

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 – Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Des Procédés

890



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du **diplôme de MASTER Académique**

Domaine: Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Spécialité: Génie Chimique

Par: BESSIOUD Marwa et BENSEDIRA Hadjer

Thème

**Élaboration et caractérisation des nanocomposites
Polyéthylène Haute Densité / Palygorskite (PEHD/PGS)**

Mme. Aida BENHAMIDA,

Professeur

Univ. Guelma

Encadreur

Année Universitaire: 2017/2018

Remerciements

17/3773

Tout d'abord, nous remercions le Dieu, notre créateur de nos avoir donné les forces, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail modeste.

Nous adressons le grand remerciement à notre encadreur, Prof. A. BENHAMIDA, qui a proposé le thème de ce mémoire, pour ses supervisions, ses appuis, ses compréhensions et surtout pour sa patience lors de la direction de notre travail.

Nous tenons à remercier aussi le président du jury et tous les membres de jury pour avoir accepter de donner de leur temps pour évaluer notre travail.

Nous ne manquerons pas de remercier tout le personnel de l'unité CP2K –ex POLYMED, du complexe pétrochimique de Skikda, pour nous avoir accueilliés au sein de leur laboratoire, pour leur aide et leur générosité.

Nous remercions aussi toutes les personnes qui ont contribué de prés ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos familles qui nous ont toujours soutenus et à tous ceux qui participent à la réalisation de ce mémoire.

En fin, nous tenons à remercier tous nos enseignants de département de Génie des Procédés qui ont contribués de prés ou de loin à notre formation.

Dédicaces

J'ai l'honneur et le plaisir de dédier ce travail :

À Mes chers parents pour leur soutien et leur encouragement

À Ma grand-mère "HALIMA"

À chaque instant de ma vie scolaire et universitaire

À mes frères "SALIM, LOUAY et SEIF EDDINE "

À tous les collègues surtout les étudiants de Master 2

Filles et Garçons

*À tous les proches à ~~mon~~ ^{mes} sœurs " RAZIKA, NADIA,
SALWA "*

*À toutes les personnes que j'aime beaucoup " ABIR,
ZAHRA, MERYEM, RIMA, LEILA, CHAIMA "*

Bensdira Hadjer

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À ma chère mère,

À la mémoire de mon père,

Et plus particulièrement, ma sœur "SABRINA" et mes frères "HOCIN et ZOUBIR"

À tous les proches à mon cœur "MERJEM,

ZAHRA, BESMA, RIMA, HALIMA et KARIMA "

À toutes les personnes que j'aime beaucoup "YOUSRA, ADEM, RAJIMA et ma tante SOUHILA"

À tous mes chers amis et mes collègues surtout les étudiants de Master 2,

Et à tous ce qui m'ont enseigné tout au long de ma vie scolaire.

Bessioud Marwa

SOMMAIRE

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS	IV
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX	VII
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I :

GÉNÉRALITES SUR LES POLYMÈRES ET LE POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ

I. Matériaux polymères.....	3
I.1. Définition	3
I.2. Synthèse des polymères	3
I.2.1. Réaction de polycondensation (polymérisation par étape)	3
I.2.2. Réaction de polyaddition (polymérisation en chaîne).....	4
I. 3. Utilisation des polymères.....	5
I. 4. Le polyéthylène	5
I.4.1. Différents types de polyéthylène.....	6
I.4.2. Caractéristiques générales des polyéthylènes	6
I. 4.3. Synthèse de polyéthylène haute densité.....	7
I. 4.3.1 Description du Procédé Phillips	7

CHAPITRE II :

LES ARGILES

I.1. Définition des argiles	10
I.2. Structure et cristalochimie des argiles	10
I.3. Critères de classification des minéraux argileux.....	11
I.4. Les types d'argiles.....	11
I.4.1. Le groupe des kaolinites.....	12
I.4.2. Les illites	12
I.4.3. Les smectites	13

I.4.4. Le groupe des chlorites	13
I.4.5. Les vermiculites	14
I.4.6. Les argiles fibreuses	14
II. La palygorskite	16
II.1. Définition	16
II.2. Structure de la famille de Palygorskite	17
II.3. Propriétés de palygorskyte	18
II.3.1. Les molécules d'eau	18
II.3.2. Propriétés microscopiques	18
II.3.3. Capacité d'échange cationique	18
II.3.4. Pouvoir agglomérant	18
II.3.5. Pouvoir absorbant et adsorbant	18

CHAPITRE III :

LES NANOCOMPOSITES POLYMERE/ARGILE	20
III. Matériaux nanocomposites	20
III.1. Définition	20
III.2. Classification des nanocomposites	20
III.3. Les différents types de composites argile/polymère	21
III.4. Le renfort	21
III.5. La matrice	22
III.6. Intérêt des nanocomposites	22
III.7. Propriétés des nanocomposites	23
a. Propriétés mécaniques	23
b. Propriétés thermiques (tenue au feu)	23
c. Propriétés barrières	23
III.8. Utilisation des nanocomposites	24

CHAPITRE IV :

PROTOCOLE EXPERIMENTAL	25
I. Matériaux utilisés	25
I.1. Le polyéthylène haute densité (PEHD)	25

I.2. La palygorskite.....	25
II. Purification de l'argile	25
III. Mode de préparation des nanocomposites.....	26
III.1. Mélange par malaxage.....	26
III.2. Préparation des plaques par moulage par compression.....	27
IV. Techniques de caractérisation	27
IV.1 Analyses thermiques	27
IV.1.1. Indice de fluidité (Melt Flow Index: MFI).....	27
III.1.2. Point de ramollissement Vicat.....	28
IV.2. Analyses physiques	29
IV.2.1. Mesure de la densité.....	29
IV.3. Analyses mécaniques	30
IV.3.1. Dureté SHORE D.....	30
IV.3.2. Résistance au choc	31
IV.3.3. Test de traction uniaxiale	32

CHAPITRE V :

CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES PEHD/PGS

PREPARES PAR VOIE FONDU.....	33
I. Caractérisation des propriétés thermiques des nanocomposites PEHD/PGS	33
I.1. Indice de fluidité (Melt Flow Index: MFI).....	33
I.2. Point de ramollissement Vicat	35
II. Étude des propriétés mécaniques des nanocomposites PEHD/PGS.....	36
II.1. Dureté SHORE D.....	36
II.2. Résistance au choc Izod.....	37
II.3. Traction uni axiale :(Élongation à la limite d'élasticité)	39
III. Caractérisation des propriétés physiques des nanocomposites PEHD/PSG.....	42
III.1. Densité.....	42
CONCLUSION GENERALE.....	43

ANNEXE

Liste des abréviations :

ATG : L'analyse thermogravimétrique.

CP2k : Complexe pétrochimique de Skikda.

IRTF : L'infra-rouge à Transformée de Fourier

MET : La Microscopie Electronique à Transmission

MFI : Le Melt Flow Index

PE : Polyéthylène.

PEBD : Polyéthylènes basse densité.

PEbdł : Polyéthylène basse densité linéaire.

PEbdr : Polyéthylène basse densité ramifié.

PEmd : Polyéthylène moyenne densité.

PEHD : Polyéthylènes haute densité.

PF : Le procédé Phillips.

PGS : palygorskite.

MMA : Polyméthaméthyle acrylate.

POLYMED : - Société Méditerranéenne des Polymères, Spa.

PP : Polypropylène.

PS : Polystyrène.

PU : Polyuréthane.

PVC : Polychlorure de vinyle.

**LES LISTES DES FIGURES
ET DES TABLEAUX**

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Réaction de polycondensation.....	4
Figure I.2: Les trois étapes d'une polymérisation en chaîne (polyaddition).....	4
d'un monomère vinylique.....	4
Figure I.3: Schéma du procédé Phillips pour la production du PEHD.....	8
Figure II.1: Représentation schématisée de la structure de kaolinite.....	12
Figure II.2: Représentation schématisée de la structure de lillite.....	12
Figure II.3: Représentation schématisée de la structure d'une montmorillonite.....	13
Figure II.4: Représentation schématisée de la structure de chlorite.....	14
Figure II.5: Représentation schématisée de la structure de vermiculite.....	14
Figure II.6: Carte de situation de la zone de palygorskite.....	16
Figure II.7: Structure de l'attapulgite "modèle tri-octaédrique" projection des atomes sur le plan (001).....	17
Figure II.8: L'aspect fibreux ou en latte de l'attapulgite.....	17
Figure II.9: Image au microscope électronique de la palygorskite.....	18
Figure IV.1: Malaxeur à deux cylindres.....	26
Figure IV.3: Presse pour moulage à compression.....	27
Figure IV.4: Appareillage de mesure du melt flow index.....	28
Figure IV.5: Appareillage de mesure de la température de ramollissement Vicat.....	28
Figure IV.6: Appareillage des deux colonnes à gradient de densité.....	29
Figure IV.7: Une partie d'une colonne à gradient de densité.....	29
Figure IV.8: Appareillage de mesure de la dureté Shore D.....	30
Figure IV.9: Appareillage pour le calcul de la résilience Izod.....	31
Figure IV.10: Eprouvette avant le test.....	32

Figure IV.11: Eprouvette apres le test.	32
Figure IV.13: Machine de traction.....	32
Figure V.1: Variation de l'indice de fluidité en fonction des pourcentages de PGS..	34
Figure V.2: Variation de la température de ramollissement Vicaten fonction du pourcentage de PGS.	35
Figure V.3: Variation de la dureté SHORE D en fonction du pourcentage de PGS.	37
Figure V.4: Variation de la résistance au choc IZOD fonction de taux de PGS.....	38
Figure V.5: Courbes contrainte-déformation du PEHD et des nanocomposites PEHD/PGS.....	40
Figure V.6: Evolution de l'allongement à la rupture (%) et de la contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	41
Figure V.7: Variation de densité la en fonction des pourcentages de PGS.....	43

LISTE DES TABLEAUX

Le tableau III.I : Exemples de nanocharges utilisées comme renforts dans les polymères.....	22
Le tableau IV.I : Présentation des nanocomposites PEHD/PGS.	26
Tableau V.I : Indice de fluidité à chaud des mélanges PEHD/PGS.	33
Tableau V.II : Résultats du point Vicat pour les mélanges PEHD/PGS.	35
Tableau V.III : Résultats de la dureté SHORE D pour les mélanges PEHD/PGS.....	36
Tableau V. IV : Résultats de la résilience Izod pour les mélanges PEHD/PGS.	38
Tableau V.V : Paramètres mécaniques des nanocomposites PEHD/PGS.	40
Tableau V.VI : Résultats de la densité pour les mélanges PEHD/PGS.....	42

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, les matières plastiques sont devenues incontournables dans la vie de tous les jours. Ces matières sont venues remplacer les matériaux conventionnels tels que le verre, le bois, la céramique, etc. dans de nombreux domaines.

Depuis l'explosion de la production et de la consommation des matières plastiques dans les années 1930, plusieurs matériaux aux propriétés très variées sont mis en place pour répondre à des applications diverses. Il existe des matières dites de grande diffusion, des matières techniques...ect.

Parmi les polymères de grande diffusion ou dits aussi de commodité, les polyoléfines sont ceux qui restent les plus utilisés dans le monde en raison de leurs excellentes propriétés, la facilité de leur mise en œuvre, le faible coût de revient, etc. Parmi ces polyoléfines, on cite le Polypropylène (PP) et le Polyéthylène sous ses différentes formes (haute densité, basse densité).

Le Polyéthylène Haute Densité (PEHD) occupe une bonne part de la production et de la consommation globale des polymères. En effet, sa production annuelle mondiale a atteint 28 millions de tonnes en 2006. Avec une consommation de 4 kg par habitant, c'est le troisième matériau plastique le plus répandu au monde après le PVC et le PP [1], car il constitue une matière de base pour l'industrie de transformation des polymères et des plastiques. Il a pu remplacer un grand nombre de matériaux dans divers usages.

La demande en polyéthylène ne fait que croître à travers le monde et l'Algérie n'échappe pas à cette tendance. Ainsi, pour satisfaire le marché national, l'Algérie a acquis l'unité PEHD qui se trouve au niveau du CP2K dans le complexe pétrochimique de Skikda, afin de réduire ses importations en polyéthylène et essayer bien au contraire d'aller dans le sens de l'exporter si excédent il y a.

Afin de répondre à la course incessante vers l'accroissement des propriétés des matériaux tout en préservant des coûts faibles, différentes voies de recherche ont été explorées et notamment le renforcement de matériaux polymères par l'insertion d'objets de taille nanométrique comme les fibres de verres, carbonate de calcium, noir de carbone et plus récemment des charges nanométriques qui même à très faibles quantités peuvent améliorer nettement les

propriétés des polymères entre autre les propriétés mécaniques, thermiques, barrières et physiques. Ces nanocharges sont des argiles de différentes formes (fibreuse, feuilletée...etc). Depuis une dizaine d'années une équipe de recherche du laboratoire Toyota, Okada et Al [2] a montrés l'intérêt d'incorporer des nanocharges au polymère de type polyamide-6 pour améliorer leurs propriétés par rapport à la matrice vierge. Ces nanocharges sont des Montmorillonites modifiées, Phyllosilicates de la famille des Smectites. Cette avancée technologique constitue le point de départ du développement des matériaux polymères nanocomposites. Plus récemment, il y a nombreuses études consacrées à l'amélioration des propriétés des polymères en incorporant d'autres types d'argiles fibreuses et cylindriques telles que la palygorskite, la sépiolite et l'halloysite.

Lors de notre étude, nous nous sommes focalisés sur les nanocomposites PEHD/Argile et plus précisément sur l'incorporation d'une argile fibreuse Algérienne de Djbel El Ghoufi, à savoir la palygorskite (PGS) afin de tester son effet sur la matrice polymère et en vue de la valorisation.

Notre manuscrit comprend cinq principaux chapitres :

Le premier est dédié à synthèse bibliographique qui résume des généralités sur les polymères et le polyéthylène, ainsi qu'un petit rapport sur le procédé de synthèse de PEHD dans le complexe de CP2K de Skikda, objet de notre stage pratique.

Le deuxième chapitre est consacré aux argiles, leur définition, les différentes familles et structures. On s'est concentré particulièrement sur la palygorskite.

Quant au chapitre trois, il aborde la présentation des nanocomposites, leur classification et leur intérêt, leurs propriétés et en fin l'utilisation de ces matériaux.

Le chapitre quatre introduira les techniques expérimentales utilisées dans cette étude.

Enfin le chapitre cinq sera consacré aux résultats obtenus et leur discussion qui abordera la caractérisation des nanocomposites PEHD/PGS.

Le travail se terminera par une conclusion générale.

