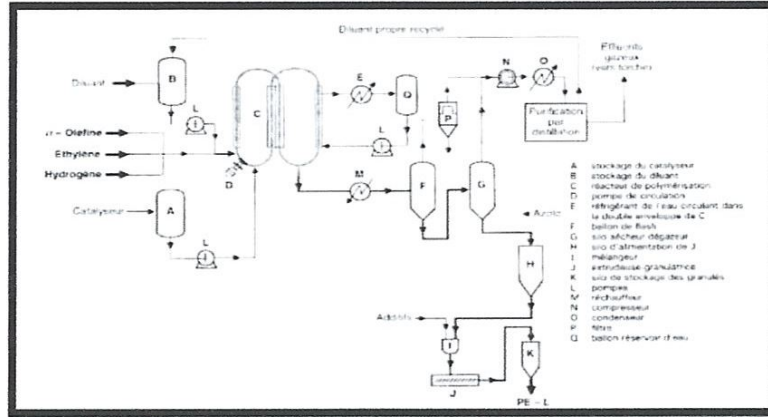


Figure II.1 : Procédé de production PEHD en suspension.

### II.3. Description du procédé de polymérisation :

Usine de Polyéthylène à Haute Densité (130.000 tonnes/an) à Skikda (Algérie) devant être opérée par POLYMED, composée d'une seule ligne de production. Ce dernier consiste surtout en la polymérisation catalytique de l'éthylène dans un réacteur tubulaire continu, en phase liquide (formant une suspension dans l'isobutane). La réaction, fortement exothermique (800 kcal/kg), a lieu à une température qui se trouve normalement entre 85 et 110°C et à une pression de 42 à 44 kg/cm<sup>2</sup>.

Les courants d'alimentation au réacteur (éthylène, isobutane, hydrogène et hexène, dans le cas de la production de copolymères), exigent un haut degré de pureté et pourtant ils sont préalablement traités afin d'éliminer les poisons éventuels du catalyseur (fondamentalement, acétylène, oxygène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, méthanol et eau).

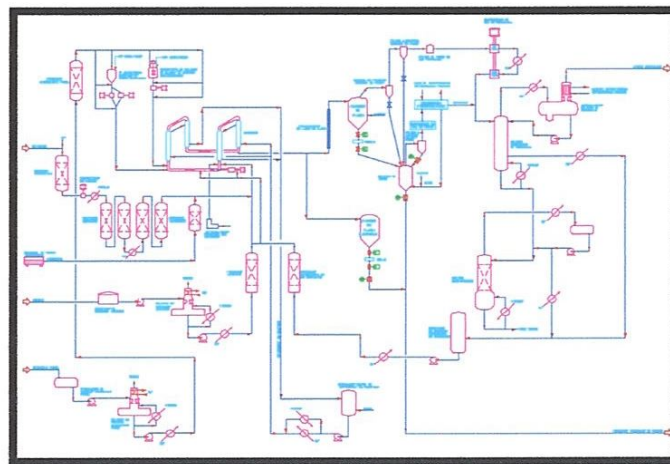


Figure II.2 : Schéma du procédé de fabrication du PEHD dans le complexe CP2K.



### II.3.1. Les charges utilisées :

- Ethylène en phase gazeuse : la charge principale.
- Isobutane en phase liquide : le milieu réactionnel.
- Hexène en phase liquide et Hydrogène en phase gazeuse avec de faibles quantités.
- Le catalyseur : l'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) supporté sur silice [15].

### II.3.2. Les conditions opératoires de la réaction de polymérisation :

Les deux conditions essentielles dans le réacteur sont :

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

Il est nécessaire de soumettre les matières premières à un processus de conditionnement et de Purification, afin d'obtenir le degré de pureté exigé par la réaction de polymérisation qui consiste essentiellement à produire le polyéthylène.

### II.3.3. Catalyseurs de polymérisation

Le catalyseur de la réaction de polymérisation peut être de deux types selon le produit à fabriquer. Le type PF (PHILLIPS) exige un processus préalable d'oxydation sur lit fluidifié moyennant de l'air chaud sec, à des températures qui atteignent 982°C [16].

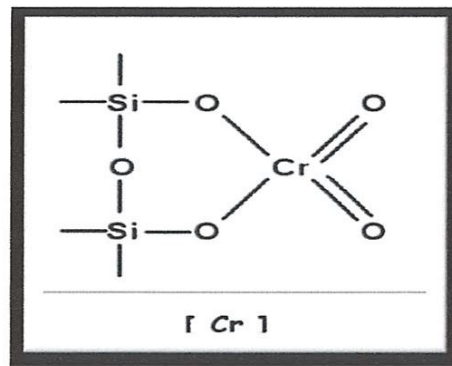


Figure II.3 : Structure d'un catalyseur de type oxyde de chrome.

### II.4. Préparation et traitement des matières premières

Les courants d'alimentation au réacteur (éthylène, isobutane, hydrogène et hexène, dans le cas de la production de copolymères), exigent un haut degré de pureté. Ils sont préalablement traités afin d'éliminer les poisons éventuels du catalyseur (fondamentalement, acétylène, oxygène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, méthanol et eau) jusqu'à

obtenir des contenus résiduels non nuisibles. Cela sera réalisé dans des traiteurs appropriés, dans le cas de l'éthylène, des colonnes de dégazage d'isobutane et d'hexène-1 et dans des sécheurs spécifiques pour tous les courants.

#### II.4.1. Traitements d'hexène :

L'hexène est un comonomère qui est ajouté au réacteur pour produire des copolymères. Les comonomères, en petites quantités, altèrent la structure moléculaire du polymère et changent donc les propriétés physiques de ce dernier.

La densité du produit se contrôle moyennant l'addition d'hexène. Les autres propriétés qui en sont affectées, sont la **flexibilité**, la **crystallisation** et la **résistance à la rupture**.

IL est aussi utilisé pour diluer le produit utilisé en tant **qu'antistatique**, dans le Pot d'addition d'antistatique 950-151

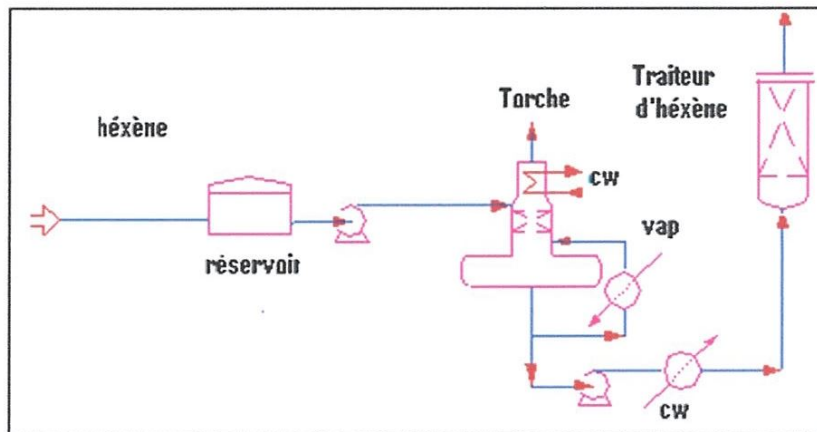


Figure II.4 : Système de Dégazage d'hexene.

##### II.4.1.1. Colonne de dégazage d'hexène

La colonne de dégazage d'hexène en acier au carbone, de diamètre interne 488 mm et hauteur de 7650 mm, a une pression et une température de design de 3,5 kg/cm<sup>2</sup>g et 106°C. Elle est composée de deux lits de 0,50 m<sup>3</sup> chacun, remplis d'anneaux en acier inoxydable de 25 mm, pour l'élimination d'eau et d'autres composants légers présents dans le courant d'hexène.

L'alimentation à la colonne entre au-dessous du plateau de cheminée et tombe avec le reflux provenant du condenseur de tête, au distributeur de liquide de la colonne. La colonne est située sur le Réservoir d'alimentation d'hexène, 950-112, dans lequel tombe l'hexène dégazé.

#### **II.4.1.2. Pot d'Eau de la Colonne de Dégazage, 950-113**

L'eau condensée dans le condenseur de tête de la colonne est recueillie dans le Pot d'eau de la colonne de dégazage, 950-113. Il s'agit d'un dépôt vertical construit en acier au carbone, de 150 mm de diamètre et d'une hauteur de 1260 mm, et d'une capacité de 0,03 m<sup>3</sup>. Le récipient dont les conditions d'opération sont de 0,6 kg/cm<sup>2</sup>g et 43°C, a une pression et température de design respectivement de 3,5 kg/cm<sup>2</sup>g et 106°C.

#### **II.4.1.3. Condenseur de la Colonne Dégazeuse d'Hexène, 410-111**

Les vapeurs de tête de la colonne de dégazage d'hexène se condensent dans le condenseur 410-111 situé à la tête de celle-ci, et les légers s'éventent à la torche. Il s'agit d'un échangeur à calandre et tubes, dont l'eau de réfrigération se trouve dans la calandre et l'hexène dans les tubes, construit en acier au carbone.

#### **II.4.1.4. Réservoir d'alimentation d'Hexène, 950-112**

Le Réservoir d'alimentation d'hexène, 950-112 (PB-B-1007), d'un diamètre interne de 1375 mm et longueur entre tangentes de 4880 mm, a une capacité de 7,97 m<sup>3</sup>. Le dépôt, en acier au carbone et d'une épaisseur de calorifugeage de 60 mm, possède des conditions d'opération de 0,7 kg/cm<sup>2</sup>g et 81°C ainsi que des conditions de design respectivement de 3,6 kg/cm<sup>2</sup> et 106°C pour pression et température. Il dispose d'une paroi déflecteur interne ayant une hauteur de débordement de sorte à maintenir du côté du rebouilleur un niveau de liquide suffisant pour qu'il fonctionne en thermosiphon.

#### **II.4.1.5. Rebouilleur de la Colonne Dégazeuse d'Hexène, 410-112**

La vapeur de fond de la colonne est apportée au moyen d'un Rebouilleur de la colonne dégazeuse d'hexène, 410-112, avec un apport de chaleur dans celui-ci, moyennant vapeur de basse pression, de 98.430 kcal/h et surface d'échange de 4,79 m<sup>2</sup>. Il s'agit d'un échangeur à calandre et tubes, vapeur de basse pression dans la calandre et hexène dans les tubes, construit en acier au carbone.

#### **II.4.1.6. Séchage de l'Hexène :**

L'hexène est séché dans les sècheurs 950-114 A/B aux dimensions de 787 mm de diamètre et de 6650 mm de hauteur entre tangentes, construits en acier au carbone. L'eau éliminée du courant d'hexène est retenue dans un lit à tamis moléculaire, ZEOCHEM 13X, type 1003, composé de 1.518 kg de sphères de 1 à 2 mm environ.

## II.4.2. Traitement d'hydrogène :

L'hydrogène est reçu à l'Usine à 203 kg/cm<sup>2</sup>g et 40°C. Il est additionné au réacteur pour contrôler l'index de fluidité du polymère. Celui-ci est en fonction de la longueur de la chaîne de la molécule ; il augmente au fur et à mesure que le poids moléculaire de celle-ci diminue. Une haute concentration d'hydrogène augmente le flux et l'index de fluidité du polymère [17].