CHAPITRE I :
GÉNÉRALITES SUR LES
POLYMÈRES
ET LE POYÉTHYLÈNE HAUTE
DENSITÉ

Chapitre I :

GÉNÉRALITES SUR LES POLYMÈRES ET LE POYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ

L'importance des matières polymères est telle qu'il devient difficile d'imaginer notre environnement sans ces matériaux. La production et la consommation des matières polymères sont ainsi devenues un critère de développement. Une course a depuis longtemps été lancée afin de mettre à jour de nouveaux procédés donnant naissance à de nouveaux grades et à de nouvelles matières afin de satisfaire un plus large éventail d'applications.

I. Matériaux polymères

I.1. Définition

Un polymère est un Produit constitué de molécules caractérisées par un grand nombre de répétitions d'une ou de plusieurs espèces d'atomes ou de groupes d'atomes (motifs monomères) reliés entre eux en quantité suffisante, pour conduire à un ensemble (le polymère) de masse moléculaire très importante, dont les propriétés sont stables [3].

I.2. Synthèse des polymères

Au sens large, le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères). Il existe deux types de polymérisation: la polycondensation et la polymérisation en chaîne, communément appelée polyaddition.

I.2.1. Réaction de polycondensation (polymérisation par étape)

Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Les polyamides, les polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation. On peut dans certains cas obtenir une réaction stéréospécifique, c'est-à-dire que la disposition des monomères dans le polymère n'est pas aléatoire, mais au contraire orientée. C'est la seule façon d'obtenir des polymères semi-cristallins aux propriétés mécaniques particulières, et qui ont, par exemple, donné lieu à des applications dans le domaine des élastomères de synthèse. La figure I.1 représente une réaction de polycondensation [4].

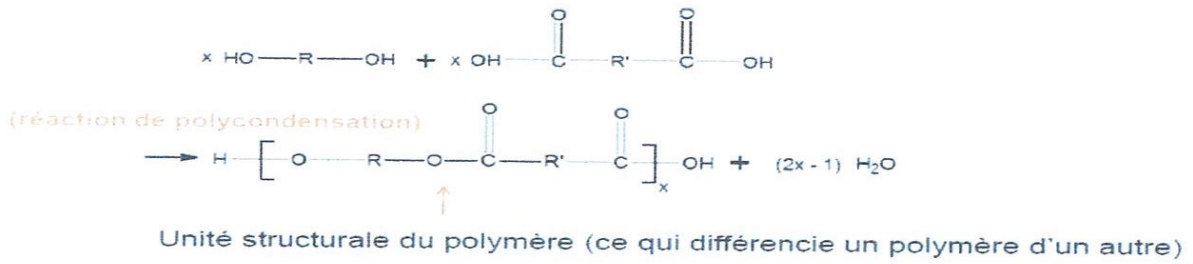


Figure I.1: Réaction de polycondensation.

I.2.2. Réaction de polyaddition (polymérisation en chaîne)

Le détail des réactions intervenant dans la polymérisation en chaîne, ainsi que leur probabilité de se produire, dépendent non seulement de la nature du monomère, mais aussi fortement de la nature du centre actif (R^*) [5].

Les sites actifs localisés peuvent être de trois sortes:

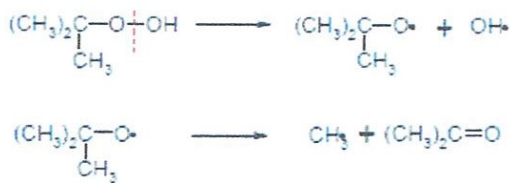
- un radical ($R^* = R^\cdot$): donnant naissance à une polymérisation radicalaire.
- un carbanion ($R^* = R^-$): donnant lieu à une polymérisation anionique.
- un carbocation ($R^* = R^+$): donnant lieu à une polymérisation cationique.

La polymérisation en chaîne radicalaire est constituée d'une séquence de trois étapes:

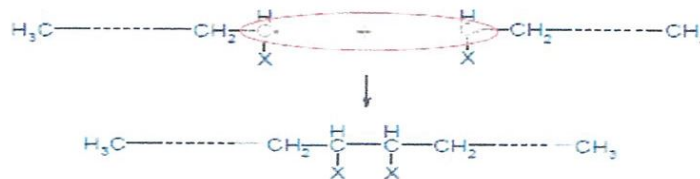
L'amorçage, la propagation et la terminaison. On considère que l'étape d'amorçage comporte deux étapes distinctes. La première conduit à la formation de radicaux libres par l'une des multiples réactions possibles. Il s'agit en général du clivage homolytique d'un amorceur ou d'une espèce catalytique R qui donne naissance à deux radicaux R [6].

La figure I.2 représente les trois étapes d'une polymérisation en chaîne (polyaddition) d'un monomère vinylique.

Amorçage:



Terminaison:



Propagation:

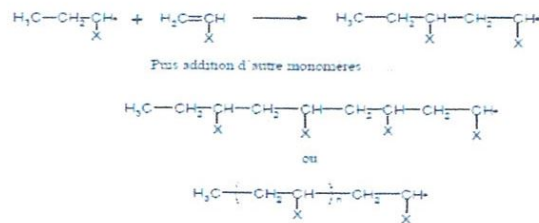


Figure I.2: Les trois étapes d'une polymérisation en chaîne (polyaddition) d'un monomère vinylique.

I.3. Utilisation des polymères

Les polymères sont de nature très diverses et chacun d'eux est destiné à un usage particulier correspondant à des propriétés spécifiques. Certains polymères ont été vulgarisés dans leur utilisation: C'est le cas du polychlorure de vinyle (PVC), du polyéthylène (PE), du polypropylène (PP), du polyméthaméthyle acrylate (PMMA)... D'autres moins importants par la quantité sont des substances de spécialité dont l'industrie fait usage pour résoudre des problèmes particuliers (polychloroprène, poly(butadiène-acrylonitrile). Ce sont des polymères techniques.

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets usuels et courants, dans lesquels, ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Les cinq familles les plus utilisées sont:

- Les polychlorures de vinyles (PVC) utilisés comme pièces rigides, tuyauterie, films d'étanchéité.
- Les polyéthylènes (PE) utilisés comme emballages transparents, pièces rigides.
- Les polypropylènes (PP) et les polystyrènes (PS): pièces rigides, fibres.
- Les polyesters saturés: cosmétiques, revêtements de surface, peintures, vernis, plastifiants pour autres polymères; et les polyesters insaturés: films, fibres textiles, matériaux composites.
- les polyuréthanes (PU).

Nous pouvons citer également les élastomères, qui proviennent pour certains de ces différentes familles et ou du caoutchouc naturel, et dont la principale utilisation se trouve dans le domaine des pneumatiques.

Il existe également des polymères spécialement «dessinés» pour des applications plus particulières. Parmi ceux-ci, on retrouve les grandes familles déjà citées, mais aussi les polymères fluorés comme le Téflon ou les polymères minéraux comme les silicones [7].

I.4. Le polyéthylène

Formule moléculaire : $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$

Polyéthylène est un nom générique employé pour décrire les polyoléfines issues de la polymérisation de l'éthylène . Il existe de nombreux types de polyéthylènes et principalement deux grandes familles qui se définissent en fonction de leur masse volumique:

Polyéthylènes basse densité ou PEBD.

Polyéthylènes haute densité ou PEHD.

I.4.1. Différents types de polyéthylène

Les PE (polyéthylènes) font partie des thermoplastiques, c'est-à-dire qu'ils ont des propriétés qui leur confèrent une malléabilité à chaud et une thermo plasticité réversible. Mais ils sont de natures différentes selon les modes de polymérisation:

*A partir d'un procédé à haute pression, on obtient un polymère très ramifié appelé le polyéthylène basse densité PEbd (il contient deux types principaux: le polyéthylène basse densité linéaire PEbdℓ et le polyéthylène basse densité ramifié PEbdr) [8].

*A l'inverse on utilise un procédé à basse pression pour obtenir le polyéthylène haute densité PEhd [8].

*Il existe par ailleurs un autre type de PE, le PEmd (moyenne densité), mais c'est en réalité un intermédiaire entre des deux formes et n'a pas de caractéristique particulière ou intéressante qui mérite d'être développée [8].

I.4.2. Caractéristiques générales des polyéthylènes

Les principales caractéristiques du polyéthylène sont:

1- 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 $\sim -110^{\circ}\text{C}$. Cette transition (dite « γ ») correspond au mouvement de courtes séquences (3 à 4 groupes méthylène) et est observée dans tous les types de PE. On admet que le PE présente une seconde transition à $\sim -20^{\circ}\text{C}$ (transition « β ») qui est liée au mouvement de segments plus longs et qui n'est pratiquement pas décelable dans les polymères des cristallinité élevée.

2- 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 [8].

3- 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 ($T > 80^{\circ}\text{C}$) que dans certains hydrocarbures (décahydronaphtalène...), des hydrocarbures halogénés (o-dichlorobenzène, trichlorobenzène...) ou bien des cétones, des esters et des éthers portant des groupes alkyles 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 [8].

4- 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 [8].

Dans ce qui suit, nous allons nous concentrer sur le polyéthylène haute densité (PEHD), objet de notre mémoire. En effet, un stage de 20 jours a été réalisé au sein du complexe CP2k de Skikda où le PEHD est synthétisé.

I.4.3. Synthèse du polyéthylène haute densité

Les polymères possèdent des propriétés physiques, optiques, chimiques très variées, ce qui explique qu'ils sont aujourd'hui présents dans tous les domaines d'application tels que les transports, l'agriculture, la santé, l'informatique,.. etc. Après la seconde guerre mondiale, la consommation de masse et la diversification crée une explosion des demandes en matières plastiques et confortent l'essor de cette industrie nouvelle. La demande en polyéthylène en particulier ne fait que croître à travers le monde et l'Algérie n'échappe pas à cette tendance, pour ce là elle a acquis l'unité « POLYMED » qui se trouve dans le complexe CP2K à Skikda qui a pour objectif de produire des différents grades (5502, 4903, 6006, 6030, 6040, 6060, 6080, 402, 418, 140, 144) pour différentes utilisations de polyéthylène haute densité (PIPE, FILM, INJECTION). Certains grades de PEHD sont produits plus que d'autres, et cela est dû au fait que CP2K est tenu de suivre la tendance du marché en essayant de répondre à la demande formulée par ses clients. L'usine de POLYMED de Skikda comporte deux procédés de production dans une même installation: Procédé Phillips et Procédé Ziegler, mais depuis son premier démarrage, elle n'utilise que le procédé Phillips, car le catalyseur utilisé dans le procédé Ziegler (un catalyseur à base de tétrachlorure de titane) est cher comparé à celui utilisé dans le procédé Phillips.

I.4.3.1 Description du 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 [9].

➤ **Les charges utilisées:**

- l'éthylène en phase gazeuse, qui est la charge principale.
- l'isobutane en phase liquide, c'est le milieu réactionnel.
- l'hexène en phase liquide et Hydrogène en phase gazeuse avec de faibles quantités.

➤ **Le catalyseur:** l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) supporté sur silice.

- **Les conditions opératoires de la réaction de polymérisation:** Les deux conditions essentielles dans le réacteur sont:

-La température: varie de 93 à 110°C, selon le grade à produire.
 -La pression: de 42 à 44bars, 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 [9].

La figure I.3 suivante présente le schéma technologique de procédé de production de PEHD:

- 1 Section de traitement de l'éthylène.
- 2 Réacteur de traitement de l'hydrogène.
- 3 Section de traitement de l'hexène.
- 4 Section de traitement de l'isobutane frais.
- 5 Section de l'activation et l'injection du catalyseur.
- 6 Section de réaction (réacteur tubulaire).
- 7 Chambre de flash (séparation poudre-isobutane).
- 8 Colonne de purge.
- 9 Section de purification de l'isobutane recyclé.
- 10 Section de déshexanisation et récupération de l'isobutane recyclé.
- 11 Stockage de l'isobutane recyclé.
- 12 Chambre de flash alternative.

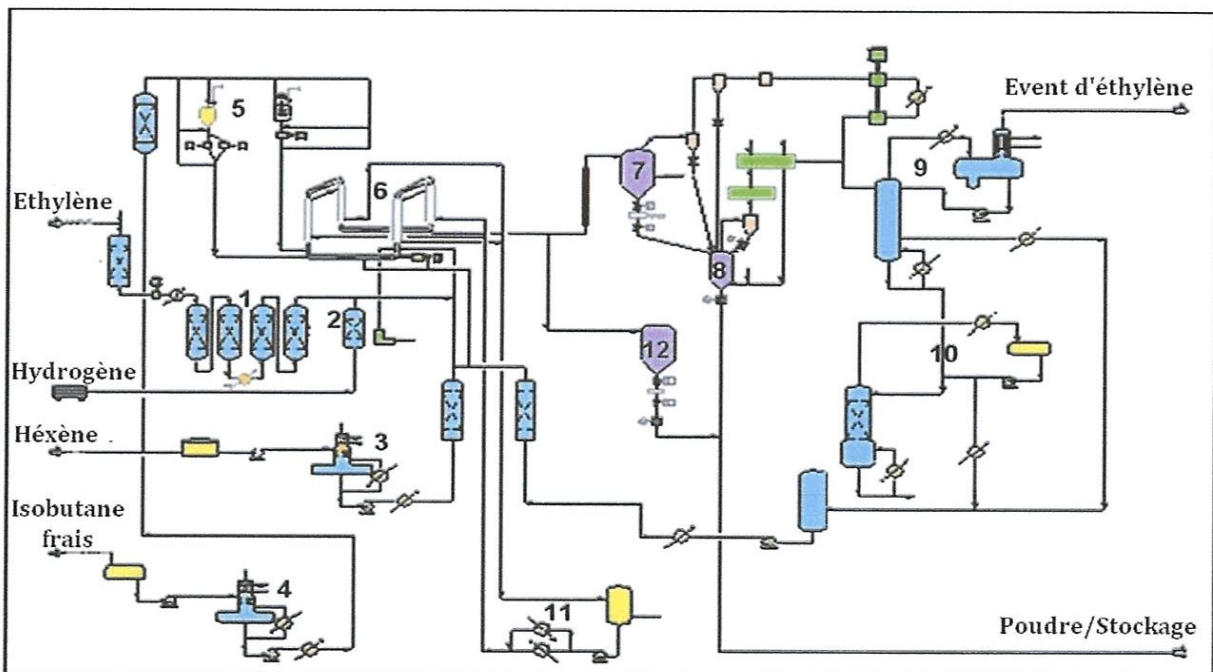


Figure I.3: Schéma du procédé Phillips pour la production du PEHD.

Les détails sur les procédé de synthèse du PEHD utilise dans le complexe POLYMED et qui a fait l'objet de notre stage pratique sont rapportés en annexe. Seront décrits également la préparation et le traitement des matières premières qui précèdent la synthèse.

CHAPITRE II :

LES ARGILES

Chapitre II : **LES ARGILES**

L'argile est un matériau de la couche superficielle de l'écorce terrestre. Elle se forme le plus souvent par altération des roches sous l'action des eaux de surface, ou des eaux hydrothermales.

I.1. Définition des argiles

Il y a souvent confusion dans la littérature entre argile et minéral argileux. De plus, par souci de facilité, certains utilisent le mot argile pour parler des minéraux argileux. Parfois le terme argile (ou minéral argileux) est cité sous des appellations qui ne définissent leur appartenance à cette grande famille, telles que boues, bentones, poreux, lamellaires. L'origine du terme « Argile » vient du grec « ARGILOS » dont la racine ARGO signifie blanc et du latin ARGILLA, couleur blanche des matériaux utilisés en céramique [10]. Par contre, Weaver (1989) [11]. Regroupe tous les minéraux argileux sans connotation de taille et propose, pour éviter les confusions, d'utiliser le terme « l'hyasil ».

L'argile désigne soit un minéral argileux soit une roche composée pour l'essentiel de ces minéraux. Généralement la définition des argiles est basée sur trois critères selon Mering [12]. et Pedro [13].

Division: les minéraux argileux doivent être constitués de très fines particules de taille inférieur à 2 μ m.

Fascié: la structure lamellaire des argiles leurs donnent la propriété de piégeage de certaines molécules spécialement les molécules d'eau [14].

Dispersion: la suspension colloïdale constituée de l'argile plus l'eau est stable, ce qui produit des propriétés interraciales importantes.

I.2. Structure et cristalochimie des argiles

Les argiles constituées d'un empilement des couches dites:

*Les couches tétraédrique est composé d'un atome de silicium (Si) entouré de quatre atomes d'oxygène (O) Ces tétraèdres s'agencent entre eux formant des mailles hexagonales en se partagent des oxygènes, ceci donne naissance à un empilement tétraédriques [15].

*Les couches octaédriques un octaèdre est formé de cations métalliques tels que le Mg^{2+} , Al^{3+} ou Fe^{2+} entourés de six atomes d'oxygène et les couches octaédrique est constituée d'un enchainement d'octaèdres, ces couches sont constituées de combinaison de plans [15].

Les cristaux sont conçus à partir d'un empilement élémentaire de façon ordonnée tel que:

- les plans sont constitués d'atomes.
- Les couches tétraédrique et octaédrique sont constitués de combinaison de plans.
- Les feuillets tétraédrique et octaédrique sont constitués de combinaison des couches.

Ainsi le cristal et le résultat de l'empilement de ces couches [15].

I.3. Critères de classification des minéraux argileux

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'étude des Argiles, 1966-1972) ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants [16].

-Le mode d'association des couches tétraédriques et octaédriques entre elles.

- Type des feuillets.

- Charge globale du feuillet.

- Nature des cations interfoliaires.

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes:

- Minéraux à 7Å: Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O ou de type 1/1. Son épaisseur est d'environ 7Å

- Minéraux à 10Å: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O/T ou de type 2/1. Son épaisseur est d'environ 10Å

- Minéraux à 14Å: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T/O/T et de couches octaédriques interfoliaires.

- Minéraux inter stratifiés: L'épaisseur du feuillet est variable [16].

I.4. Les types d'argiles

Les minéraux argileux sont des silicates finement cristallisés. Ils possèdent un réseau cristallin parfaitement organisé. Les éléments oxygène, aluminium, magnésium, potassium sont présents à l'état ionique. Ces ions sont des sphères arrangées entre elles comme des pièces d'un jeu de construction et reliées par des forces électrostatiques. Certains ions peuvent être enlevés. Chaque type d'association représente un groupe de minéraux. Sachant en outre que le silicium, l'aluminium et le fer peuvent s'inter changer, sans modifier la construction, on a donc plusieurs espèces minérales. On distingue ainsi six grands groupes d'argiles et 50

I.4.1. Le groupe des kaolinites

La kaolinite (du nom d'une colline chinoise d'où le kaolin était extrait) est constituée d'une succession de couches alternées de feuillets en tétraèdre (Silice) et de feuillets en octaèdre (Aluminium), qui explique donc que l'on considère la kaolinite comme un minéral argileux 1/1. Sa formule théorique est $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Les deux feuillets sont liés de telle manière qu'ils forment une seule couche d'épaisseur d'environ 7 (0,7 nm) qui s'étend indéfiniment dans les deux autres directions [18].

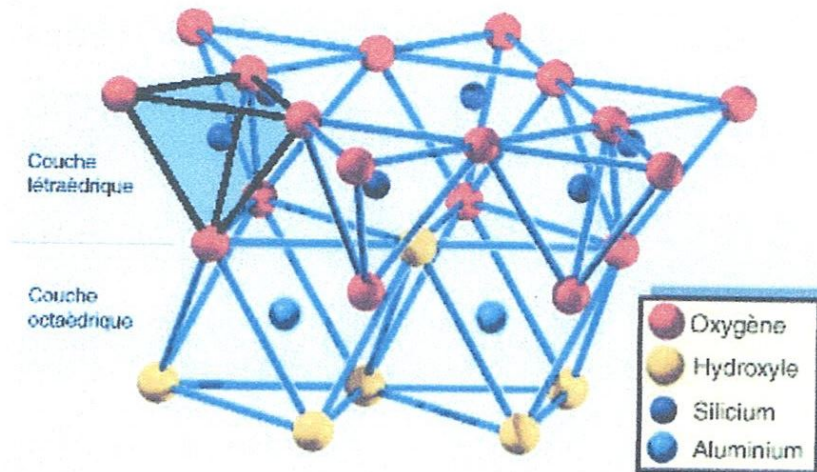


Figure II.1: Représentation schématique de la structure de kaolinite [19].

I.4.2. Les illites (de l'état américain de l'Illinois où elles abondent), sont des micas microscopiques: les feuillets sont espacés de 10Å. On note la présence de potassium [17].

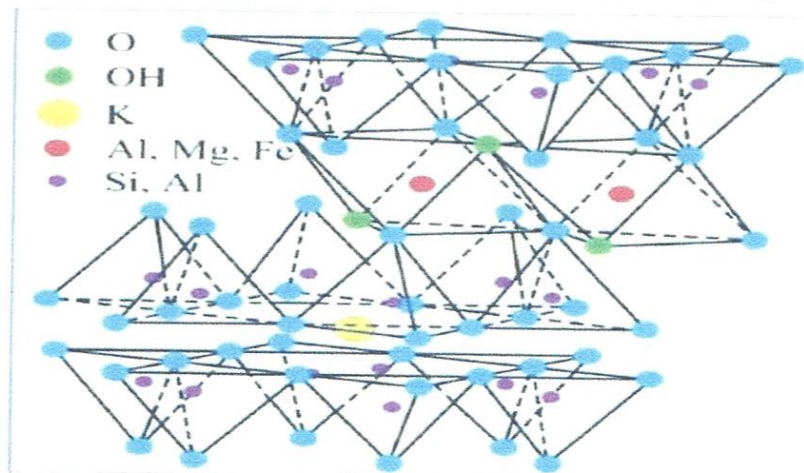


Figure II.2: Représentation schématique de la structure de l'illite [19].

I.4.3. Les smectites

Les smectites sont des phyllosilicates de type 2/1 (ou TOT), constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Les minéraux smectites diffèrent selon que les substitutions isomorphiques sont prédominantes dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques ainsi que selon la composition chimique de leurs couches octaédriques, autrement dit suivant que si le minéral est trioctaédrique [20]. Ou dioctaédrique sont les beidellites, les nontronites et les montmorillonites on prend comme exemple la montmorillonite par ce que l'argile le plus connu on Algérie.

La montmorillonite

La montmorillonite est un phyllosilicate de type T/O/T, qui comporte des substitutions isomorphes ordonnées, localisées principalement dans la maille octaédrique et dont la formule chimique est $(\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}_{(2-x)}\text{Mg}_x^{2+}(\text{OH})_2)$. Les cations compensateurs les plus communs pour la montmorillonite naturelle sont le sodium Na^+ et le calcium Ca^{2+} . Certaines impuretés, telles que le potassium, peuvent se trouver sous forme de traces dans ce composé [21].

Le groupe d'appartenance est le groupe des smectites (composés ayant un fort pouvoir absorbant d'eau et des capacités d'échange de cation). De ce fait, en présence d'eau, la montmorillonite est "gonflante", c'est-à-dire qu'elle absorbe l'eau dans l'espace entre les feuillets, appelé espace interfoliaire, et dans toute autre porosité accessible. En présence d'eau, les cations sont à l'état hydraté, cet état modifie les forces électriques et provoque un éloignement des feuillets les uns des autres, d'où le gonflement.

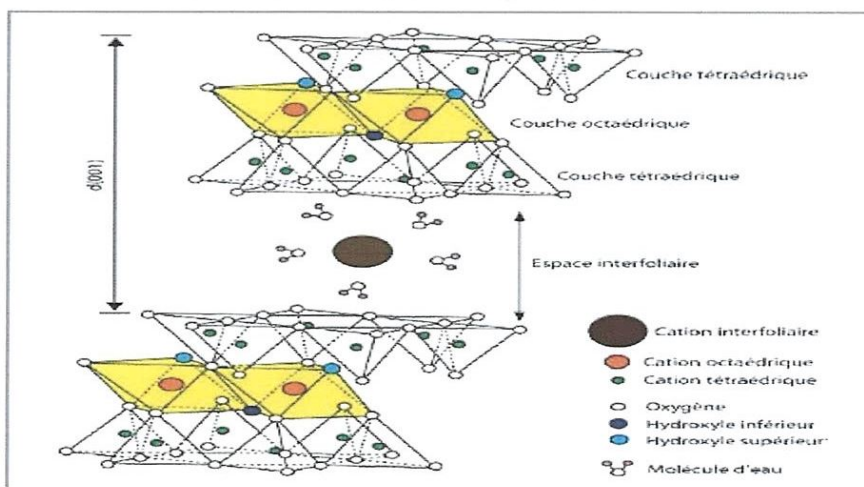


Figure II.3: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [13].

I.4.4. Le groupe des chlorites (du grec *chloros* "vert-jaune pâle ou jaune clair", couleur du chlore à l'état gazeux). Ce sont les argiles vertes d'emploi médical divers. Les feuillets sont

étroitement reliés les uns aux autres par des groupements hydratés du magnésium, de l'aluminium et du fer. La distance interfeuillet atteint 14\AA [17].

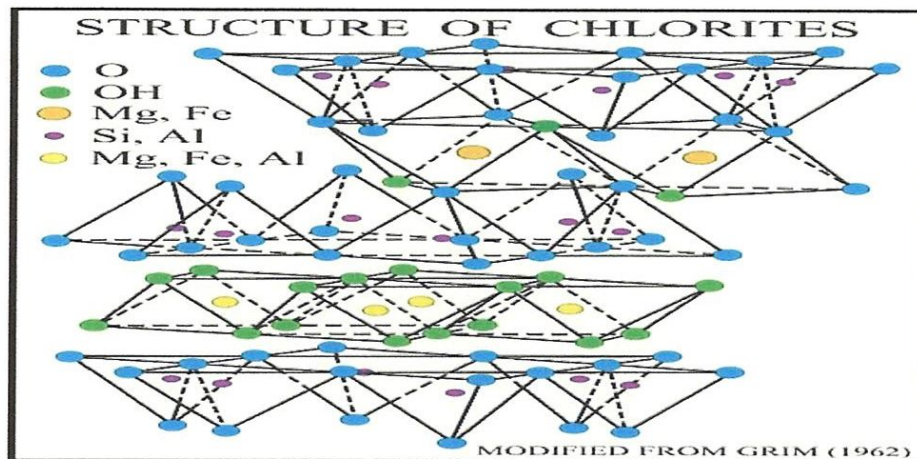


Figure II.4: Représentation schématique de la structure de chlorite [19].

I.4.5. Les vermiculites tirent leur nom de leur aspect de petits vers, après chauffage (*vermiculus*, "petit vers" en latin). L'eau, qu'elles contiennent entre leurs feuillets, peut être éliminée par chauffage à plus de 300°C . La distance interfoliaire se réduit alors de 14 à 10\AA . Ce sont les argiles utilisées dans le bâtiment comme isolants minéraux. Ce sont aussi d'excellents substrats de germination en association avec le compost [22].

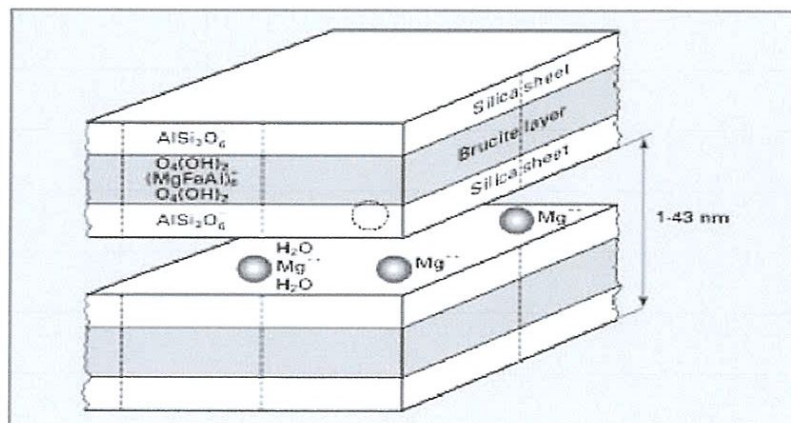


Figure II.5: Représentation schématique de la structure de vermiculite [23].

I.4.6. Les argiles fibreuses

Appelées aussi les silicates non classés [24-25]. Comportent deux familles : la famille de la sépiolite et la famille de la palygorskite suivant la longueur. La sépiolite correspond à un ruban de huit octaèdres et contiennent essentiellement du magnésium comme cation

échangeable, par contre la palygorskite a un ruban de cinq octaèdres qui sont plus riches en aluminium que ceux de la sépiolite.

Les sépiolites et attapulgites (palygorskite) sont utilisées pour la fabrication des pipes en écume de mer. Ce sont des argiles riches en magnésium. Toutes ces argiles abondent dans les sédiments et les sols. Elles prennent naissance par altération des roches. L'altération de ces roches se produit selon deux mécanismes: la fragmentation, par cristallisation de sels et alternance humidité-dessiccation, gel-dégel; et l'hydrolyse (ou coupure par l'eau) qui joue un rôle important lorsque l'argile est associée aux acides humiques. L'hydrolyse consiste en une lente dissolution des minéraux primaires par l'eau de pluie, La matière organique végétale favorise cette hydrolyse [17].