### II.4.2.1. Sécheur d'Hydrogène

L'hydrogène est séché dans les sécheurs 950-132 A/B, d'une épaisseur de calorifugeage de 50 mm. L'eau éliminée du courant d'hydrogène reste retenue dans un lit de tamis moléculaire ZEOCHEM 13X, le tamis est situé sur deux lits superposés, chacun d'eux de 150 mm d'épaisseur, composés de sphères inertes,

## II.4.3. Traitements d'isobutane frais

L'isobutane frais est utilisé dans les systèmes d'addition de catalyseurs (PF et XPF), dans le système d'addition de co-catalyseurs, dans le dépôt de chargement de scavenger et dans la pompe du réacteur. Il est utilisé comme matériau de nettoyage afin d'éviter d'éventuels bouchons de polymère pouvant boucher les orifices et les lignes de petit diamètre.

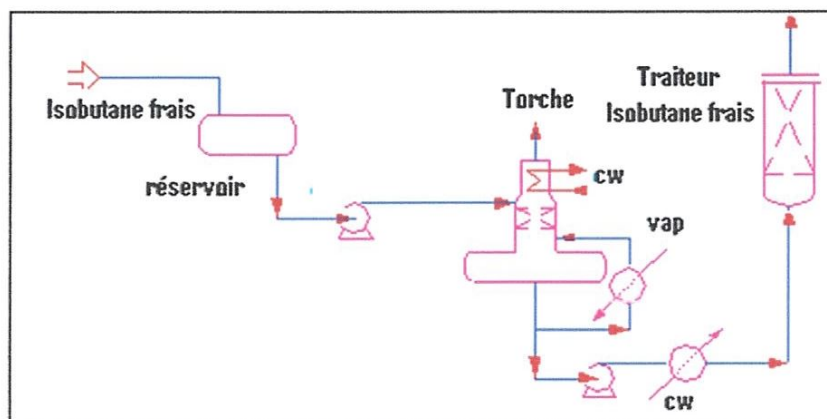


Figure II.5 : Système de Dégazage de l'isobutane frais.

### II.4.3.1. Colonne de Dégazage d'Isobutane Frais, 950-121

La colonne de dégazage, en acier au carbone, de diamètre 406.4 mm et hauteur de 8.745m, a une pression et une température de design de 10,7 kg/cm<sup>2</sup>g et 90°C. Elle est composée de deux lits de 0,40 m<sup>3</sup> chacun, remplis d'anneaux pall en acier inoxydable de 25 mm, pour l'élimination d'eau et autres matières légères du courant d'isobutane.

### II.4.3.2. Pot d'Eau de la Colonne de Dégazage 950-123

L'eau condensée dans le condenseur de tête de la colonne est recueillie dans le Pot d'eau de la colonne de dégazage, 950-123. Le récipient, de 154 mm de diamètre interne et hauteur de

1260 mm, a un volume de 0,03 m<sup>3</sup>.

#### **II.4.3.3. Condenseur de la Colonne de Dégazage d'Isobutane Frais 410-121**

Les vapeurs de tête de la colonne de dégazage se condensent dans le Condenseur de la colonne de dégazage d'isobutane frais, 410-121, situé en tête. Il s'agit d'un échangeur à calandre et tubes en acier au carbone, avec de l'eau de réfrigération dans la calandre et de l'isobutane dans les tubes.

#### **II.4.3.4. Dépôt d'Alimentation d'Isobutane Frais 950-122**

Le dépôt d'alimentation, de diamètre interne de 2400 mm et longueur entre tangentes de 4500 mm, possède une capacité de 24,4 m<sup>3</sup>. Le dépôt en acier au carbone, possède des conditions de design de 11 kg/cm<sup>2</sup>g et 90°C respectivement pour la pression et la température.

#### **II.4.3.5. Rebouilleur de la Colonne de Dégazage d'Isobutane Frais, 410-122**

Il s'agit d'un échangeur à calandre et tubes, avec de la vapeur à basse pression dans la calandre et de l'isobutane dans les tubes, construit en acier au carbone. D'un diamètre interne de 257,4 mm et une hauteur totale de 2355 mm, il dispose de 55 tubes de diamètre 19,05 mm et longueur 1000 mm.

#### **II.4.3.6. Séchage de l'isobutane frais**

L'isobutane frais dégazé est alimenté depuis le dépôt d'alimentation d'isobutane frais aux Sécheurs d'isobutane frais, 950-124 A/B au moyens des Pompes d'alimentation d'isobutane frais aux sécheurs 670-121 A/B. A la sortie des pompes 670-121 A/B, en amont des sécheurs d'isobutane, celui-ci circule dans le Refroidisseur d'isobutane frais au sécheur 410-123, où il évacue la chaleur de pompage.

#### **II.4.4. Traitement de l'isobutane de recyclage :**

L'isobutane de recyclage récupéré dans l'Usine est pompé depuis le Réservoir de stockage 950-176 vers les Sécheurs d'Isobutane de Recyclage 950-125 A/B, moyennant les Pompes. Cet isobutane de recyclage s'alimente aux sécheurs à travers le Refroidisseur 410-177 A/B, dans lequel est éliminée la chaleur générée lors du pompage. Après le refroidisseur, l'eau est éliminée du courant d'isobutane et reste retenue dans un lit de tamis moléculaire ZEOCHEM 13X, l'isobutane de recyclage, sec et purifié, est utilisé comme solvant dans le réacteur.

#### **II.4.5. Traitements de l'éthylène :**

Au début, l'éthylène était reçu dans l'unité moyennant une tuyauterie provenant de CP1K à 16,9 kg/cm<sup>2</sup>g et à température ambiante. C'est le principal réactif du procédé. Les **homopolymères** contiennent uniquement de l'éthylène polymérisé dans le réacteur, tandis que

les **copolymères** ont de petites quantités de comonomères, ajoutés à l'éthylène. Comme le CP1K est à l'arrêt, l'éthylène utilisé est importé.

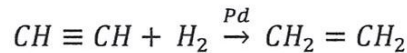
#### II.4.5.1. Élimination d'Acétylène (950-101)

Le réacteur d'élimination d'acétylène (950-101), construit en acier au carbone, possède un diamètre de 1524 mm et une hauteur entre tangentes de 3340 mm Il contient 2453 kg de catalyseur BASF RO-20/13, pour l'élimination d'acétylène moyennant addition d'hydrogène. Le catalyseur est situé sur deux lits superposés, chacun de 150 mm d'épaisseur.

#### II.4.5.2. Addition d'hydrogène. Filtre d'Hydrogène 350-133 :

La concentration d'acétylène dans le courant d'éthylène, ainsi que le débit d'éthylène, déterminent le débit d'hydrogène à ajouter au réacteur à travers le contrôleur de débit FIC-14002. L'éthylène passe à travers le Filtre d'hydrogène 350-133 au convertisseur d'acétylène, où sont éliminées les particules solides.

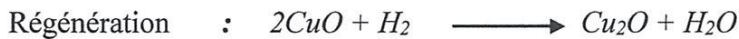
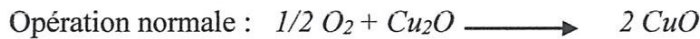
**L'élimination d'acétylène se fait selon la réaction suivante :**



#### II.4.5.3. Élimination d'Oxygène (950-103 A/B)

Après avoir passé par le traiteur d'acétylène, l'éthylène passe par un compresseur pour augmenter sa pression jusqu'à environ 59 kg/cm<sup>2</sup>, avant de traverser le traiteur d'oxygène.

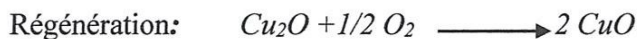
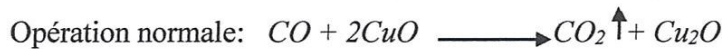
**Réactions mises en jeu :**



#### II.4.5.4. Élimination de Monoxyde de Carbone (950-104 A/B)

Les réacteurs d'élimination de monoxyde de carbone (950-104 A/B) ont un diamètre de 1525 mm et une hauteur entre tangentes de 7170 mm Les réacteurs contiennent 12.350 kg de catalyseur BASF R3-15, pour l'élimination du CO qui comporte l'éthylène.

**Le CO est éliminée dans le réacteur, selon la réaction suivante :**

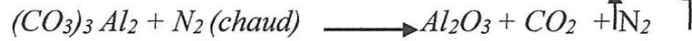
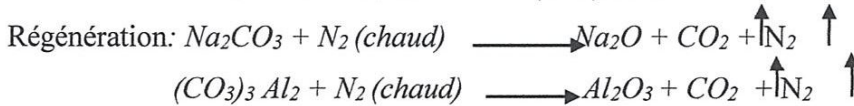
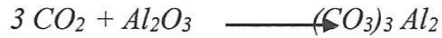
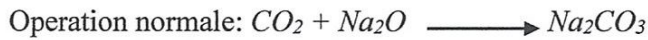


#### II.4.5.5. Elimination de Dioxyde de Carbone (950-106 A/B)

Le dioxyde de carbone présent dans le courant d'éthylène doit être éliminé, car c'est un fort poison pour le catalyseur XPF. Les réacteurs (950-106 A/B) de 1830 mm de diamètre et

hauteur entre tangentes de 8365 mm contiennent 2 types d'alumines, disposées en lits superposés.

La réaction d'élimination du  $\text{CO}_2$  :



#### II.4.5.6. Élimination de $\text{H}_2\text{O}$ et méthanol (950-107 A/B)

L'éthylène est séché dans les sécheurs 950-107 A/B (PB-B-1006), aux dimensions de 1830 mm de diamètre et 7010 mm de hauteur entre tangentes. Les conditions de design pour la pression et la température sont de 64 kg/cm<sup>2</sup>g/63°C en opération normale et 9,75 kg/cm<sup>2</sup>g/315°C en régénération. Le flux de l'éthylène dans le lit est dans le sens ascendant.

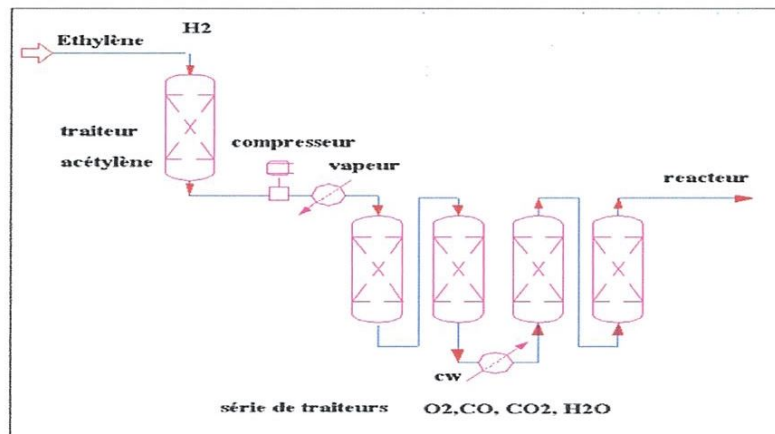


Figure II.6 : Série de traiters d'éthylène.

#### II.4.6. Activation de Catalyseur

Le catalyseur de chrome, avant d'être incorporé au réacteur, doit être activé moyennant réchauffement, par lots, dans un lit fluidifié avec de l'air provenant de l'Usine.