En région froide montagneuse, l'hydrolyse est faible, suite à l'immobilisation de l'eau sous forme de glace. C'est la fragmentation mécanique qui domine et forme des micas et des chlorites. De même en région désertique pauvre en eau. En région tempérée, hydrolyse et fragmentation agissent de concert. Ce sont les micas (du granite) et les chlorites qui donnent les illites et chlorites, puis par pertes d'ions plus conséquentes, les vermiculites. En climat tropicaux, l'hydrolyse est intense et il y a lessivage des ions, avec apparition de montmorillonites (sous l'action de longues saisons sèches et dans des milieux mal drainés plus riches en silice et en bases) ou sur des roches basiques (basalte). La kaolinite apparaît dans des conditions extrêmes de pluviosité (de 2 à 4m d'eau par an, en zones tropicales). Tous les ions sont lessivés, et si la zone de formation est bien drainée, même la silice s'en va. Il ne reste plus alors que de l'alumine pure. L'argile naît donc d'une gigantesque opération de soustraction. La surface du globe est une gigantesque fabrication d'argile. Fleuves et rivières entraînent les argiles résultant de l'altération des roches continentales, sans modification de leurs structures [17].

Dans notre étude nous nous sommes intéressées à une argile fibreuse algérienne très peu utilisée dans le renforcement des matériaux polymères. Cette argile nommée palygorskite est abondante dans le gisement de Djbel El Ghoufi à Biskra.



Figure II.6: Carte de situation de la zone de palygorskite [26].

II. La palygorskite

II.1. Définition

La palygorskite [27], ou plus connue sous nom commercial d'attapulgite, est un phyllosilicate de la famille des argiles fibreuses, qui possède une structure en ruban, qui signifie que les feuillets qui la composent sont discontinus. Ces derniers se constituent de deux couches tétraédriques silicatées liées avec des cations métalliques dans une structure octaédrique. La palygorskite contient aussi dans ses canaux des molécules d'eau. La structure de la palygorskite contient trois types de molécules d'eau [27].

Eau zéolitique: sont des molécules d'eau qui se situent à l'intérieur des canaux.

Eau structurale ou de coordination: deux de ces molécules d'eau, sont liées avec le cation métallique du dernier feuillet pour compléter son électroneutralité.

Groupe hydroxyles ou eau structurale: ils se situent au centre des rubans formés par les octaèdres.

La palygorskite existe dans la nature sous deux formes cristallines. La forme monoclinique et la forme orthorhombique [28-29]. Ces deux structures diffèrent en fonction de la quantité d'aluminium que contient cette argile fibreuse. En l'occurrence, la palygorskite riche en aluminium possède une structure monoclinique, par contre la structure moins riche en aluminium appelée palygorskite magnésique, plus riche en magnésium, possède une structure orthorhombique [30-31].

II.2. Structure de la famille de Palygorskite

D'après MEUNIER 2003 [32]. La structure cristalline des minéraux de la famille de la Palygorskite diffère de celle, des Phyllosilicates de type 1 :1, 1 :2 , 2 : 1 :1. En effet leur couche octaédrique est discontinue, car les tétraèdres $[\text{SiO}_4]_4$ qui sont formés en partie par les couches des oxygènes continus sont périodiquement orientés pointe en haut, puis pointe en bas par groupe de quatre (04). De ce fait, les tétraèdres forment des rubans similaires à ceux des amphiboles Figure II.8 liés à la couche octaédrique discontinue ayant une structure de base formée par 05 octaèdres [26].

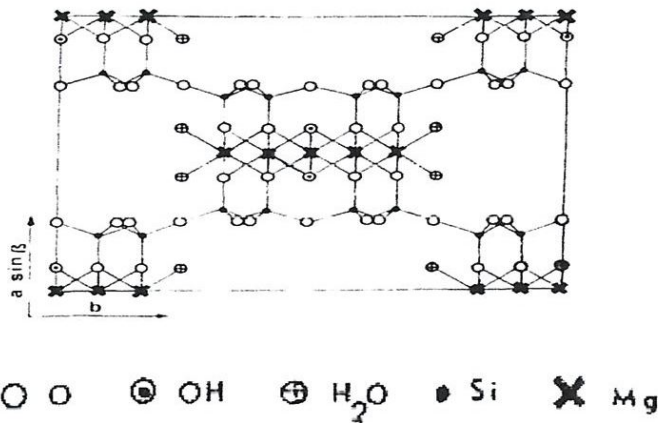


Figure II.8: Structure de l'attapulgite "modèle tri octaédrique" projection des atomes sur le plan (001) [26].

L'allongement des rubans dans la direction parallèle à la dimension de la maille allongée confère aux cristaux de ce groupe une apparence fibreuse ou en lattes Figure II.9

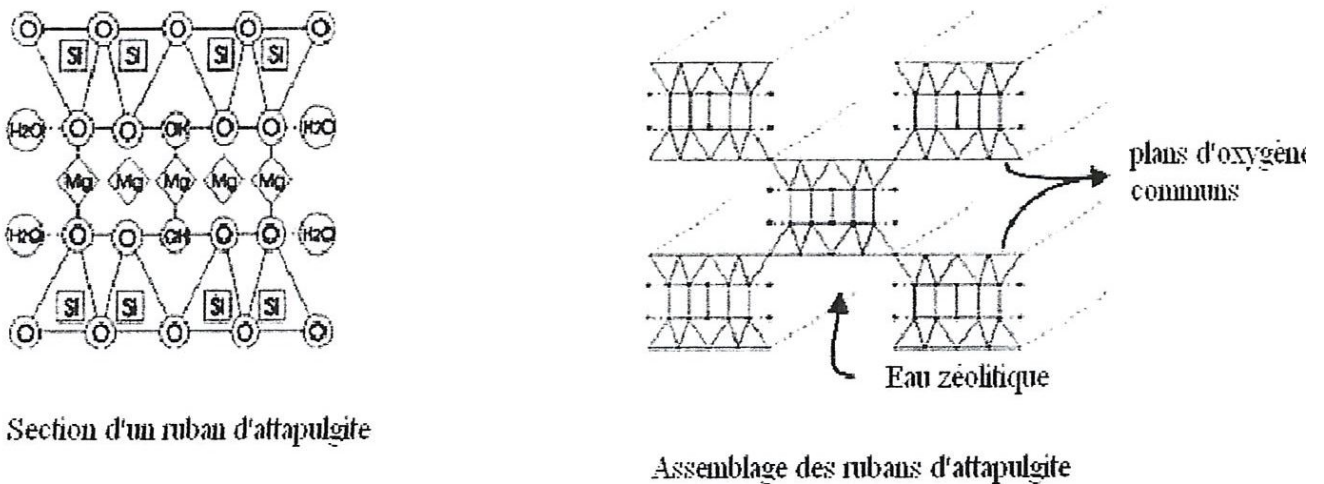


Figure II.9: L'aspect fibreux ou en latte de l'attapulgite [26].

II.3. Propriétés de la palygorskite

II.3.1. Les molécules d'eau

Deux molécules d'eau de coordination sont liées à chaque cation de magnésium des octaèdres limites, afin de compléter la neutralité du ruban. Un des protons de chacune des molécules forme une liaison hydrogène avec l'oxygène du voisinage selon la littérature [33]. L'eau représente 20% du point général de la structure des argiles fibreuses.

II.3.2. Propriétés microscopiques

Quel que soit le faciès des échantillons microscopiques, la palygorskite présente au microscope électronique l'aspect de petites fibres rigides ayant 50 à 100Å de large, leur longueur est de l'ordre du micron Figure II.9 [26].

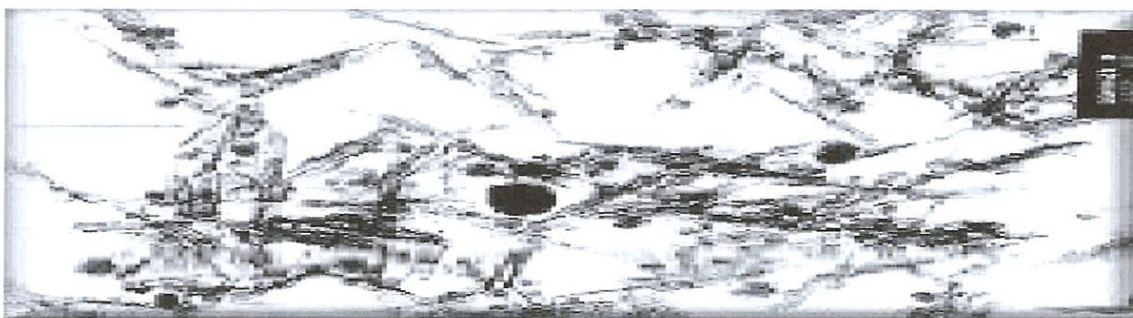


Figure II.9: Image au microscope électronique de la Palygorskite [26].

II.3.3. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange des cations de la palygorskite est de l'ordre de 20meq/100g d'argile [26].

II.3.4. Pouvoir agglomérant

la palygorskite a la propriété d'encastrent dans l'enchevêtrement des ses fibres les particules d'autres substances pulvérulentes conduisant ainsi à des structures relativement stables surtout en présence d'eau. C'est pour cette raison que cette argile est largement utilisée comme agglomérant de granulés notamment dans le domaine des engrais [26].

II.3.5. Pouvoir absorbant et adsorbant

Les argiles à structure fibreuse développent de remarquables propriétés d'absorption et d'adsorption vis à vis de l'eau, ainsi que vis-à-vis d'un certain nombre d'autres substances

liquides ou gazeuses. La palygorskite dont l'importance de sa surface spécifique qui peut atteindre 100 à 400m²/g se traduit par une grande capacité d'absorption, elle peut absorber jusqu'à 110 de son poids en eau, ce qui justifie son utilisation en tant que litières pour animaux domestiques, supports dans les produits phytosanitaires et d'agents actifs des pansements gastriques en pharmacie [26].

CHAPITRE III :
LES NANOCOMPOSITES
POLYMERE/ARGILE

Chapitre III :

LES NANOCOMPOSITES POLYMERE/ARGILE

L'évolution des matériaux polymères est passée par le développement de composites à matrice organique renforcée par des particules de taille micronique encore appelées charge. L'introduction de charges permet d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques de la matrice pour un coût de revient modéré. Depuis plusieurs années, on a pu assister à un intérêt croissant pour une nouvelle classe de matériaux renforcés par des particules de taille nanométrique, les nanocomposites [33]. La spécificité de ces nouvelles particules réside dans le fait qu'au moins une de leur dimension est à l'échelle nanométrique.

I. Matériaux nanocomposites

I.1. Définition

Les matériaux composites sont formés d'une matrice contenant des hétérogénéités (avec une taille micron) qui sont beaucoup plus grand que les atomes mais suffisamment petites pour que ces matériaux soient homogènes à l'échelle macroscopique [34].

Les nanocomposites sont également composés d'une matrice et des charges. La différence par rapport aux matériaux composites classiques provient du fait qu'au moins une des charges a une dimension inférieure à 100nm (on l'appelle la nanocharge). Cette nanocharge peut être monodimensionnelle (les nanotubes et les fibres de carbone), bidimensionnelle (argiles en feuillets et les nanofeuillets de graphène) ou encore tridimensionnelle (nanosphères) [35].

I.2. Classification des nanocomposites

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine restreint de températures ne dépassant pas 200 à 300°C [36]. Alors que les autres types de composites sont utilisés jusqu'à 600°C pour une matrice métallique, et jusqu'à 1000°C pour une matrice céramique.

Pour les composites à matrice polymères, ils sont sûrement les plus développés du fait de leur importance commerciale et de la maîtrise de nombreux processus de fabrication intervenant dans les polymères nano et plus particulièrement ceux utilisant des charges de type argile [37].

I.3. Les différents types de composites argile/polymère

Depuis une vingtaine d'année, les nanocomposites polymère/argile connaissent un fort développement suite aux recherches menées par l'équipe de Toyota dirigées par Okada et Al [38].

La charge la plus étudiée fût jusqu'à lors la Montmorillonite modifiée et non modifiée. Avec ces dernières, trois types de nanocomposites peuvent être obtenu:

Microcomposite, Nanocomposite intercalé et Nanocomposite exfolié [45].

Dans le cas des argiles fibreuses, le résultat le plus recherché est une distribution la plus homogène possible de la nanocharge au sein de la matrice polymère afin de permettre d'améliorer les propriétés des matériaux obtenus.

I.4. Le renfort

Le renfort est le squelette supportant les efforts mécaniques [38]. Il peut se présenter sous de nombreuses formes: fibres courtes ou fibres continues en fonction de l'application envisagée. Les fibres possèdent généralement une bonne résistance à la traction mais une faible résistance à la compression.

Les différents renforts disponibles sont:

- Les fibres de carbone.
- Les fibres de verre.
- Les fibres de bore, carbonate de calcium, noir de carbone.
- Le carbure de silicium.
- La silice, le mica, kevlar.
- Les argiles [38].

Le tableau III.I regroupe des exemples de nanocharges utilisées comme renforts dans les polymères.

Tableau III.I: Les exemples de nanocharges utilisées comme renforts dans les polymères

Nature de la Nanoparticule	Géométrie	Exemples
Inorganique	Particulaire	Silice, carbonate de calcium
	Fibrillaire	Sépiolite, palygorskite
	Plaquettaire	Argile (silicates lamellaires)
Métallique	Particulaire	Magnétite
Organique	Particulaire	Noir de carbone
	Fibrillaire	Nanotube de carbone
	Plaquettaire	Graphite

Dans notre étude nous allons nous intéresser aux nanocharges fibreuses. Une argile **Algérienne** sera valorisée dans notre travail en l'utilisant comme renfort dans une matrice de Polyéthylène Haute Densité (PEHD).

I.5. La matrice

La matrice a pour principal but de transmettre les efforts mécaniques au renfort. Elle assure aussi la protection du renfort vis-à-vis des diverses conditions environnementales [39]. (abrasion, intempéries, eau, lumière, produits chimiques, chocs, perforations, etc...). Elle permet en outre de donner la forme voulue au produit réalisé.

Selon la nature de la matrice, les matériaux composites sont classés suivant des composites à matrice organique, à matrice métallique ou à matrice minérale. Divers renforts sont associés à ces matrices.

I.6. Intérêt des nanocomposites

Les nanocomposites présentent plusieurs intérêts peuvent offrir un large éventail des propriétés qui n'existent pas dans les polymères seuls:

le premier intérêt réside dans la surface interfaciale entre les nanocharges et la matrice. Pour un poids donné, les nanoparticules présentent une surface d'échange

beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique [35]. Les nanocomposites ont donc de meilleures propriétés mécaniques, physiques et la stabilité thermique [37]. En comparaison avec les composites classiques.

Les nanocomposites présentent souvent des propriétés similaires aux composites classiques mais pour des teneurs en charges jusqu'à 20 fois inférieures, limitant ainsi la dégradation des propriétés provoquée par l'ajout de charges macroscopiques.

Et aussi l'amélioration des propriétés au feu des matériaux polymères présente un enjeu considérable aux vues de l'omniprésence de ces matériaux dans notre vie quotidienne.

I.7. Propriétés des nanocomposites

a. Propriétés mécaniques

- Amélioration de deux paramètres contradictoires :
 - La rigidité.
 - La tenue à la rupture (résistance aux chocs),
- Amélioration de la résistance à la fissuration et à la rayure [37].

b. Propriétés thermiques (tenue au feu)

- Amélioration de la stabilité thermique [39-40]. (meilleure tenue en température et recul de la température de dégradation).
- Augmentation de la tenue au feu.

c. Propriétés barrières

- L'augmentation des propriétés barrières sont la conséquence de deux phénomènes:
 - Les nanofeuillets ou les fibres sont imperméables.
 - Le chemin de passage des produits est tortueux en raison de la présence des feuillets imperméables difficiles à contourner (ralentissement de la vitesse de perméation).
- Les paramètres qui conditionnent cette amélioration des propriétés barrières sont:
 - L'exfoliation des feuillets d'argile.
 - La concentration du facteur de forme.
 - L'orientation préférentielle des feuillets et des fibres.
 - Les interactions possibles entre la charge et la matrice.

I.8. Utilisation des nanocomposites

L'industrie a très vite intégré les nanocomposites dans ses produits, surtout dans les secteurs de l'automobile et de l'emballage et la croissance de ces matériaux est très rapide. Les principales applications des nanocomposites concernent les matériaux à matrice polymère car les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et à faible coût [41]. Ils sont aussi très utilisés dans le domaine de l'électricité et de l'électronique (composantes électriques et cartes de circuits imprimés) et aussi dans:

- ✓ Gaines d'étanchéité des flexibles.
- ✓ Revêtement des tubes métalliques (anticorrosion).
- ✓ Réservoirs automobiles.
- ✓ Joints élastomères.

CHAPITRE IV :

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Chapitre IV :

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux utilisés dans le cadre de travaux de ce mémoire ainsi que la description des procédures et techniques expérimentales.

Dans un premier temps, on va définir les matériaux ainsi leur principales caractéristiques physico-chimiques des matériaux utilisés, suivi par la présentation des méthodes de mise en œuvre et de caractérisation des nanocomposites PEHD/Palygorskite.

I. Matériaux utilisés

I.1. Le polyéthylène haute densité (PEHD)

Le PEHD utilisé est un extrait du complexe pétrochimique CT2K de Skikda. Ce dernier est de grade 5502, souvent utilisé dans l'emballage et le cordage. Il présente les caractéristiques suivantes:

- ✓ La formule brute: $(C_2H_4)_n$
- ✓ Masse volumique: $0,941-0,965g.cm^3$
- ✓ Procédé à basse pression: 42-44bar
- ✓ La température de fusion: $135^{\circ}C$

I.2. La palygorskite

L'argile utilisée dans notre étude est une argile fibreuse du nom de Palygorskite (PGS). Sa formule chimique générale est $[Si_8 O_{20} (Mg, Al, Fe)_5, (OH_2)_4(OH)_2, 4H_2O]$. Elle possède une grande surface spécifique, une forte capacité d'absorption et une capacité d'échange cationique modérée. Elle se caractérise également par une résistance mécanique et une stabilité thermique importante ($> 1500^{\circ}C$).

Cette argile a été extraite sous forme de roches depuis Djbel El Ghoufi dans la région de Biskra en Algérie.

II. Purification de l'argile

La purification par traitement chimique est une étape indispensable afin d'éliminer les grosses particules des impuretés telles que le quartz et les carbonates. Le processus de purification le plus envisagé est une activation acide.

Une attaque acide de la PGS avec une solution d'acide acétique à 0,3M sous agitation pendant 30min, suivi d'une séparation par centrifugation, la couche en haut de tube centrifuge qui est la palygorskite est rincée avec de l'eau distillée puis séchée et broyée.

III. Mode de préparation des nanocomposites

Pour notre étude, 4 formulations ont été préparées par malaxage suivi du moulage par compression. Les codes et compositions des nanocomposites PEHD/PGS préparés sont présentés dans le tableau IV.I

Tableau IV.I: Présentation des nanocomposites PEHD/PGS.

Mélange	1	2	3	4
Code	PEHD	PEHD/PGS1	PEHD/PGS3	PEHD/PGS5
Pourcentage massique de PGS (%)	0	1	3	5

III.1. Mélange par malaxage

Dans un premier temps, les échantillons à base de PEHD et d'argile sont préparés à l'état fondu par malaxage en utilisant un malaxeur à deux cylindres de marque LAP. La température des deux cylindres est d'abord fixée à 170 °C qui permettra la fusion du polymère et assurera un bon mélange entre la matrice et la charge. La distance entre les deux cylindres est également fixée.

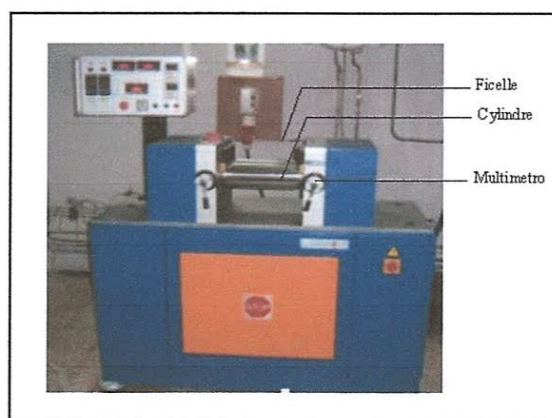


Figure IV.1: Malaxeur à deux cylindres.



Figure IV.2: Mélange du PEHD et de l'argile par malaxage.

III.2. Préparation des plaques par moulage par compression

Des plaques de deux épaisseurs différentes sont préparées par la méthode de moulage par compression. La presse utilisée est de type LAP de mode PLA-30

La température des deux plateaux supérieur et inférieur est fixée à 177°C et la pression maximale exercée est de 100bar.

Les échantillons sont ensuite refroidis à une vitesse de 15°C/min.

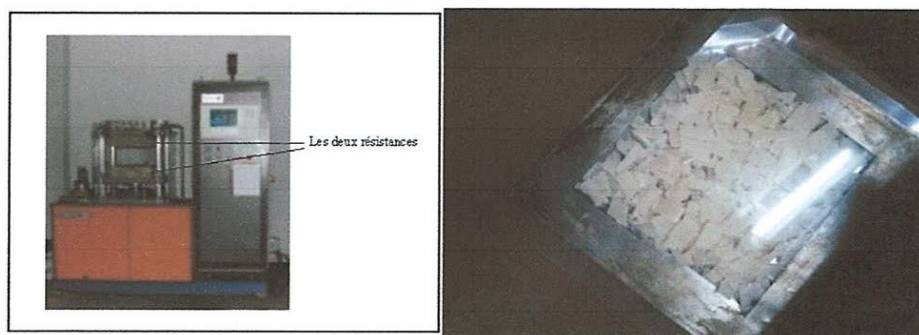


Figure IV.3: Presse pour moulage à compression.

IV. Techniques de caractérisation

IV.1 Analyses thermiques

IV.1.1. Indice de fluidité (Melt Flow Index: MFI)

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

(figure IV.4). L'unité est le gramme par 10 minutes. Selon la norme, la masse spécifique pour tester les résines Polyéthylènes est 2,16kg.

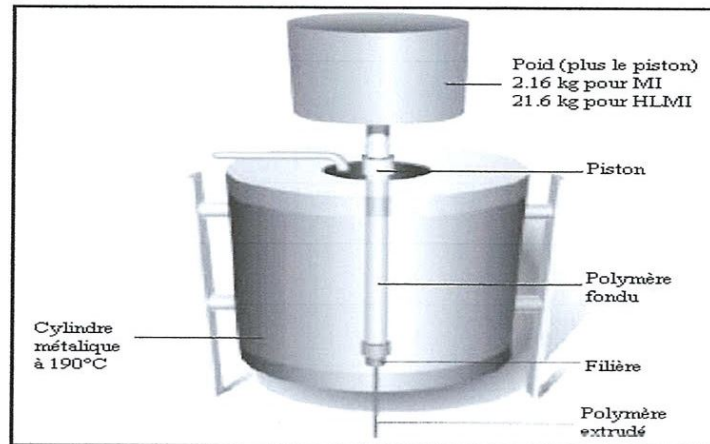


Figure IV.4: Appareillage de mesure du Melt Flow Index.

Le MFI (MI) est une indication de la viscosité du polymère et le test est réalisé conformément à la norme ASTM D-1239 à une température de 190°C.

La machine utilisée est de la marque TINIUS TOLSEN et de modèle MP600 S/N:214768-3.

III.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 d'un polymère, 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 1mm² pénètre de 1mm dans une plaque d'échantillon d'une épaisseur 3,15mm avec une charge de 1kg et une vitesse uniforme de montée de la température. (figure IV.5).

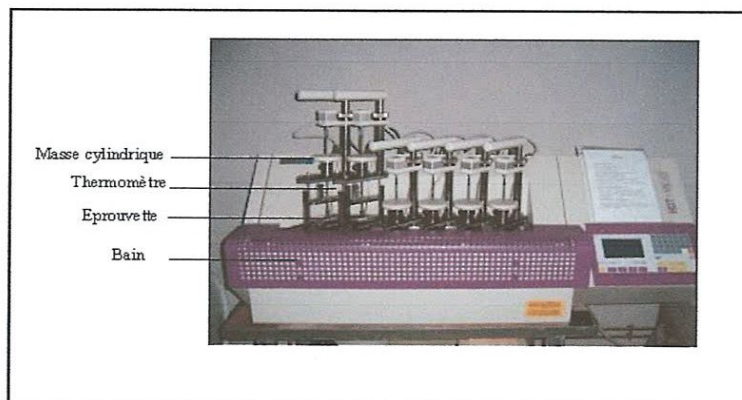


Figure IV.5: Appareillage de mesure de la température de ramollissement Vicat.

IV.2. Analyses physiques

IV.2.1. Mesure de la densité

La densité est mesurée par la technique de la colonne à gradient de densité. Cette colonne contient une solution d'isopropanol.

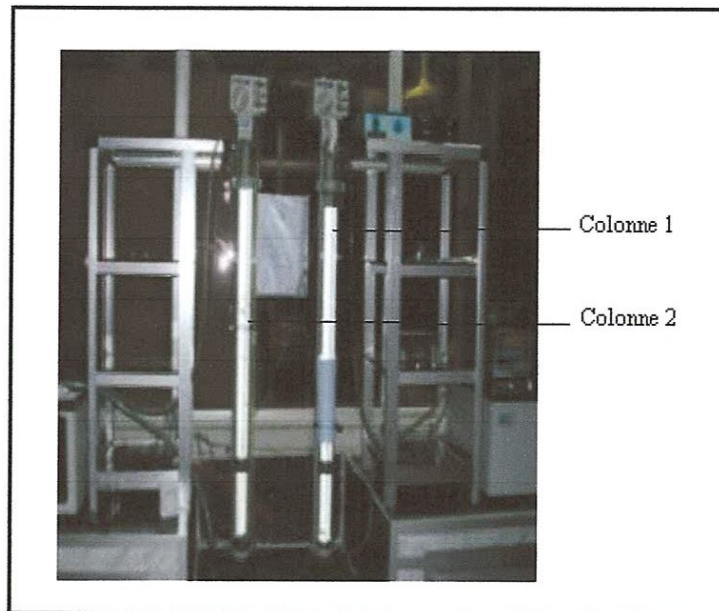


Figure IV.6: Appareillage des deux colonnes à gradient de densité.

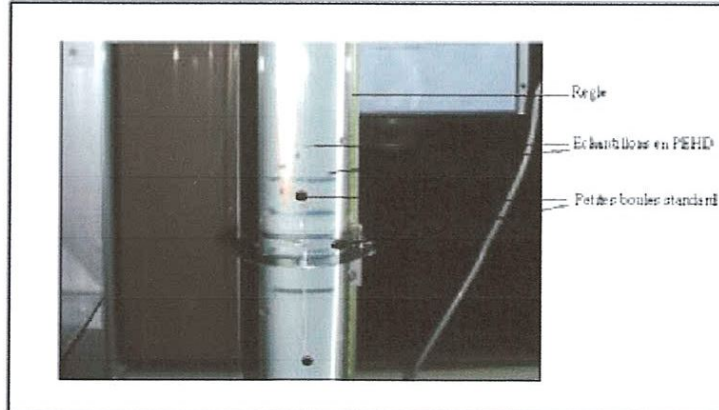


Figure IV.7: Une partie d'une colonne à gradient de densité.

Cette méthode d'analyse est effectuée en accord avec la méthode ASTM D-1505, La machine utilisé est de marque Italy CEAST. Un spécimen circulaire de 3mm d'épaisseur et de 3cm de diamètre est imbibé dans l'isopropanol puis plongé dans la colonne de densité. Après 15min, la hauteur est déterminée puis la densité calculée 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^{er} flotteur.

B: Densité du 2^{ème} flotteur.

IV.3. Analyses mécaniques

IV.3.1. Dureté SHORE D

C'est une propriété complexe à mesurer et 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.

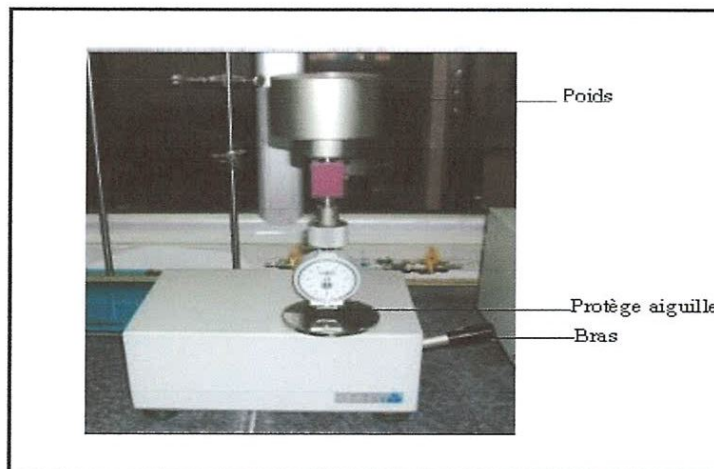


Figure IV.8: Appareillage de mesure de la dureté SHORE D.

Selon la norme ASTM D-2240 les échantillons en plaque de 6mm 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.

IV.3.2. Résistance 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 davantage 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.

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 50J s'applique à l'ensemble des plastiques. La géométrie du percuteur dépend du mode de sollicitation. On distingue ainsi trois méthodes (Charpy, Izod ou Dynstat et choc-traction).