Le principal objectif de l'activation du catalyseur est d'éliminer l'eau et les volatiles par le contact avec de l'air sec et chaud dans un lit fluide. En plus de l'élimination de l'eau du catalyseur, a lieu le changement de l'état d'oxydation du chrome, de  $\text{Cr}^{+3}$  à  $\text{Cr}^{+6}$ . Dans le réacteur, en contact avec l'éthylène, la valence du chrome passe de  $\text{Cr}^{+6}$  à  $\text{Cr}^{+2}$ . Le  $\text{Cr}^{+2}$  polymérise l'éthylène en polyéthylène [17].

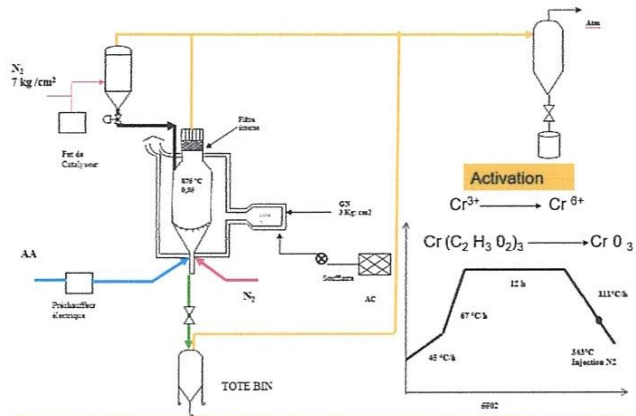


Figure II.7 : Activation du catalyseur [17].

## II.5. Réacteur

Le réacteur 950-155 est une tuyauterie de diamètre interne de 560 mm en forme de boucle, composé de quatre tronçons verticaux, unis par des tronçons horizontaux. Les tronçons verticaux disposent de chemises calorifugées pour réfrigération. Celles-ci, de 760 mm de diamètre extérieur, ont des conditions de design respectivement pour la pression et la température de  $15 \text{ kg/cm}^2$  et  $142^\circ\text{C}$ .



Figure II.8 : Réacteur du procédé [17].



La polymérisation a lieu dans le réacteur composé de boucles tubulaires unies à la base par quatre pattes verticales chemisées, en opération continue ; celui-ci est alimenté par les courants sous traitement, les catalyseurs, co-catalyseurs, isobutane frais, isobutane de recyclage, hydrogène, hexène-1, éthylène et additifs comme l'antistatique [17].

La réaction de polymérisation est exothermique, à raison de 800 kilocalories par kilogramme de polymère formé. Cette chaleur de réaction s'élimine moyennant le système de réfrigération du réacteur ; celui-ci est conçu, tant pour le réchauffement que pour le refroidissement. Le réfrigérant circule par les chemises des quatre pattes verticales du réacteur. Le coulis contenu dans le réacteur, circule à 8,2 m/s environ, au moyen de la Pompe du réacteur, insérée dans la base de celui-ci [17].

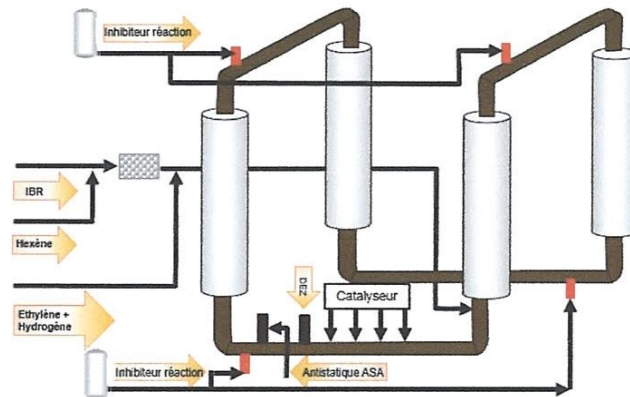
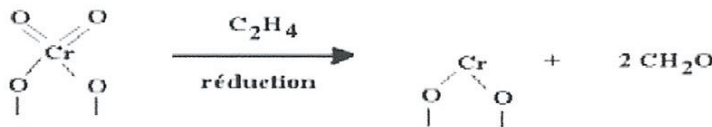


Figure II.9 : Schéma représente le réacteur et la ligne d'alimentation.

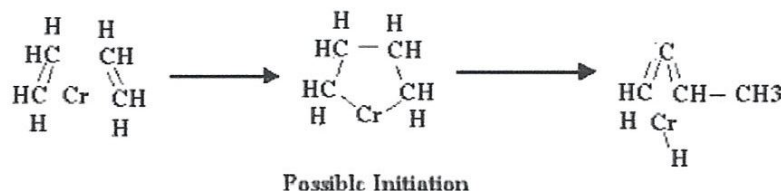
### II.5.1. Mécanisme réactionnel

La polymérisation de l'éthylène avec le catalyseur PF est radicalaire, cependant elle suit les trois étapes suivantes : Initiation, propagation et terminaison.

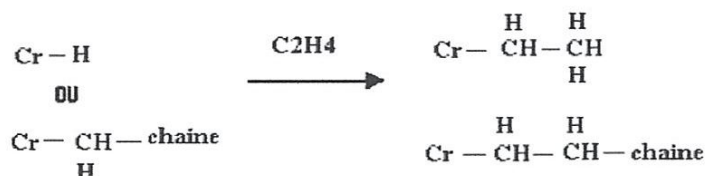
Le catalyseur passe d'abord par son état de réduction selon la réaction :



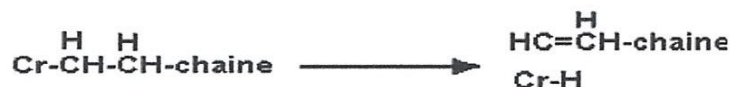
- Initiation: dans cette étape, il y a formation de fragment libre.



- Propagation



- Terminaison par dismutation



Le fond du réacteur comporte 6 pattes de décantation, chacune possédant 2 vannes en série, une vanne de blocage en tête et une vanne de décharge au fond, qui s'ouvrent et se referment alternativement pour récupérer la poudre [17].

### II.5.2. Addition d'Antistatique

L'antistatique pour la réaction, utilisé pour diminuer la friction du mélange avec les parois du réacteur, s'ajoute dans le Pot d'addition d'antistatique 950-151 (PB-B-1013).

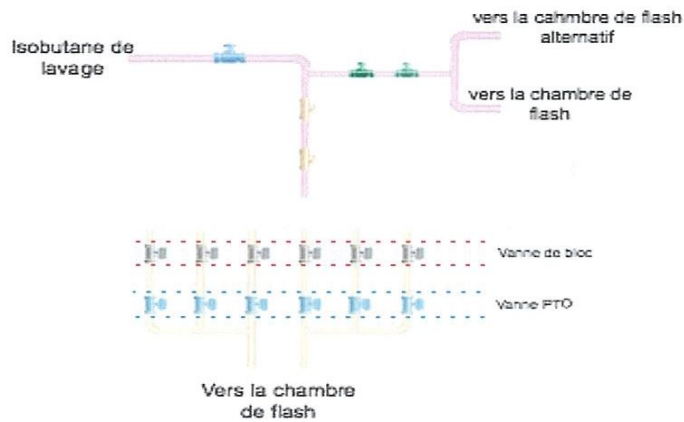
Le remplissage du dépôt avec de l'antistatique se réalise par une connexion de tête prévu dans ce but. Une fois le dépôt chargé, on additionne aussi par la tête l'hexène frais, pour dilution de l'antistatique, jusqu'à une concentration de 95 % en poids d'hexène.

### II.5.3. Activation du Système d'Inhibition

Le système d'inhibition de la réaction fournit à tout moment un moyen pour tuer la réaction de polymérisation dans le réacteur. Le système d'inhibition peut être activé manuellement (localement ou depuis le panneau) ou automatiquement. Le système d'inhibition de la réaction est composé de deux dépôts, 950-150 A/B, qui contiennent l'agent inhibiteur, le méthanol.

### II.6. La ligne de la récupération de la poudre

Le produit formé s'évacue du réacteur au moyen des Pattes de décantation du réacteur 950-160 AEF (PB-B-1021, PB-B-1022). Celles-ci disposent d'un tronçon qui reste isolé en maintenant les vannes de décharge de produit, PTO, fermées, YV-12091 E YV-12096, où le polymère se décante; de cette manière, la concentration de polymère dans le solvant augmente, dans le courant d'effluent.



*Figure II.10 : Les pattes de décantation.*



*Figure II.11 : Photo des pattes de décantation.*

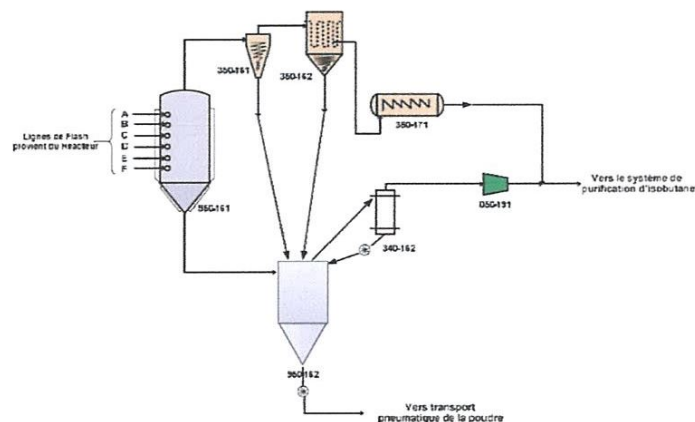
La poudre déchargée du réacteur est conduite par les lignes de flash chauffées avec de l'eau vers la chambre de flash où elle se sépare de l'isobutane par détente et vaporisation de l'isobutane. L'isobutane est récupéré en tête de la chambre de flash et le polymère est mené par le fond vers la colonne de purge.

Dans la chambre de flash, la chaleur nécessaire pour garantir la vaporisation complète des hydrocarbures, qui accompagnent le polymère, est apportée. Cet apport se réalise au moyen de la chaleur sensible propre au polymère ou par circulation de l'eau chaude dans les panneaux prévus à cet effet.



**Figure II.12 :** La chambre de flash alternative.

L'hydrocarbure présent dans les pores de polymère, est éliminé dans la colonne de purge. A la base de celle-ci, on injecte de l'azote pour séparer les traces d'hydrocarbure. Le polymère déjà sec se décharge par le fond de celle-ci vers les silos de poudre au moyen du transport pneumatique. La vapeur, du gaz de purge, qui sort par la tête de la Colonne de purge 950-162, est envoyée au système de récupération de gaz de purge, à travers le Filtre à manches de la colonne de purge 350-164, pour séparer l'isobutane et l'azote présents dans le courant.