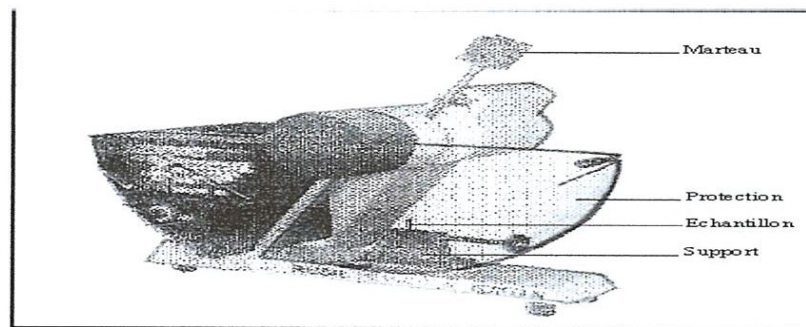


Figure IV.9: Appareillage pour le calcul de la résilience Izod.

Le test est réalisé selon la norme standard ASTM D-256 avec une machine de marque ENTALLEUSE. A partir d'une plaque de 6mm d'épaisseur on confectionne des échantillons de dimensions: $L = 100\text{mm}$ et $l = 12,7\text{mm}$ sur lesquels une entaille centrale (en V) de 2,5mm de profondeur est réalisée.

Les figures IV.10 et IV.11 montrent les éprouvettes avant et après le test. Pour un souci de reproductibilité des résultats, trois essais sont réalisés et la valeur moyenne est retenue.

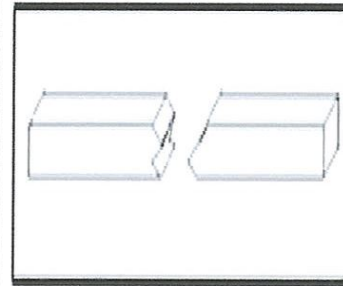
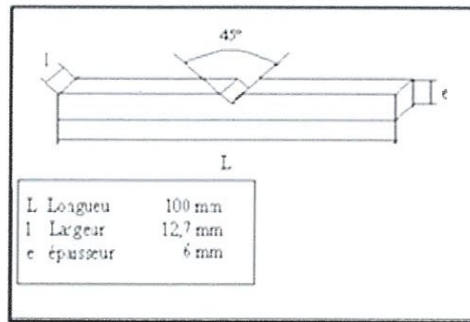


Figure IV.10: Éprouvette avant le test.

Figure IV.11: Éprouvette après le test.

IV.3.3. Test de traction uniaxiale

Le test de traction mécanique est réalisé dans une machine uniaxiale de type a Allemand GALDABAINI 1890 a l'aide d'un logiciel qui nommé SUN, avec une vitesse de tirage de 20mm/s.

Une éprouvette de type 2 est utilisée (voir figure IV.12).

Des courbes contrainte-déformation

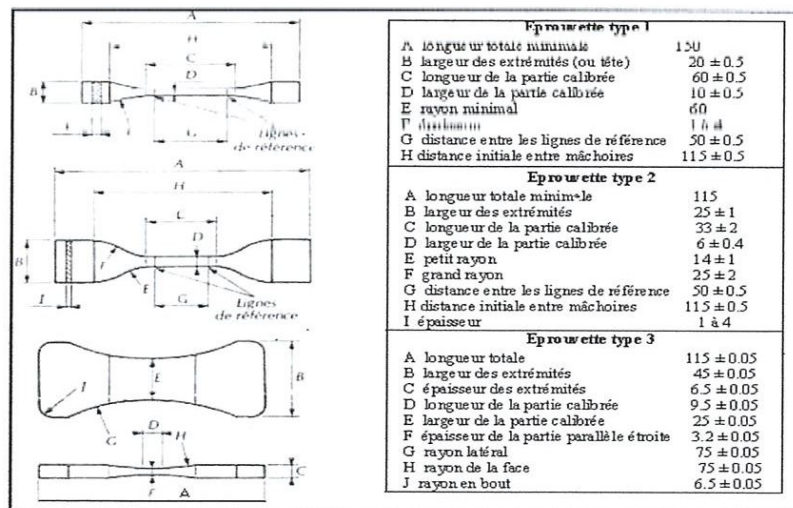


Figure IV.12: Eprouvettes de traction (selon la norme ISO 527)

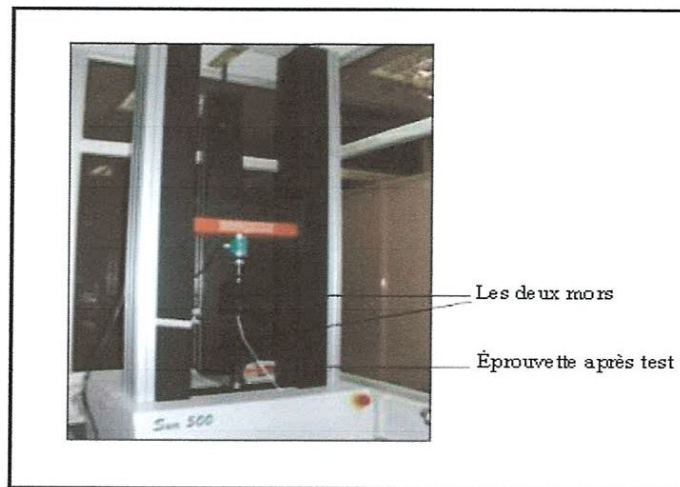


Figure IV.13: Machine de traction.

CHAPITRE V :
CARACTERISATION DES
NANOCOMPOSITES
PEHD/PGS PREPARES PAR VOIE
FONDU

Chapitre V :

CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES PEHD/PGS PREPARES PAR VOIE FONDU

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus lors de la caractérisation des nanocomposites PEHD/PGS préparés par voie fondu à différents taux de palygorskite (1, 3 et 5% en masse de PGS). Les mélanges ont été préparés par malaxage et des plaques de deux épaisseurs, 2 et 3mm, ont ensuite été élaborées par moulage par compression. L'ensemble des échantillons préparés ont fait l'objet d'une caractérisation des propriétés mécaniques, physiques et thermiques en utilisant les techniques suivantes:

- Indice de fluidité (Melt Flow Index: MFI)
- Point de ramollissement Vicat
- Dureté SHORE D
- Résistance au choc Izod
- Densité
- Traction uni axiale (Élongation à la limite d'élasticité)

I. Caractérisation des propriétés thermiques des nanocomposites PEHD/PGS

I.1. Indice de fluidité (Melt Flow Index: MFI)

Le Melt Flow Index (MFI) est un test de contrôle de qualité qui mesure l'écoulement d'une résine à travers une filière. Il peut nous renseigner sur les éventuels changements dans la structure des chaînes macromoléculaires. Les résultats de MFI pour les différents mélanges sont présentés sur le tableau suivant:

Tableau V.I: Indice de fluidité à chaud des mélanges PEHD/PGS.

Composition	PEHD	PEHD/PGS1	PEHD/PGS3	PEHD/PGS5
MFI (g/10min)	0,600	0,140	0,172	0,193

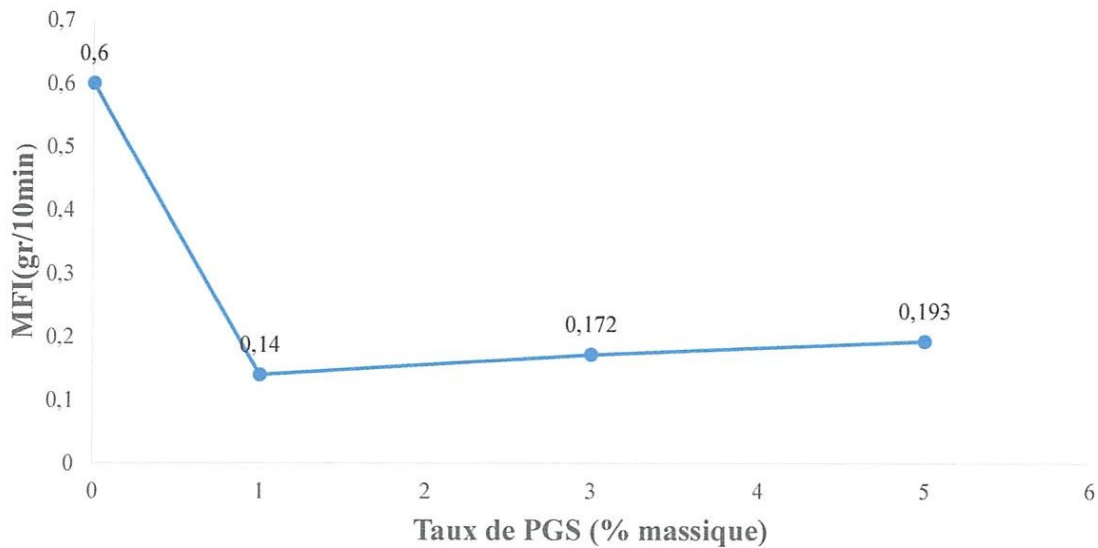


Figure V.1: Variation de l'indice de fluidité en fonction des pourcentages de PGS.

La figure V.1 représente la variation de l'indice de fluidité en fonction du pourcentage en PGS pour les mélanges PEHD/PGS.

On remarque une chute brutale de la valeur de l'indice de fluidité dès l'introduction de 1 % en masse de la nanocharge. En effet, sa valeur passe de 0,6 pour le PEHD vierge à 0,140 g/10min pour le PEHD/PGS1. Cette diminution pourrait s'expliquer par un écoulement plus difficile du matériau chargé. Ce résultat attendu est dû à l'augmentation du poids moléculaire des nanocomposites en raison de l'apparition de longues chaînes macromoléculaires dues à une augmentation des liaisons. En effet, le résultat observé se traduit par la présence d'interactions entre le polymère et la nanoargile via des liaisons hydrogène. Il est évident que l'argile a engendré une augmentation de la viscosité du polymère.

Des études menées sur le comportement rhéologique de nanocomposites à base de polystyrène (PS) et une Montmorillonite [42-43], ont montré que l'indice de fluidité diminue en fonction du taux de charge et ce résultat a été expliqué par une augmentation de la viscosité du mélange provoqué par une difficulté d'écoulement due à la gêne engendrée par les feuillets d'argile.

Sur la même figure, on remarque que la valeur de l'indice de fluidité à chaud augmente légèrement avec l'augmentation du taux charge. Sa valeur passe de 0,140g/10min pour un taux de charge de 1% à 0,172 et 0,193 pour des taux de 3 et 5% en masse, respectivement. Cette augmentation n'est pas très significative et pourrait être expliquée par une mauvaise dispersion de l'argile dans la matrice quand on augmente sa concentration massique.

I.2. Point de ramollissement Vicat

Cette méthode d'analyse indique la température effective à laquelle commence le ramollissement du produit, c'est-à-dire au-delà de laquelle la pénétration de l'aiguille augmente rapidement. Les résultats sur le Point de ramollissement Vicat obtenus pour les nanocomposites PEHD/PGS sont présentés sur le tableau V.II.

Tableau V.II: Résultats du point Vicat pour les mélanges PEHD-PGS.

Composition	PEHD	PEHD/PGS1	PEHD/PGS3	PEHD/PGS5
Tm (°C)	123	126.8	128.5	130.6

En portant les valeurs des températures de ramollissement Vicat en fonction du pourcentage en PGS on obtient la figure ci-dessous:

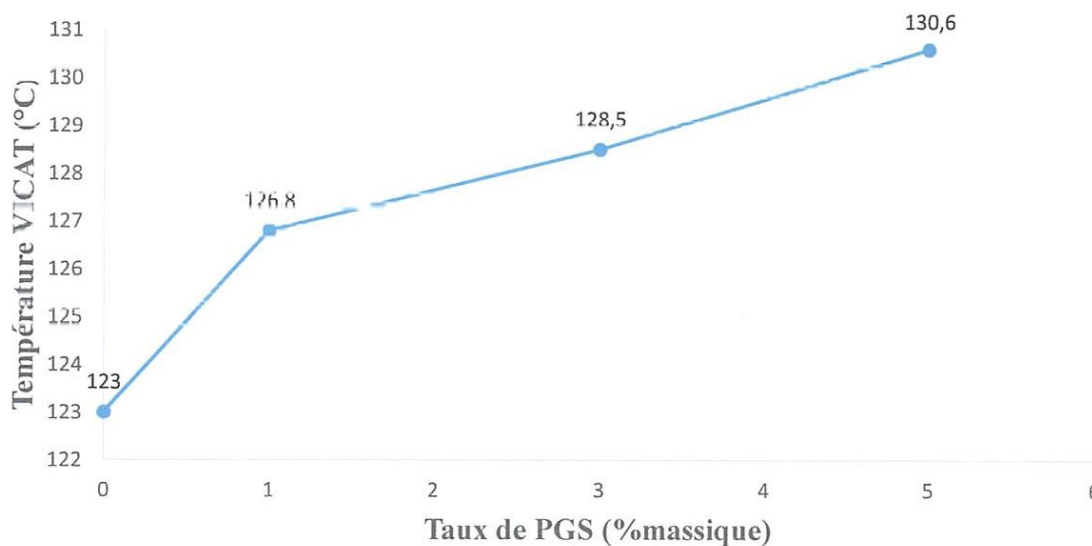


Figure V.2: Variation de la température de ramollissement Vicat en fonction du pourcentage de PGS.

La figure V.2 illustre les variations de la température de ramollissement Vicat des mélanges PEHD/PGS. Selon ces résultats, on observe que la température Vicat augmente de plus de 3°C dès l'introduction de 1% en masse de PGS et l'augmentation reste progressive en fonction du taux de charge. La température de ramollissement augmente de plus de 7°C pour le nanocomposite PEHD/PGS5 en comparaison avec le PEHD vierge.

On note que l'ajout de la PGS dans la matrice PEHD a un effet sur la température de ramollissement Vicat du polymère. Ce résultat significatif pourrait être dû à l'augmentation de

la rigidité du mélange en présence de l'argile connue elle-même pour son caractère rigide. Ce résultat est en parfaite adéquation avec ceux de la littérature obtenus sur différents nanocomposites.

En effet, il a également été rapporté que l'augmentation des propriétés thermiques des composites à base de matrice polymère est provoqué par une réduction de la mobilité des chaînes polymères due aux interactions entre la nanocharge et les chaînes macromoléculaires du polymère [44].

K.D. Min et Al. [2], dans une étude menée sur les nanocomposites PEHD/MMT, ont expliqué l'augmentation de la résistance thermique des nanocomposites pourrait être due à une augmentation du degré de cristallinité.

De plus, ces résultats rejoignent ceux obtenus précédemment avec la mesure de l'indice de fluidité.

II. Étude des propriétés mécaniques des nanocomposites PEHD/PGS

II.1. Dureté SHORE D

La dureté SHORE D est une propriété complexe à mesurer, elle exprime la résistance des matériaux polymères à la déformation. Elle est déterminée selon des méthodes légèrement modifiées initialement employées dans les essais des métaux. Rappelons que nous avons réalisé 3 essais pour chaque formulation et une moyenne a été ensuite calculée. Les résultats de la dureté SHORE D pour les différents nanocomposites élaborés sont les suivants:

Tableau V.III: Résultats de la dureté SHORE D pour les mélanges PEHD/PGS.