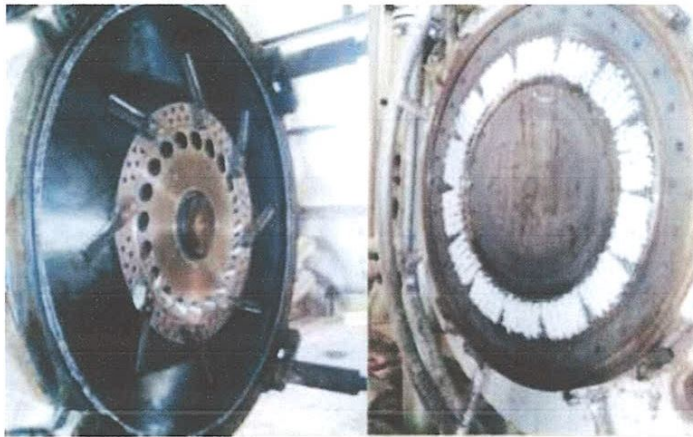


**Figure II.13 :** Système de récupération de la poudre.

Le polyéthylène produit est transporté sous forme de poudre ("fluff") à partir de la décharge de la colonne de purge jusqu'à des silos de stockage ou jusqu'au réservoir d'alimentation de l'extrudeuse. Cela s'effectue au moyen d'un système de transport

pneumatique en circuit fermé d'azote, à pression positive. Le système permet aussi l'envoi de poudre des silos jusqu'au réservoir d'alimentation à l'extrudeuse.

La poudre est extrudée sous forme de pellets ou granulés dans l'extrudeuse. La poudre de polymère y est mélangée et fondue; la masse fondue est coupée en pellets d'environ 3,2 mm de diamètre et 2,1 mm de longueur. Le granulé de sortie de l'extrudeuse, après séchage, se décharge dans les silos mélangeurs, puis dans les silos de produit finis ou bien le silo hors spécification, moyennant le transport pneumatique avec de l'air [17].



*Figure II.14 : Principaux compartiments de l'extrudeuse.*

Le polyéthylène produit est pneumatiquement anspporté vers les silos mélangeurs pour leur homogénéisation, sous pression positive. A partir de là, il peut être transféré vers les silos de chargement en vrac de camions, vers les silos de stockage ou vers les silos d'alimentation aux lignes d'ensachage et palettisation [17].



*Figure II.15 : Silos de stockage [17].*

## Chapitre III

### ANALYSES PHYSICO-CIMIQUES DU POLYETHYLENE A HAUTE DENSITE ET PEHD/AMIDON

#### III.1.introduction

Dans ce travail nous avons une étude sur quelques caractéristiques du PEHD pur et une étude sur le mélange du PEHD-Amidon, avec différents pourcentages et nous avons terminé cette étude par une comparaison entre eux.

#### III.2. Procédure de préparation des échantillons

Pour la préparation de nos échantillons nous avons suivi les étapes décrites sur l'organigramme présenté sur la figure 1

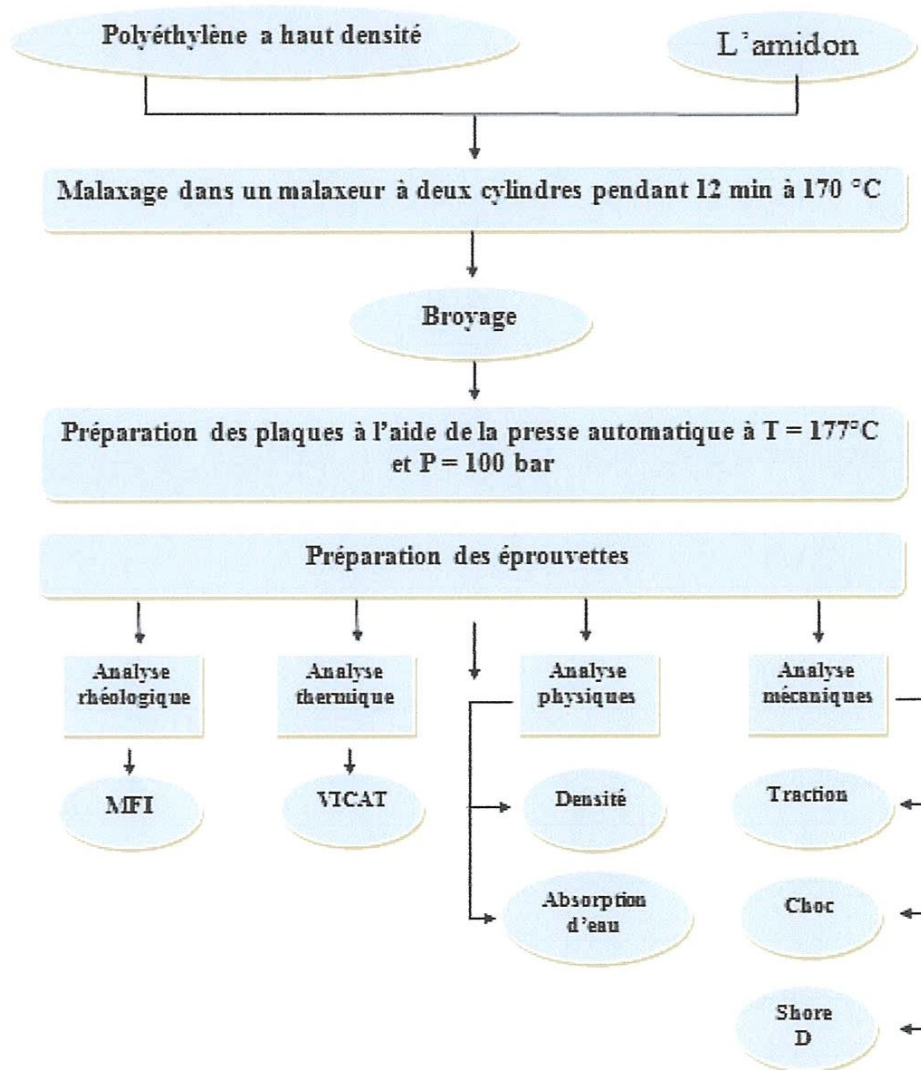


Figure III.1 Organigramme représentant la méthodologie expérimentale.

### III.3. Les matières utilisées

#### III.3.1. La résine

La résine utilisée dans cette étude est le PEHD grade 5502 produit par cp2/k POLYMED située à la zone industrielle de Skikda, Ce PEHD est obtenu suivant le procédé *PHILIPS* sous forme des poudres d'une couleur blanche, comme l'indique la figure III.2.



*Figure III.2 : PEHD grade 5502*

Les différentes caractéristiques de ce polymère sont représentées sur le tableau suivant :

*Tableau III.1 : Principales caractéristiques du PEHD 5502.*

PROPRIETES	METHODE	VALEUR
Indice de fluidité (2.16kg/190°C)	ASTM D 1238	0.27 - 0.43 g/10min
Densité (23°C)	ASTM D 1505	0.9540 - 0.9580 g/cm <sup>3</sup>
Dureté, Shore D	ASTM S 2240	67
Résistance à la traction rupture (50mm/min)	ASTM D 638 (Type IV)	28 MPA
Elongation à la rupture (50 mm/10min)	ASTM D 638 (Type IV)	>600%
Module de flexion	ASTM D 790	1200 MPA
Température de fusion	–	194 à 216°C
T de ramollissement Vicat		123

#### III.3.2. Le matériau utilisé (l'amidon)

L'amidon est un glucide complexe (polysaccharide ou polyside) composé de chaînes de molécules de D-glucose (sucre simple). Il s'agit d'une molécule de réserve pour les végétaux supérieurs et un

élément courant de l'alimentation humaine.

### III.4 Préparation des mélanges

Afin d'étudier l'effet de l'ajout de l'amidon sur les propriétés du PEHD, des mélanges de PEHD et l'amidon ont été préparés en pourcentages différents de 5%, 10% et 15%.

La composition massique des différentes formulations est représentée sur le tableau ci-dessous.

*Tableau III.2 : La composition des différentes formulations*

Formulation	PEHD % (massique)	L'amidon % (massique)
F1	97.5	2.5
F2	92.5	7.5
F3	77.5	22.5

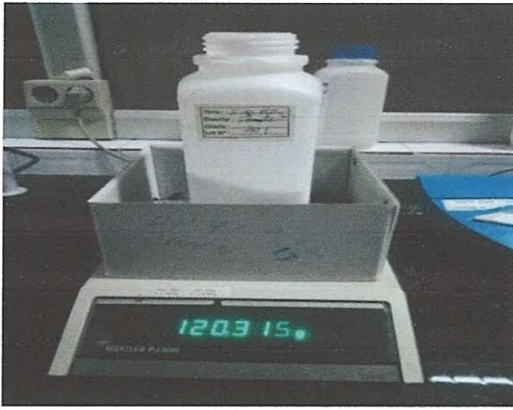
La mise en œuvre du mélange PEHD-l'amidon, passe par deux étapes principales : le malaxage qui permet de mélanger de deux composants à l'état fondu, découpé en granulés et suivi d'une thermo-compression pour préparer les plaques de différents tests. Les conditions de mise en œuvre sont choisies de façon à homogénéiser la dispersion et la répartition de l'amidon dans le mélange.

#### III.4.1 Malaxage

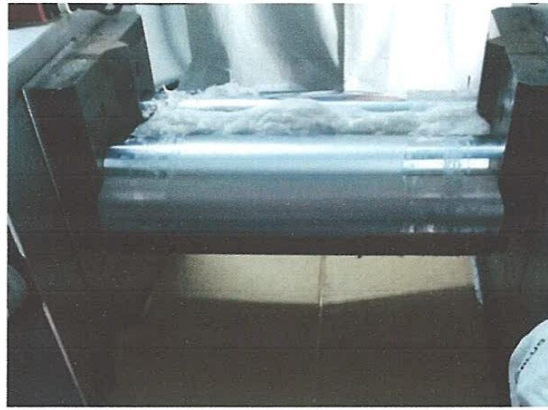
Dans un malaxeur thermocinétique le processus de mélange pour chaque formulation était à 170°C selon les étapes suivantes :

Quand la température des 2 cylindres atteint 170 °C, le mélange (PEHD + l'amidon) est versé entre les deux cylindres, après un temps de 10 à 12 min il fond et devient comme une plaque de pâte. Le mélange est ramené de temps à autre entre l'interfère, et au moyen d'un cutter on procède à l'extraction de la feuille collée sur le cylindre, s'ensuit le refroidissement de cette feuille à l'air libre. À la fin, la feuille est découpée en petits morceaux pour être placée dans un moule pour préparer les plaques des différents tests. La mise en œuvre du mélange PEHD-Amidon présenté dans la figure III.3.





Balance électronique



Malaxeur thermocinétique 170°C



Découpé en petits morceaux

*Figure III.3 : Appareillages et méthodes de préparation de mélange PEHD/Amidon.*

### III.4.2 Méthodes expérimentales d'étude des propriétés des échantillons :

#### III.4.2.1. La thermo-compression

Pour l'analyse des échantillons, deux plaques de 2, 3 mm d'épaisseur ont été préparées pour chaque formulation à l'aide d'une presse hydraulique de thermo-compression à plateaux de marque IQAP LAP, PLA-30 (voire figure III.4).

On pèse 44g d'échantillon (les petits morceaux déjà découpés) pour le moule de  $(210 \times 210 \times 2)$  mm<sup>3</sup> et 66g pour celui de  $(210 \times 210 \times 3)$  mm<sup>3</sup>. Une fois que la température fixée atteinte, on met le moule dans la presse.



*Figure III.4 : L'opération de thermocompression par la presse hydraulique.*

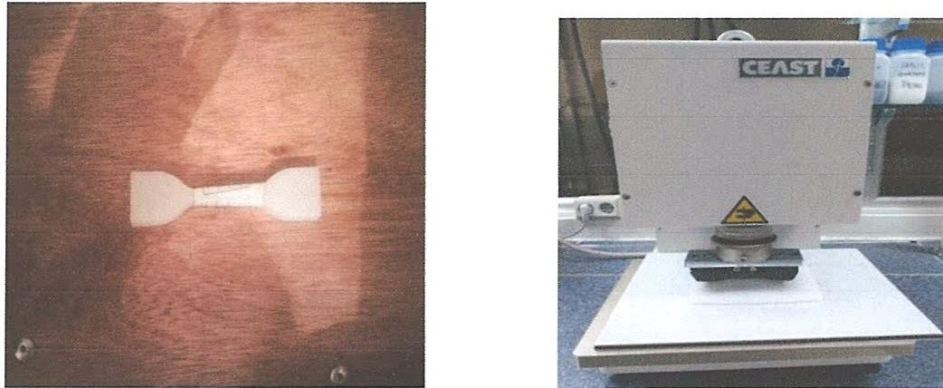
### III.4.3 Préparation des éprouvettes

La préparation des éprouvettes se fait selon des critères et des normes (dimension, forme,...) à l'aide des appareils (Poinçonneuse et Entailleuse « NOTCH Vis »).

#### **Poinçonneuse :**

La figure III.5 représente un appareil qui est une presse pneumatique à découper de marque CEAST type 6053. Le principe est de couper les plaques de (150x150x2mm) pour donner des éprouvettes de dimensions (115x25x 2mm) selon la norme ASTM D638-72. Le but est de réaliser le test de traction, ou bien des plaques de (150x150x3mm) pour donner des éprouvettes de dimensions (127x12.7 x3mm) comme décrit la norme ASTM D-256 à fin de faire le test IZOD ou des éprouvettes de dimensions (10 x10x (3 à 6.5mm)) selon la norme ASTM D1525 pour la mesure de la température de ramollissement Vicat.

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



*Figure III.5 : Appareillage d'une poinçonneuse de marque CEAST type 6053 « Presse pneumatique à découper ».*

#### **Entailleuse (Notch Vis) :**

L'appareil représenté dans la figure III.8 est de marque CEAST type 6951, son principe est de faire une entaille de 2.5 mm de forme « V » dans une éprouvette de dimension (127 x12.7 x3mm) après les avoir préparées comme décrit la norme ASTM D 256 pour faire le test IZOD.

On place l'éprouvette sous l'étau et on la centre avec la lame puis on règle le zéro du micromètre ,on fermant la portière et en appuyant sur le bouton START pour faire avancer l'échantillon vers la lame tout en tournant le bras du micromètre Cinq tours jusqu'à l'apparition d'une entaille de 2,5 mm et d'un angle de 45°.



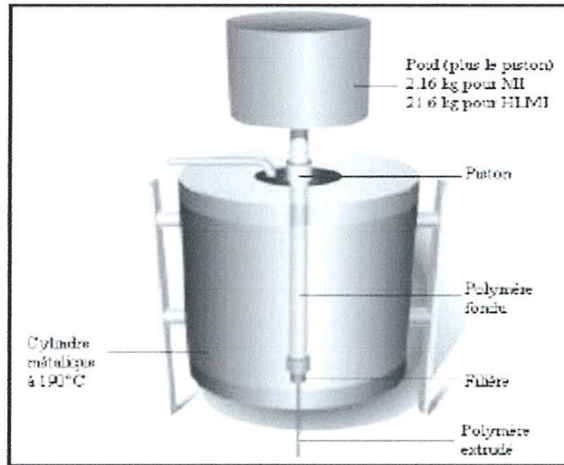
*Figure III.6 : Entailleuse pour entailler les échantillons de la résilience IZOD*

### III.5. Techniques de caractérisation physiques :

#### III.5.1. Analyses thermiques

##### III.5.1.1. Indice de fluidité (Melt Flow Index: MFI)

Le Melt Flow Index (MFI) est un test de contrôle qualité qui mesure l'écoulement d'une résine à travers une filière. C'est le taux de polymère fondu, en gramme qui est extrudé par la filière capillaire en 10 minutes, poussé par une charge spécifique (figure III.7)



*Figure III.7 : Appareillage de mesure du Melt Flow Index*

Le MFI (MI) est une indication de la viscosité du polymère, et donc de sa masse molaire moyenne. Une résine de faible viscosité s'écoulera facilement et aura un fort MI. Cet indice permet de classer les résines en fonction de leurs applications : pour un type de polymère donné : les résines de MI élevé seront utilisées pour l'extrusion et celles de MI faible pour l'injection [18].

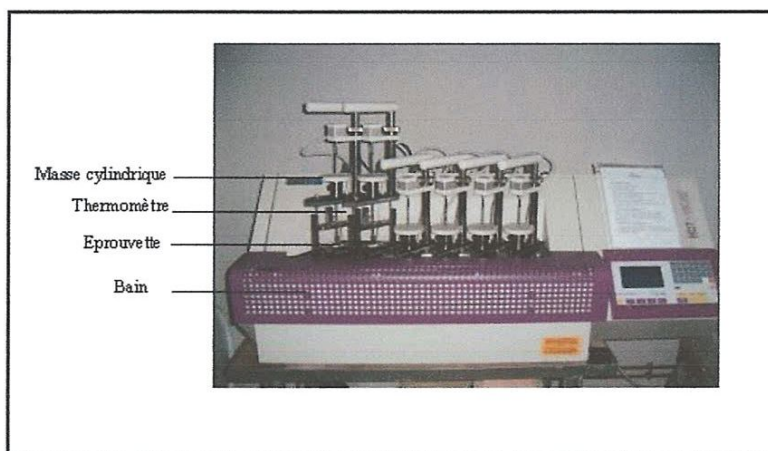
Cette méthode d'analyse est réalisée conformément à la norme ASTM D-1239 :

Porter l'appareil plastomère à une température de 190 °C pendant au moins 15 minutes, puis nettoyer le cylindre avec du coton et installer la filière. Verser environ 4 gr du produit à analyser dans le cylindre et introduire le piston avec une légère pression. Préchauffer le produit à analyser sans poids pendant 3 min puis avec poids pendant 3 min et ensuite couper la partie extrudée qui contient des bulles d'air, laisser le produit s'écouler pendant 10 min et couper d'un seul coup la partie extrudée. Finalement peser cette masse qui correspond au MFI de ce produit en gr/10min.

### III.5.1.2. Point de ramollissement Vicat

Cette méthode d'analyse est suivie conformément à la méthode ASTM D-648 qui indique la température effective à laquelle commence le ramollissement du produit, c'est-à-dire au-delà de laquelle la pénétration augmente rapidement.

Le point de ramollissement Vicat correspond à la température à laquelle une aiguille plate ayant une section de  $1 \text{ mm}^2$  pénètre de 1 mm dans une plaque d'échantillon d'une épaisseur 3.15 mm avec une charge de 1 kg et une vitesse uniforme de montée de la température.

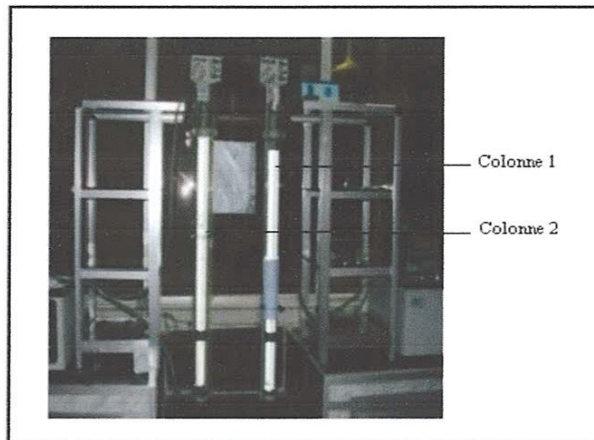


*Figure III.8 : Appareillage de mesure de la température de ramollissement Vicat.*

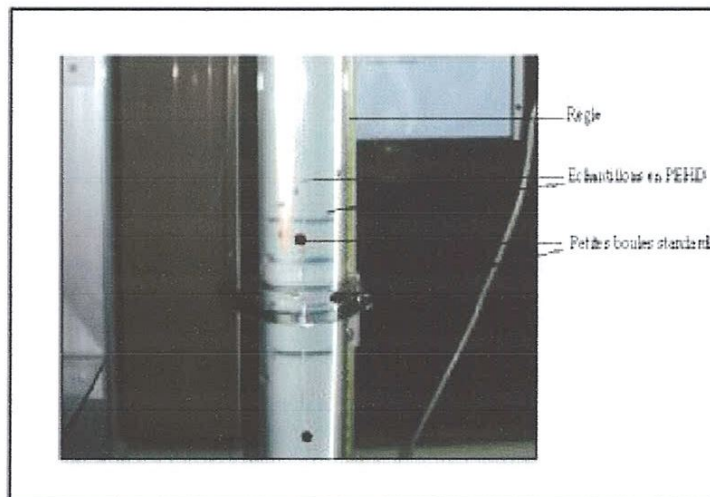
## III.5.2. Analyses physiques

### III.5.2.1. Densité

La densité est mesurée par la technique de la colonne à gradient de densité. Cette colonne est constituée d'un mélange de deux liquides miscibles : eau et éthanol, de composition variable de haut en bas de la colonne, formant ainsi un gradient de densité comprenant les densités extrêmes de la série de matériaux à étudier. L'introduction des billes de densité certifiée avec une précision de  $10^{-4}$  permet d'étalonner la colonne. Les valeurs de la densité sont des moyennes sur trois essais [19].



**Figure III.9 :** Appareillage des deux colonnes à gradient de densité.



**Figure III.10 :** Une partie d'une colonne à gradient de densité.

**Protocole expérimental :** Cette méthode d'analyse est effectuée en accord avec la méthode ASTM D-1505. Prendre environ 7 g de PEHD et faire une petite plaque circulaire de 3 mm d'épaisseur et de 3 cm de diamètre à l'aide de la presse. Couper un petit morceau et l'imbiber dans l'isopropanol puis le plonger dans la colonne de densité. Après 15 min lire la hauteur puis calculer la densité selon la formule suivante :

$$\text{Densité} = (Y / Z) \times (B - A) + A$$

Avec : **Y** : Distance entre le spécimen et le flotteur de densité basse.

**Z** : Distance entre les deux flotteurs (petites boules).

**A** : Densité du 1<sup>er</sup> flotteur

**B** : Densité du 2<sup>ème</sup> flotteur

### III.5.2.2. Absorption de l'eau

La méthode repose sur la mesure des pores accessibles à l'eau, on détermine un taux d'absorption, qui est défini comme le rapport de l'augmentation de la masse de l'échantillon après imbibition par l'eau, à la masse sèche de l'échantillon [20].

Il est défini par la relation suivante :

$$\text{Le taux d'absorption d'eau (\%)} = (M_a - M_o) / M_o * 100$$

$M_o$  : Masse de l'échantillon sec.

$M_a$  : Masse de l'échantillon après absorption.

Les échantillons sont séchés dans un four sous vide à 50°C pendant 24 h, puis sont refroidis dans un dessiccateur et pesés immédiatement. Les échantillons sont ensuite immergés dans un bécher rempli d'eau distillée à température ambiante. Des prélèvements périodiques chaque 24 heures, sont effectués l'eau à la surface de l'échantillon est absorbée avec un papier-absorbant et l'échantillon est pesé de nouveau.