Composition	PEHD	PEHD/PGS1	PEHD/PGS3	PEHD/PGS5
Dureté 1	80,32	55	54	55
Dureté 2	80,34	60	54	55
Dureté 3	80,33	53	53	57
Dureté moyenne	80,33	56	53,66	55,66

La variation de la dureté SHORE D en fonction du pourcentage de PGS est représentée dans le graphique suivant:

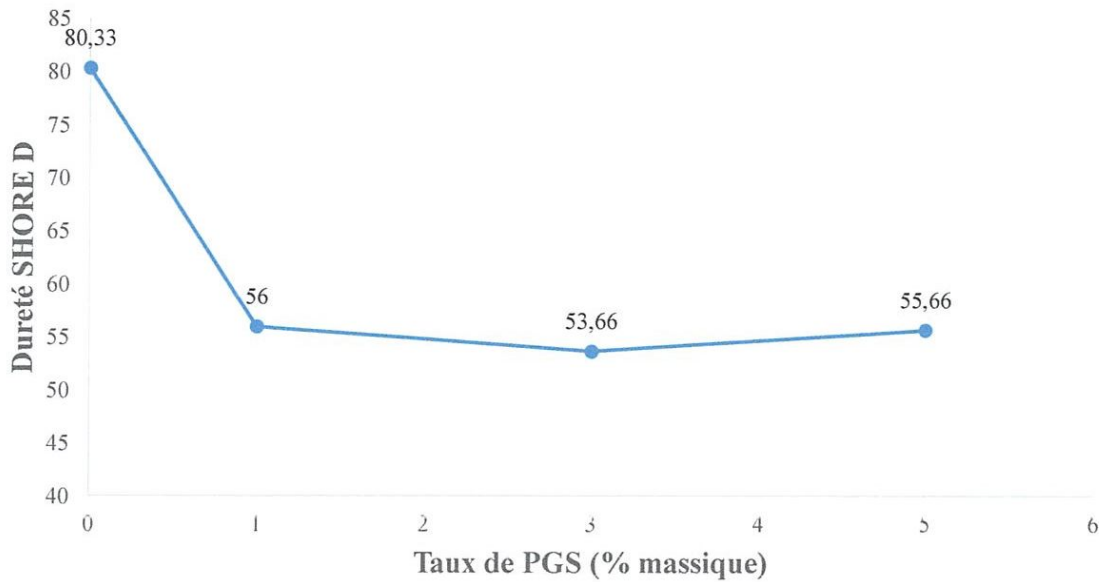


Figure V.3: Variation de la dureté SHORE D en fonction du pourcentage de PGS.

La figure V.3 montre la variation de la dureté SHORE D en fonction de taux de PGS pour les mélanges PEHD/PGS.

D'après cette figure, on remarque que la dureté SHORE D du PEHD vierge est plus élevée que celles des mélanges PEHD/PGS. Sa valeur chute de 80,33 pour le PEHD à 56 pour le PEHD/PGS1.

On observe également une légère diminution de la dureté en fonction du taux de charge voir même une quasi stabilité de cette propriété dans les nanocomposites étudiés. Ce résultat est en contradiction avec ceux trouvés sur des nanocomposites renforcés de charge lamellaires (i.e. Montmorillonite) [46].

Ce résultat est probablement dû aux conditions de réalisation du test ou à la mauvaise dispersion de la charge. Il devra être vérifié par d'autres techniques d'analyse des propriétés mécaniques.

II.2. Résistance au choc Izod

La résistance au choc caractérise l'énergie absorbée par le matériau au cours de la rupture d'un barreau lisse ou entaillé, sous l'action d'un percuteur doué d'une énergie cinétique suffisante. Elle mesure la résistance d'un matériau à absorber un choc, autrement dit sa résilience.

Les résultats de la résistance au choc mesurée par la méthode Izod sont résumés sur le tableau suivant:

Tableau V.IV: Résultats de la résilience Izod pour les mélanges PEHD/PGS.

Compositions	PEHD	PEHD/PGS1	PEHD/PGS3	PEHD/PGS5
R1 (J/m)	0,222	0,414	0,396	0,289
R2 (J/m)	0,221	0,390	0,369	0,294
R3 (J/m)	0,223	0,458	0,369	0,285
R moyenne (J/m)	0,222	0,420	0,378	0,289

La variation de la résistance au choc en fonction des pourcentages en PGS est présentée dans le graphique suivant:

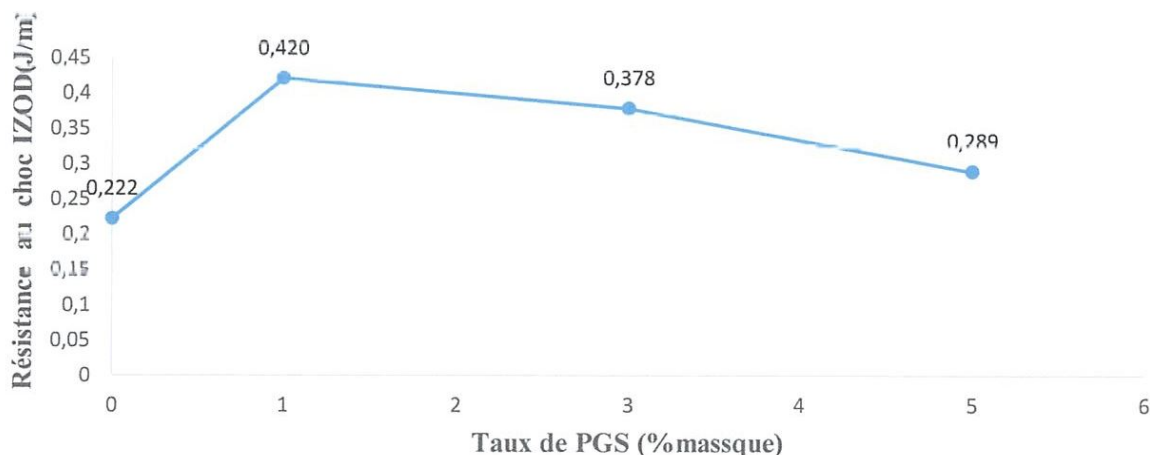


Figure V.4: Variation de la résistance au choc IZOD en fonction de taux de PGS.

La figure V.4 montre la variation la résistance au choc IZOD en fonction de taux de PGS pour les mélanges PEHD/PGS.

Selon ces résultats, on observe une augmentation de la résistance au choc des matériaux élaborés avec l'introduction de la charge palygorskite. Cette augmentation est néanmoins plus significative pour le taux de 1% en masse de PGS, puisque la valeur de la résistance au choc passe de 0,222 pour le polymère vierge à 0,420 pour le nanocomposite à 1% de charge. En effet, la croissance de presque 50% de la résistance est synonyme d'une plus grande ténacité du mélange obtenu qui pourrait s'expliquer par une meilleure dispersion de l'argile fibreuse au sein de la matrice PEHD, à cette concentration (1% en masse).

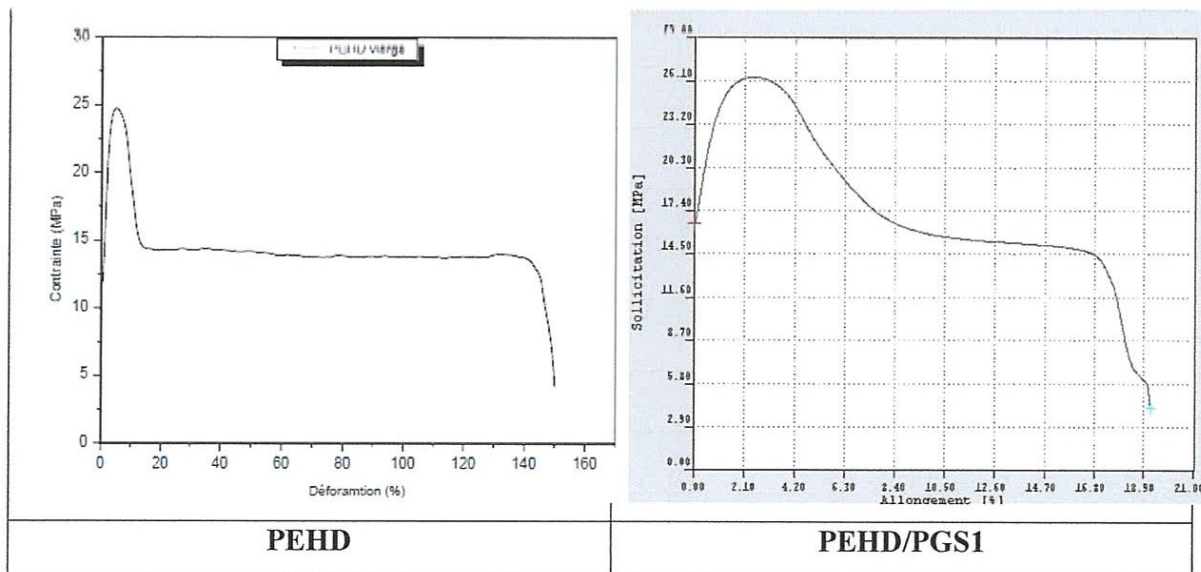
A des concentrations plus élevées, et en nous basant sur les résultats précédents, on pourrait supposer que l'argile n'est bien dispersée et forme des agglomérats au sein de la matrice. Il est connu que les agglomérats agissent tels des défauts et fragilisent le matériau. Ce résultat devrait être confirmé par des analyses de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB) ou pour plus de précision par microscopie électronique à transmission (MET). Nous n'avons malheureusement pas pu accéder à ces deux techniques en raison de leur indisponibilité.

Les résultats de cette analyse indiquent que les propriétés des mélanges sont directement affectées par l'état de dispersion des particules d'argile, et dans notre cas, aussi par l'orientation des fibres. Dans tous les cas, la résistance au choc est supérieure à celle du PEHD non renforcé.

II.3. Traction uni axiale : (Élongation à la limite d'élasticité)

Une des caractéristiques les plus remarquables des thermoplastiques semi-cristallins est leur faculté à subir une grande déformation plastique avant la rupture à la température ambiante.

Les résultats du test de traction mécanique des nanocomposites étudiés présentés sur les figures suivantes.



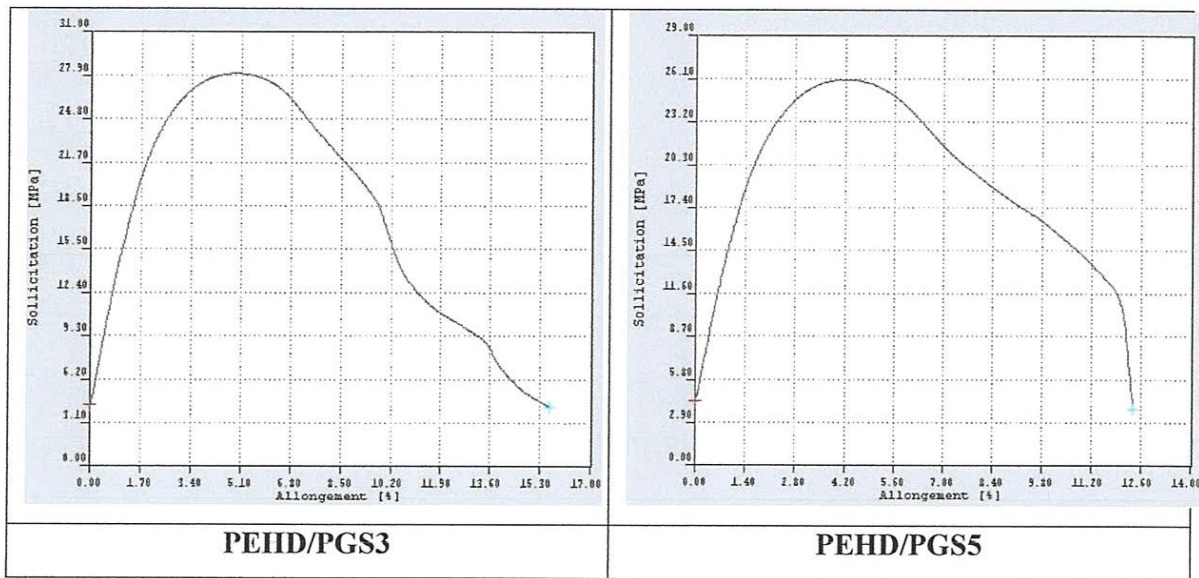


Figure V.5: Courbes contrainte-déformation du PEHD et des nanocomposites PEHD/PGS.

La courbe de traction du PEHD pur montre que ce dernier présente le comportement classique des matériaux ductiles avec seuil d'écoulement. On observe une zone élastique linéaire caractéristique d'une déformation réversible du matériau due à sa phase amorphe. Cette zone se termine par un seuil d'écoulement où la contrainte est maximale, ce seuil est aussi dit limite élastique. Ensuite, vient une partie plastique qui se termine par la rupture du matériau.

Dès l'ajout de la nanocharge, on observe que les courbes changent de forme ce qui se rapproche du comportement d'un matériau fragile. On note que la contrainte au seuil d'écoulement est plus élevée dans le cas des nanocomposites en comparaison avec le polymère vierge alors que l'allongement à la rupture diminue de façon drastique.

Les paramètres mécaniques déterminés à partir de ces courbes sont représentés sous forme de courbes dans la figure V.6.

Tableau V.V : Paramètres mécaniques des nanocomposites PEHD/PGS.

Taux de PGS (%)	PEHD	PEHD/PGS1	PEHD/PGS3	PEHD/PGS5
Allongement à la rupture (%)	150	19	15,3	12,6
Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	24	26	28	27

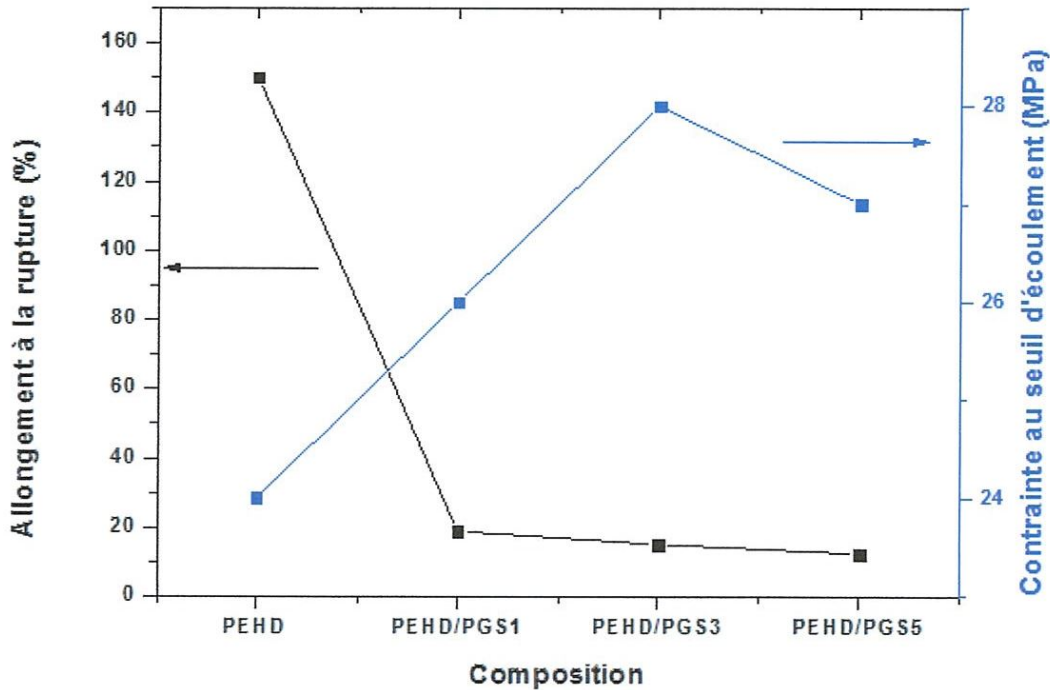


Figure V.6: Evolution de l'allongement à la rupture (%) et de la contrainte au seuil d'écoulement (MPa) en fonction de la composition du mélange.