### III.5.3. Analyses mécaniques

#### III.5.3.1. Dureté SHOR D

C'est une propriété complexe à mesurer qui exprime la résistance à la déformation. Elle est normalement déterminée selon des méthodes légèrement modifiées initialement employées dans les essais des métaux, les normes applicables étant les normes ASTM D 785-51 et ASTM D-2240.

Le principe de ces essais est la mesure de l'entaille provoquée par l'application d'une bille en acier ou d'un cône en diamant sous une charge standard. Des dispositifs de pénétration de tailles différentes sont employés pour les différentes gammes de dureté. [21].

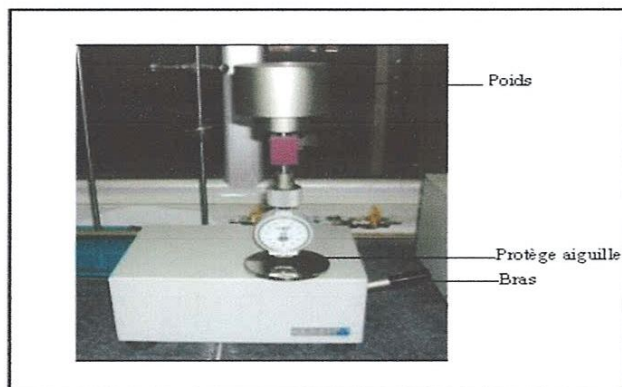


Figure III.11 : Appareillage de mesure de la dureté SHOR D.

**Protocole expérimental :** Selon la norme ASTM D-2240 les échantillons en plaque de 6 mm d'épaisseur sont préparés à l'aide de la presse, puis placés sous l'aiguille. En agissant sur le bras du levier jusqu'à pénétration de l'aiguille on peut lire la valeur indiquée par celle-ci. Trois essais sont réalisés en différents points, puis la moyenne est calculée.

### III.5.3.2. Comportement au choc

Le choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse (plusieurs mètres par seconde) et à énergie élevée, engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de juger, dans des conditions expérimentales données, de la fragilité d'un ensemble matériau-éprouvette, la fragilité étant d'avantage synonyme de faible allongement que de faible énergie de rupture. Le résultat dépend du processus de relaxation moléculaire associé au temps de rupture et à la température, ainsi que de la géométrie (entailles) et de l'hétérogénéité (défauts) qui engendrent des concentrations de contraintes.

#### III.5.3.2.1. Méthodes pendulaires

La résistance au choc caractérise l'énergie absorbée au cours de la rupture d'un barreau lisse ou entaillé, sous l'action d'un percuteur doué d'une énergie cinétique suffisante. On utilise une masse à mouvement pendulaire ; l'angle de remontée du pendule après le choc permet de calculer l'énergie de rupture. Chaque appareil est généralement équipé de plusieurs pendules (marteaux) interchangeables, correspondant à divers niveaux d'énergie. Une gamme de 0.5 à 50 J s'applique à l'ensemble des plastiques.

#### III.5.3.2.2. Méthode par chute de masses

Le principe consiste à laisser tomber une masse d'une hauteur donnée perpendiculairement à un film, une plaque ou un objet et à observer, pour l'énergie cinétique appliquée, le type de défaillance obtenu : craquelure, rupture, pénétration, éclatement, indentation.

L'énergie peut être modulée soit à hauteur de chute variable et masse constante, soit à masse variable et hauteur de chute constante.

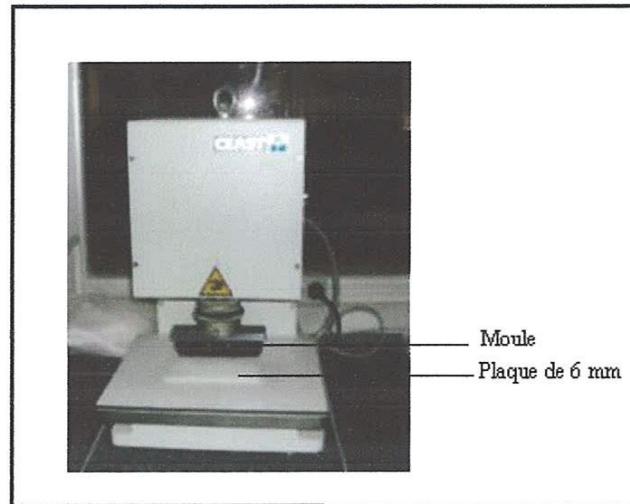
L'état de contrainte multiaxiale résultant est relativement complexe ; c'est pourquoi on détermine l'énergie provoquant la défaillance de 50 % des éprouvettes testées.

Cet essai nécessite donc une grande qualité d'éprouvettes pour obtenir des résultats statistiques cohérents qui intègre l'influence des multiples paramètres liés au matériau, à la préparation des éprouvettes, à la géométrie, à la température, à la vitesse, etc.

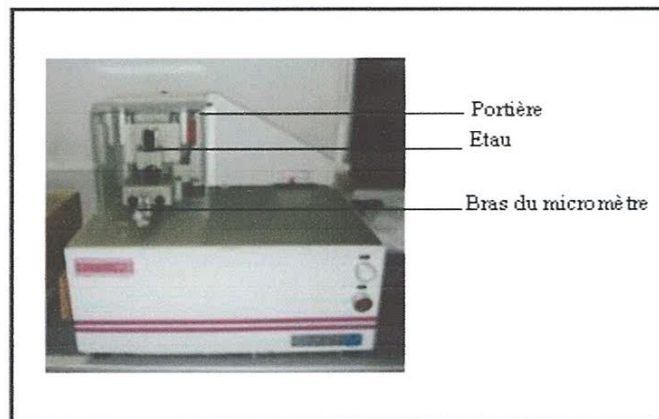


**Protocole expérimental pour le calcul de la résilience Izod : (Norme ASTM D-256)**

A partir d'une plaque de 6 mm d'épaisseur on confectionne des échantillons de dimensions:  $L = 100$  mm et  $l = 12,7$  mm sur lesquels une entaille centrale (en V) de 2,5 mm de profondeur est réalisée.



*Figure III.12 : Appareillage d'une découpeuse.*



**Figure III.13 :** Appareil pour faire des entailles pour IZOD et Charpy.

**III.6. Résultats et discussions****III.6.1. Etude du mélange PEHD-amidon**

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à l'étude de mélange PEHD-PP. afin d'aboutir à la proportion optimum en PP qui nous permettrait de procéder par la suite à la

fabrication d'un matériau nano composite ayant pour matrice, le mélange PEHD-PP et comme charge la montmorillonite.

La technique adoptée pour faire le mélange PEHD à différent pourcentage de PP est celle à l'état fondu, selon les proportions indiquées dans le tableau suivant :

**Tableau III.3 : Présentation des mélanges PEHD-Amidon.**

Mélange	1	2	3
Pourcentage en poids	5%	10%	15%

### III.6.1.1. Protocole expérimental

Dans un malaxeur l'opération de mélangeage s'est effectuée à 190°C selon les étapes suivantes :

- Quand la température des 2 cylindres atteint 190 °C, le mélange PEHD + PP sous forme de granulés est versé entre les deux cylindres, après un temps de 10 à 12 min il fond et devient comme une plaque de pâte.
- Le mélange est ramené de temps à autre entre l'interfère, et au moyen d'un cutter on procède à l'extraction de la feuille collée sur le cylindre, s'ensuit le refroidissement de cette feuille à l'air libre.
- Des plaques de 2, 3 et 6 mm d'épaisseur ont été préparées pour chaque mélange afin de confectionner à l'aide de la presse (cf. Tableau V. 2) des échantillons qui vont servir à la caractérisation de notre matériau.

**Tableau III.4 : Conditions opératoires de la presse pour les mélanges PEHD-Amidon**

Phase	Temps (min)	Température (°C)	Pression (bar)
1	1	177	10
2	3	177	50
3	7	80	100
4	5	40	50
5	2	30	1

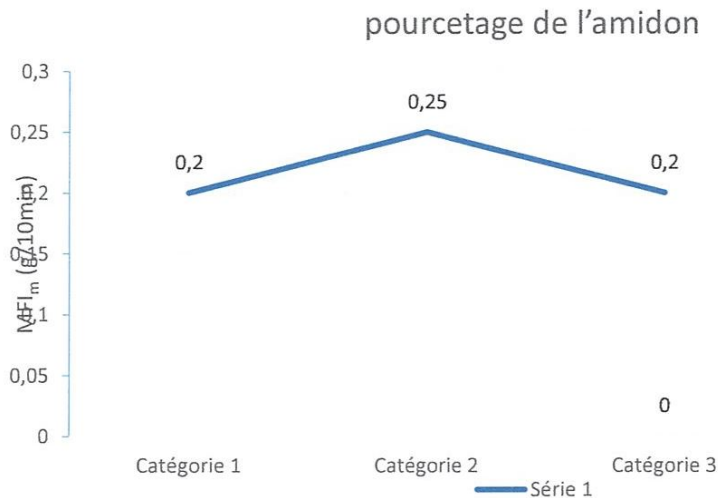
### III.6.1.2. Propriétés thermiques

#### III.6.1.2.1. Indice de fluidité (Melt Flow Index : MFI)

Les résultats de MFI pour les différents mélanges sont présentés sur le tableau suivant :

**Tableau III.5 : Résultats du MFI pour les mélanges PEHD- amidon**

	5 %	10 %	15 %
MFI <sub>m</sub> (g/10min)	0.2	0.25	0.2

**Figure III.14 : Variation du MFI en fonction des pourcentages de l'amidon.**

D'après les résultats obtenus, nous constatons une augmentation du MFI en fonction de l'augmentation de pourcentage de l'amidon, indiquant une élévation de la possibilité de traitement étant donné que le MFI est une indication de la viscosité des polymères. Mais d'une façon générale ces valeurs de MFI sont faibles. On remarque que MFI du mélange PEHD/Amidon moins de MFI du PEHD

### III.6.1.2.2. Point de ramollissement Vicat

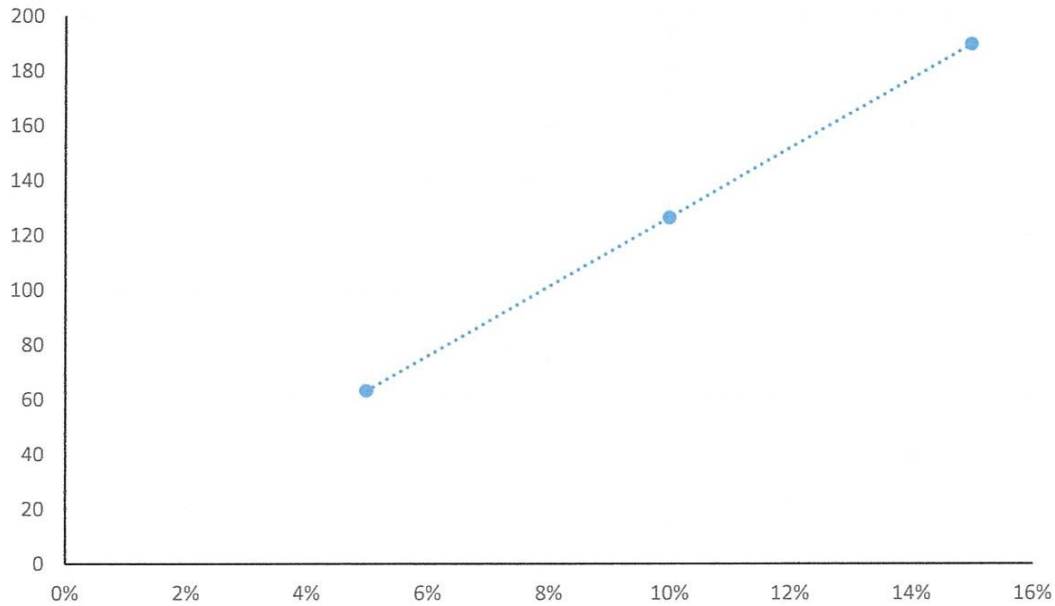
Les résultats sur le Point de ramollissement Vicat sont présentés sur le tableau suivant :

**Tableau III.6 : Résultats du point Vicat pour les mélanges PEHD-amidon**

	5%	10%	15%
T <sub>m</sub> (°C)	63.2	126.4	189.6

Les valeurs obtenues sont illustrées sur la figure. Selon ces résultats la température Vicat diminue pour un pourcentage de 5 %, puis une augmentation progressive est observée pour les pourcentages de 10 à 15 %.

On remarque que la première valeur du mélange PEHD/amidon moins que  $T_m$  de PEHD et les autres valeurs sont plus que  $T_m$  de PEHD.



**Figure III.15 :** Variation de la température Vicat en fonction des pourcentages de l'amidon.

### III.6.1.3. Propriétés physiques :

Les résultats de la densité pour les différents mélanges sont les suivant :

**Tableau III.7 :** Résultats de la densité pour les mélanges PEHD-Amidon

	5%	10%	15%
Densité	0.9685	> 1	> 1

On remarque que les différentes valeurs de densité du mélange PEHD/Amidon sont plus que la valeur du PEHD pur.

### III.6. 1. 4. Propriétés mécaniques

#### III.6.1.4.1. Dureté SHOR D

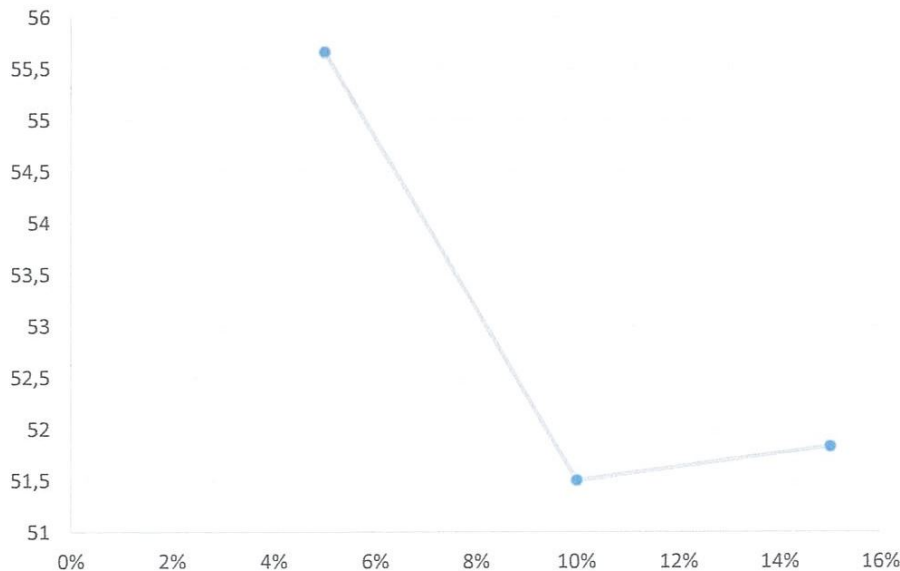
Les résultats de la dureté SHOR D pour les différents mélanges sont les suivant :

*Tableau III.8 : Résultats de la dureté SHOR D pour les mélanges PEHD-Amidon.*

	5%	10%	15%
Dureté <sub>1</sub>	50	51	52.5
Dureté <sub>2</sub>	49	50.5	54
Dureté <sub>3</sub>	68	53	49
Dureté <sub>m</sub>	55.66	51.5	51.83

Les valeurs obtenues sont montrées sur la figure. On observe une forte démunissions de la dureté en fonction de l'augmentation du pourcentage en poids de l'amidon, indiquant que plus le pourcentage en l'amidon augmente plus la résistance à la déformation démunie.

On remarque que toutes les valeurs du mélange PEHD/Amidon sont inférieures à celles obtenues pour le PEHD pur.



*Figure III.16 : Variation de la dureté SHOR D en fonction des pourcentages de l'amidon.*

#### III.6.1.4.2. Résistance au choc IZOD :

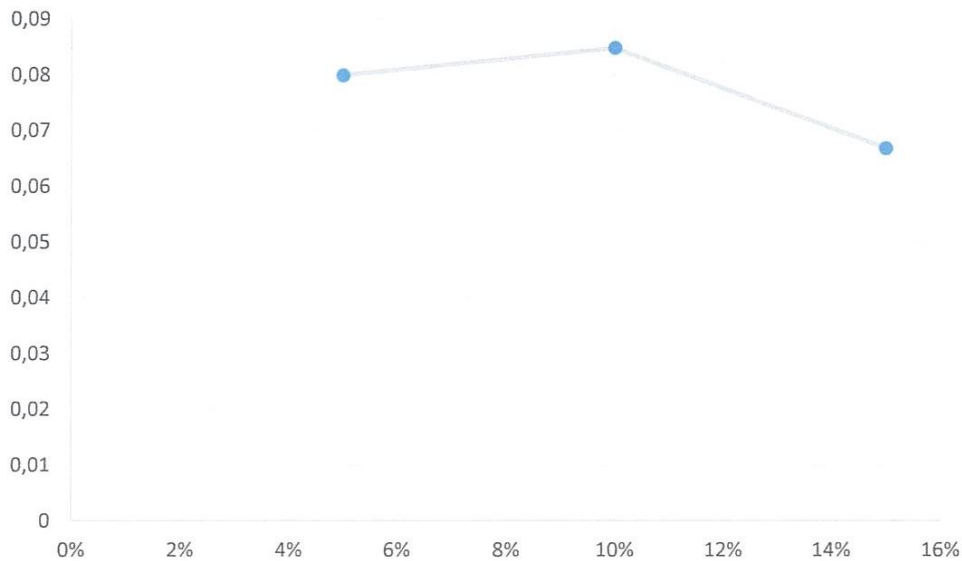
Les résultats de la résistance au choc IZOD sont résumés sur les tableaux suivants :

**Tableau III.9** : Résultats de la résilience IZOD pour les mélanges PEHD-1 'amidon

	5%	10%	15%
R <sub>1</sub> (J/m)	0.288	0.222	0.172
R <sub>2</sub> (J/m)	0.227	0.295	0.256
R <sub>3</sub> (J/m)	0.251	0.290	0.208
R <sub>m</sub> (J/m)	0.0799	0.0848	0.0668

Les résultats obtenus sont illustrés à la figure III.20. D'après cette figure, la résistance au choc diminue en fonction de l'augmentation du pourcentage en l'amidon.

On remarque que tous les valeurs du mélanges PEHD/l'amidon sont moins que la valeur du PEHD pur.

**Figure III.17** : Evaluation de la résilience IZOD pour les nano composites PEHD- Amidon

## CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire est le fruit d'un stage pratique que nous avons effectué à l'unité CP2K Skikda. Ce travail nous a permis, en premier lieu, d'acquérir de nouvelles connaissances théoriques sur les polymères et les différents procédés industriels de transformation de la matière première organique et de fabrication des nouveaux produits fonctionnelles. En second lieu, il nous a permis d'approfondir nos connaissances pratiques quant aux méthodes et techniques d'analyse de matériaux polymères.

En effet, au cours de notre période de stage, nous avons suivi toutes les étapes du procédé de fabrication du polyéthylène à haute densité (PEHD) de la matière première jusqu'au produit fini sous deux formes poudre et granulat. La deuxième partie de notre projet consiste à la caractérisation des échantillons du PEHD et PEHD/amidon obtenus au cours de notre stage.

Les analyses physico-chimiques (la densité, M.I, dureté shore..) ont été réalisées au Laboratoire de l'unité CP2K. L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur deux formes de PEHD (poudre et granulat) prouvent la bonne qualité et conformité du polyéthylène à haute densité (PEHD) et que ce produit est dans les normes de fabrication.

En fin notre travail peut être complété par une étude des propriétés chimiques et thermiques afin de mieux comprendre son comportement au cours de son utilisation et faire une comparaison entre PEHD et PEHD/Amidon.

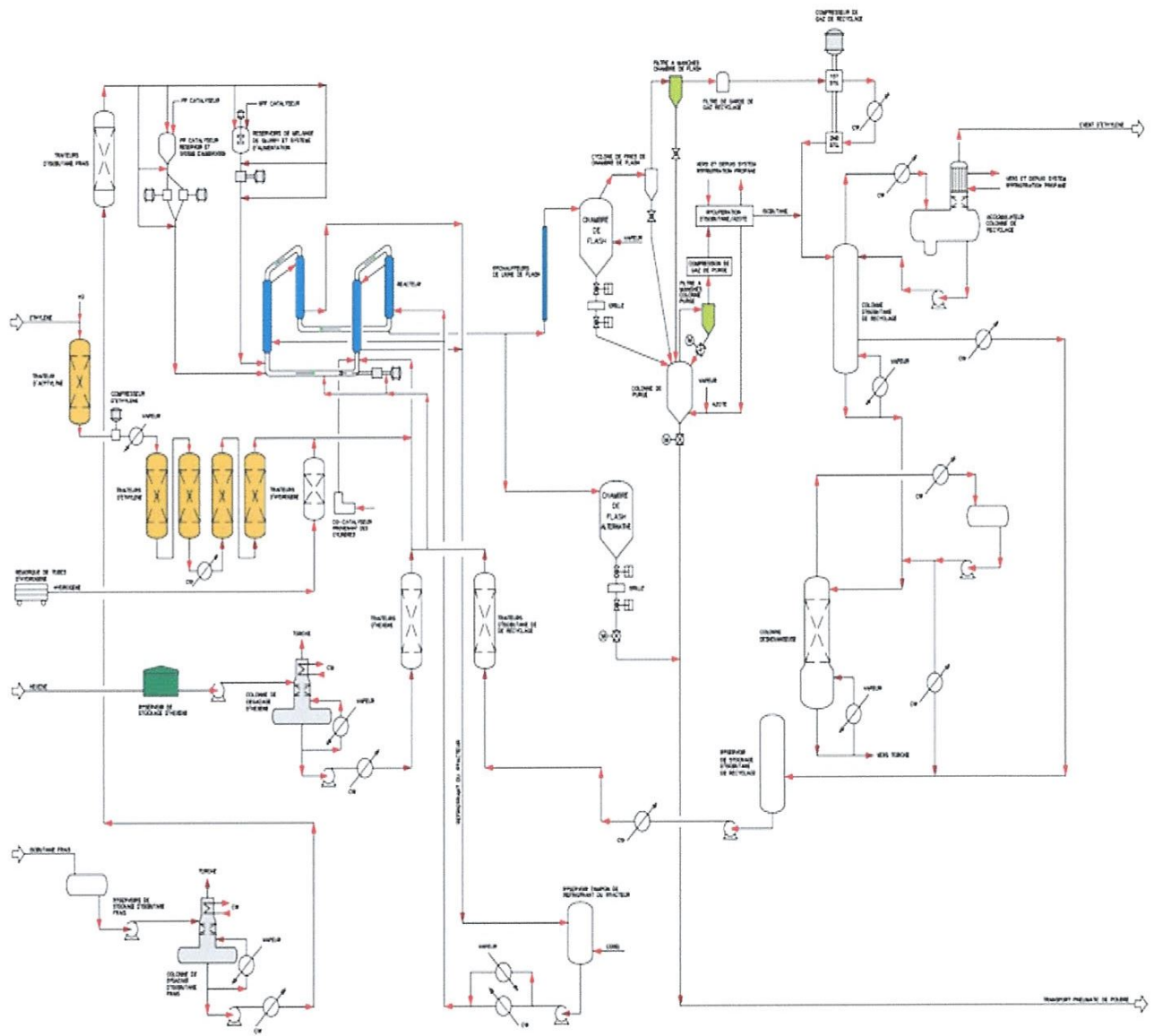
## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P.WEISS, « La Chimie des polymères », Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009-2010.
- [2] MICHEL FONTANILLE., YVES GNANOU., Chimie et Physico-chimie Des Polymères, paris. 2002.
- [3] MICHEL FONTANILLE., YVES GNANOU., Chimie et Physico-chimie Des Polymères (cours), 2e et 3e cycles. Dunod, Paris, 4-8, 2005.
- [4] Yves Gnanou, Michel Fontanille, Organic and physical chemistry of polymers, New Jersey-USA, 2008.
- [5] « Le polyéthylène », <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polyéthylène> consulté le : 15/05/2019.
- [6] « Connaissance de polyéthylène », Documentation technique de la société ELF ATCHEM, octobre 1995.
- [7] « Le polyéthylène », <http://pslc.ws/french/pe.htm> 15/05/2019.
- [8] Le polyéthylène, <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polyéthylènehaute densité>, consulté le 20/05/2019.
- [9] Hamza Djamel Eddine, Synthèse et caractérisation de NANOBLEND Polyéthylène haute densité Polystyrène et monmorillonite (PEhdPS/MMT) et Polyéthylène basse densité Polystyrène et monmorillonite (PEbd-PS/MMT), Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine-Algérie, 2009
- [10] Zéro déchet : le casse-tête !, <https://www.lesechos.fr/idees-debats/cercle/cercle-169563-zero-dechet-le-casse-tete-2084137.php> consulté le : 28/05/2019.
- [11] L'amidon. Frédéric Elie, février 2008.
- [12] [http://julientap.free.fr/travail\\_fichiers/les\\_amidons.pdf](http://julientap.free.fr/travail_fichiers/les_amidons.pdf).
- [13] Sadoun S, Contribution à l'étude expérimentale d'un polyéthylène à haute densité –effet de la température et de la vitesse de déformation, mémoire de magister Université BADJI Mokhtar Annaba-Algérie, 2007.
- [14] Thierry S, Catalyse de polymérisation, Lyon-France, 1996
- [15] Fiches techniques de l'unité CP2K, SONATRACH CP2K Skikda, 2005.
- [16] Manuel Opérateur CP2K.
- [17] Description générale du procédé, SONATRACH CP2K Skikda, 2005.
- [18] Julien CAZENAVE, Le compromis rigidité/ durabilité du Polyéthylène Haute Densité en relation avec la structure de chaîne, la microstructure et la topologie moléculaire

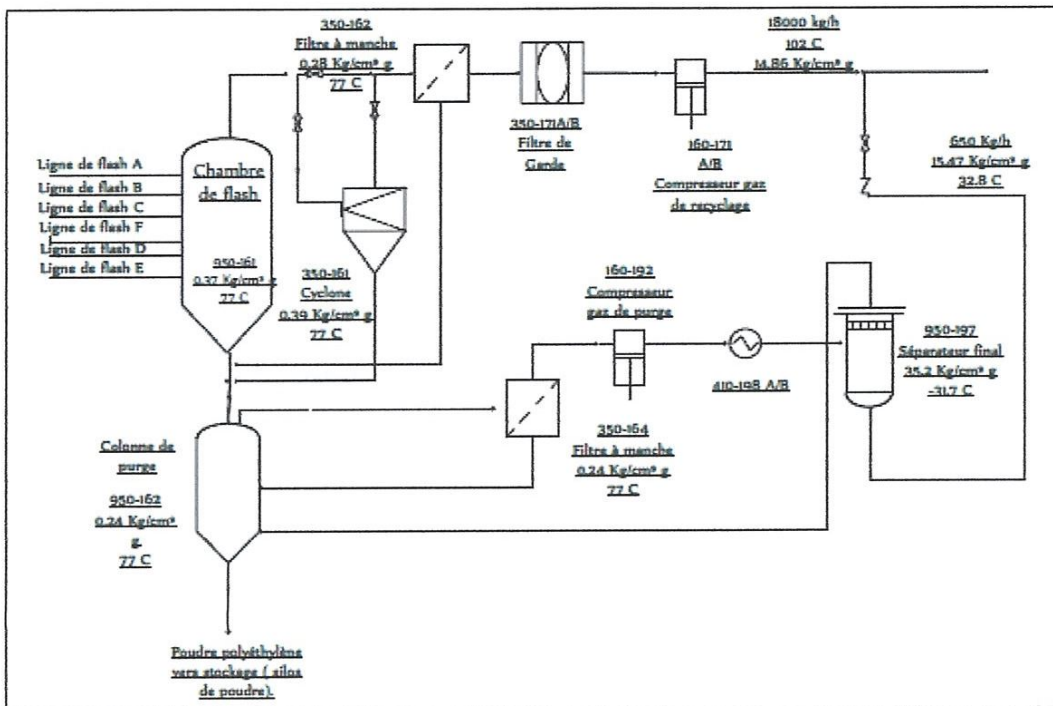


Issues de la cristallisation, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 42-48, 2005.

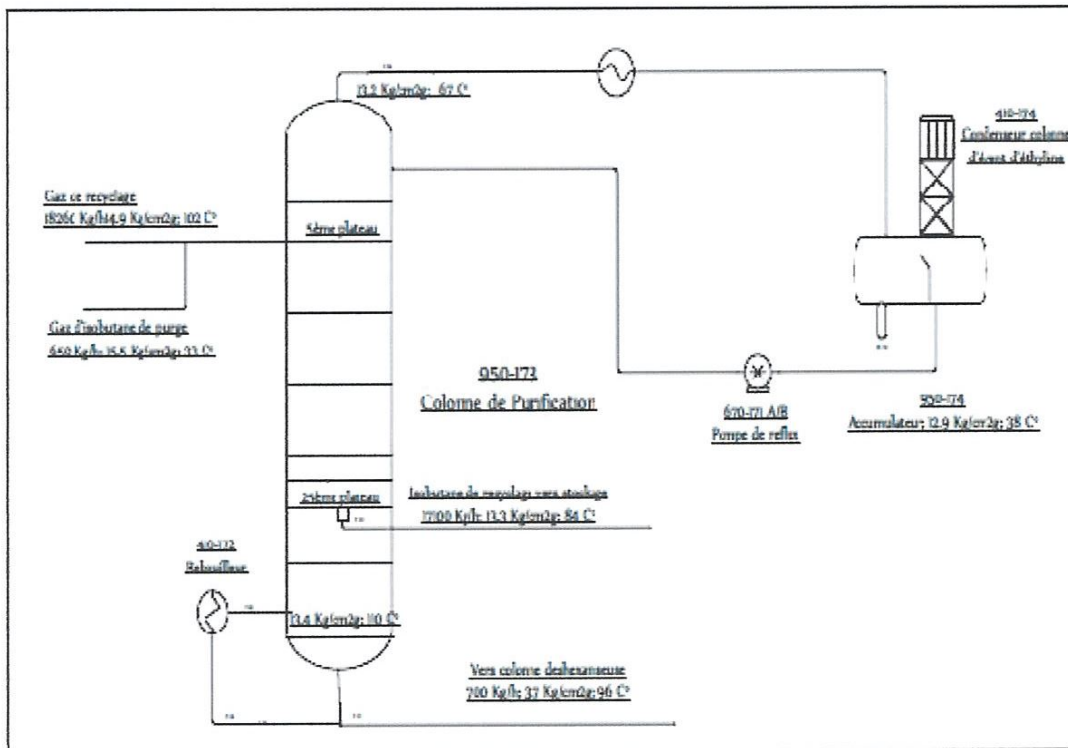
- [19] ASTM-D-1505. Standard Test Method for Density of plastics by the density-gradient column method 2001.
- [20] H.Bahaj, R.Benaddi, M.Bakass, C.Bayane & J.P. Bellat, « Comportement du Gonflement d'un Polymère Superabsorbant vis-à-vis de l'Eau dans un Sol Sableux », JEEP Proceedings, (2009).
- [21] Beddiar Mohammed Ismail, Heraiz Hocine, « Élaboration et caractérisation des biocomposites à matrice polyéthylène (PE) renforcées par des fibres végétales », Mémoire fin d'étude en Génie des matériaux, Université Mohamed Boudiaf - M'sila, (2018).



**Annexe A : Description du procédé de production du PEHD**



**Annexe B : Purification et récupération des gaz de purge et de recyclage**



**Annexe C : Colonne de purification de l'isobutane**

## RESUME

Ce travail consiste à suivre le procédé de fabrication du polyéthylène à haute densité (PEHD) à l'usine CP2K Skikda et à effectuer des analyses de contrôle de qualité sur le polyéthylène à haute densité et un mélange PEHD-Amidon. L'analyse qualitative effectuée sur les produits obtenus par le procédé PHILIPS en utilisant les différentes techniques et méthodes d'analyses physico-chimiques (Indice de Fluidité (MI), dureté shore, point de fusion et la densité). Les résultats obtenus confirment l'identité du produit fabriqué est le polyéthylène à haute densité PEHD et la bonne qualité du produit fini selon les normes internationales exigées. L'ajout de l'amidon avec des pourcentages contrôlés améliore les propriétés essentielles du mélange PEHD/Amidon.

**Mots clés :** Polymère, Polyéthylène haute densité, Analyses physico-chimiques.

## ABSTRACT

This work consists of following the manufacture process of polyethylene high-density (PEHD) at CP2K Skikda plant and performing a quality control analyzes on the PEHD and on PEHD/starch. The PHILLIPS process offers the possibility of manufacturing a product having optimal characteristics under very precise operating conditions. The qualitative analysis carried out on the products obtained by this process, using physico-chemical analysis methods (Flow Index, Shore Hardness, melting point and density), confirms the identity of the product manufactured as high-density polyethylene and the good quality of the final product according to the required international standards. The controlled addition of starch improves the properties of PEHD/starch as compared to the pure PEHD.

**Key words:** Polymer, Polyethylene High density, Physico-chemical analyses.