L'analyse de la courbe V.6 montre que l'allongement à la rupture du PEHD chute drastiquement avec l'ajout de la nanocharge. Sa valeur continue à baisser en fonction de l'augmentation du taux de palygorskite. Ainsi, en présence de 5% de palygorskite, l'allongement à la rupture passe de 150% à environ 12%. Ce résultat logique est souvent expliqué par le caractère rigide de la charge et par l'agglomération de ses particules au sein de la matrice. Ces agglomérats agissent comme des défauts ou des sites préférentiels pour la propagation des craquelures à l'origine de la baisse des propriétés mécaniques à la rupture.

D'un autre côté, on note sur la même figure, une augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement. Cette augmentation signifie une augmentation du module d'élasticité et par conséquent une amélioration de la rigidité du matériau. En raison de la difficulté rencontrée pour accéder aux données de la courbe, il nous a été difficile de déterminer la pente qui permettrait de calculer le Module d'Young et nous avons choisis de prendre en considération le paramètre de la contrainte afin d'évaluer la rigidité de nos échantillons.

La valeur de la contrainte au seuil d'écoulement est passée de 24MPa pour le PEHD à une moyenne de 27MPa pour les nanocomposites qui en sont issus. Ce résultat se traduit par une

plus grande résistance à la déformation qui est due à la rigidité de l'argile. Ce résultat est en effet, en accord avec ceux de la littérature.

Il est admis que les améliorations des propriétés mécaniques des nanocomposites sont dépendantes de l'état de dispersion des charges dans la matrice [47]. Dans le cas de la palygorskite, celle-ci ne peut pas s'intercaler ni s'exfolier en raison de sa forme fibreuse, donc les améliorations en termes de rigidité, ne peuvent être liées qu'à l'état de dispersion des fibres au sein de la matrice et leur interaction interfaciale avec celle-ci via formation de liaisons hydrogène.

III. Caractérisation des propriétés physiques des nanocomposites PEHD/PSG

III.1. Densité

La densité est mesurée par la technique de la colonne à gradient de densité. Cette colonne est contient une solution d'isopropanol, 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.

Les résultats de la mesure de la densité des mélanges PEHD/PGS sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau V.VI: Résultats de la densité pour les mélanges PEHD/PGS.

Composition	PEHD	PEHD/PGS1	PEHD/PGS3	PEHD/PGS5
Densité	0,9555	0,9617	0,971	0,9762

La variation de la densité est ensuite tracée en fonction des pourcentages en PGS pour être illustrée dans la figure suivante:

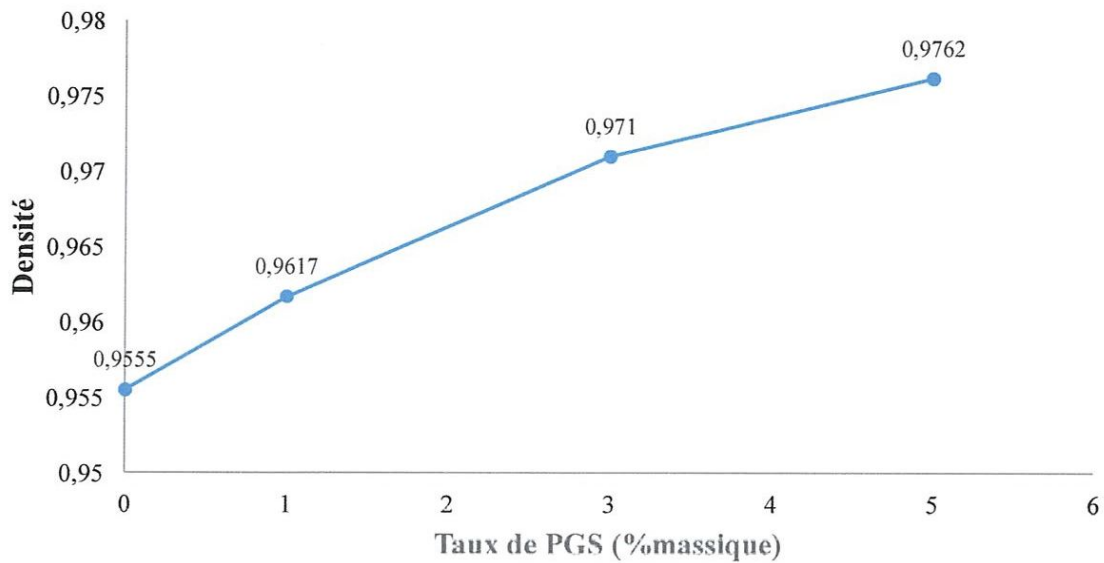


Figure V.7: Variation de la densité en fonction des pourcentages de PGS.

D'après les résultats de la densité qui sont présentés sur le tableau VI et illustrés dans la figure V.7, on observe que la densité des matériaux chargés par la PGS est supérieure à celle de la matrice pure (PEHD) et elle augmente progressivement avec l'augmentation du pourcentage en PGS. La valeur passe de 0,9617 pour 1% jusqu'à 0,9762 pour 5% en poids de PGS, ce qui pourrait s'expliquer par l'ajout d'une masse supplémentaire de PGS dans le polymère neutre. La présence d'un adjuvant ou d'une charge augmenterait la densité du polymère.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressées à l'étude d'un nanocomposite à base de Polyéthylène Haute Densité (PEHD) chargé d'une argile fibreuse Algérienne de type Palygorskite. Le PEHD utilisé est extrait du complexe pétrochimique CP2K de SKIKDA. L'étude avait pour objectif d'étudier l'influence de cette argile sur les propriétés du polymère.

Quatre formulations ont été préparées par voie fondu par malaxage en variant le pourcentage massique de la nanocharge au sein de la matrice. Des films et des plaques ont ensuite été préparés par le procédé de moulage par compression. Les échantillons élaborés ont fait l'objet d'une caractérisation de certaines propriétés thermiques à savoir l'indice de fluidité à chaud et le point de ramollissement Vicat. Les propriétés mécaniques ont été déterminées par des tests de Dureté SHORE D, la mesure de la résistance au choc Izod et les tests de traction uniaxiale. La densité des échantillons a également été déterminée.

On peut conclure à partir des résultats obtenus par les différentes techniques ce qui suit :

- La PGS augmente la viscosité du PEHD et a un effet significatif sur sa fluidité.
- L'ajout de faibles taux de PGS, même 1% en masse, augmente la dureté du PEHD, résultat confirmé par le test Vicat, la dureté Shore D, la résistance au choc et la traction uniaxiale.
- L'amélioration des propriétés des nanocomposites est directement liée à l'état de dispersion des fibres au sein de la matrice et leur interaction à l'interface de la matrice polymère.
- La présence de la nanocharge PGS augmente la densité du PEHD.

Pour conclure, nous pouvons dire que l'insertion d'une argile fibreuse telle que celle utilisée dans notre étude (Palygorskite) au sein d'une matrice PEHD, pourrait représenter une voie prometteuse pour le renforcement de ce polymère et particulièrement l'augmentation de sa rigidité, propriété recherchée dans certaines applications. L'utilisation de la palygorskite est intéressante pour plusieurs raisons :

- d'un point de vue technique en améliorant certaines propriétés ;
- du côté scientifique pour comprendre le comportement de nouvelles argiles fibreuses autre que les argiles lamellaires fréquemment utilisées comme renfort dans les polymères telles que la Montmorillonite ;

- d'un point de vue écologique en utilisant un renfort issu d'une ressource renouvelable et non polluante;
- et économique car la palygorskite est disponible dans des dépôts naturels, très peu coûteuse et facile à extraire.

En perspectives et pour compléter l'étude que nous avons entamée, nous proposons dans un premier temps de développer des techniques pour le traitement organique ou par des silanes de la surface de la palygorskite pour la rendre plus compatible avec le PEHD ou d'autres polymères organiques. Une autre alternative est d'utiliser un agent de couplage pour l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre la nanocharge et le polymère.

Nous proposons également d'étudier d'autres propriétés des nanocomposites PEHD/PGS en utilisant des techniques telles que l'IRTF pour évaluer les changements structuraux, la microscopie électronique à transmission (MET) pour analyser l'état de dispersion de la nanocharge au sein de la matrice et l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour déterminer l'effet de la charge sur la stabilité thermique des nanocomposites.

ANNEXE

ANNEXE

I. Préparation et traitement des matières premières

1. ÉTHYLÈNE

L'éthylène est le principal réactif du procédé, il est reçu dans l'usine, moyennant une tuyauterie provenant du complexe CPIK adjacent à celle-ci, à 16,9bars et à température ambiante. L'éthylène est considéré de grande pureté s'il a une basse teneur en oxygène, monoxyde de carbone, soufre, peroxydes ou carbonyles et eau. L'éthylène qui provenait de CPIK contenait des teneurs en CO, CO₂, humidité, O₂, acétylène, méthanol supérieures au seuil toléré, ce qui constituait des poisons pour le catalyseur.

Il devait être traité pour éliminer certains composés, avant d'être utilisé dans le processus de production. Les impuretés présentes dans l'éthylène sont faciles à éliminer [9].

a. Élimination de l'acétylène

Le réacteur d'élimination de l'acétylène **950-101**, a un diamètre de 1524mm et une hauteur de 3340mm. Il contient 2453kg de catalyseur BASF RO-20/13, pour l'élimination de l'acétylène par addition de l'hydrogène. Le catalyseur est situé sur deux lits superposés, chacun d'une épaisseur de 150mm. Ils sont composés de sphères inertes.

Le réacteur fonctionne aux conditions d'opération normales suivantes:

- Débit d'éthylène : 23,190kg/h
- Pression: 15,8kg/cm²g
- Température : 20 à 40°C
- Débit de l'hydrogène: 0 à 37,5g/h

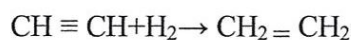
Les conditions de régénération sont :

- Pression : 3,8kg/cm²g
- Température : 425°C

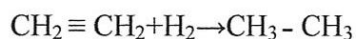
La teneur en acétylène dans le courant d'éthylène ainsi que le débit d'éthylène déterminent le débit d'hydrogène à ajouter au réacteur à travers un contrôleur de débit.

L'hydrogène passe à travers le filtre **350-133**, où sont éliminées les particules solides, puis il se mélange avec l'éthylène et ils passent au convertisseur de l'acétylène. Celui-ci est conçu pour un débit d'hydrogène maximum de 25kg/h, aux conditions de service [9].

L'élimination de l'acétylène se fait selon la réaction suivante :



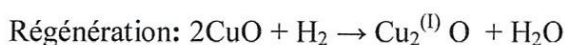
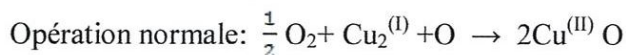
En présence d'un excès d'hydrogène et d'une température très élevée, on aura la réaction secondaire suivante:



b. Élimination de l'oxygène

De la sortie du compresseur d'éthylène **160-101**, le courant arrive au réacteur d'élimination de l'oxygène **950-103**, à travers le réchauffeur d'éthylène fonctionnant à la vapeur d'eau **410-101**, pour maintenir la température dans le courant d'éthylène d'alimentation aux réacteurs à 124°C; Le réacteur d'élimination de l'oxygène a un diamètre de 1525mm et une hauteur de 7170mm. Il contient 12350kg de catalyseur BASF R3-15 réparti sur deux lits superposés, chacun d'une épaisseur de 150mm d'épaisseur.

Réactions mises en jeu :



Les conditions normales d'opération sont :

- Débit de l'éthylène : 23,190kg/h
- Pression: 57,2kg/cm²g
- Température : 124°C

Les conditions de regeneration sont :

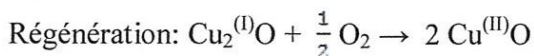
- Pression: 3,8kg/cm²g
- Température: 210°C

En opération normale, le flux d'éthylène à travers le réacteur est dans le sens descendant. Un seul réacteur se trouvera en service. Le second sera en régénération [9].

c. Élimination du monoxyde de carbone

Le courant d'éthylène continue son parcours en passant par les réacteurs d'élimination du monoxyde de carbone **950-104 A/B** qui ont un diamètre de 1525mm et une hauteur de 7170mm. Les réacteurs contiennent 12350kg de catalyseur BASF R3-15 réparti sur deux lits Superposés [9].

Le monoxyde de carbone est éliminé dans le réacteur selon la réaction suivante :



Le catalyseur utilisé est à base de : $Cu^{(II)} O$

Les conditions normales d'opération sont:

- Débit de l'éthylène: 23,190kg/h
- Pression: 57,2kg/cm²g
- Température : 124°C

Les conditions de régénération sont:

- Pression: 3,8kg/cm²g
- Température: 200°C

d. Élimination du dioxyde de carbone

En opération normale, le courant d'éthylène provenant du fond du réacteur d'élimination de monoxyde de carbone **950-104 A/B**, entre dans le refroidisseur d'éthylène à l'entrée du sécheur **410-103**, où il est refroidi jusqu'à une température de 38°C. De celui-ci, il passe au séparateur du refroidisseur d'éthylène et puis au sécheur **950-105**, pour alimenter enfin le réacteur d'élimination du dioxyde de carbone **950-106 A/B**.

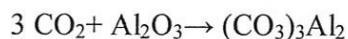
Le dioxyde de carbone présent dans le courant d'éthylène doit être éliminé, car c'est un poison fort pour le catalyseur XPF utilisé dans la réaction de polymérisation. Les réacteurs **950-106 A/B** d'un diamètre de 1830mm et d'une hauteur entre tangentes de 8365mm contiennent 2 types d'alumines répartis sur deux lits superposés, les lits sont composés de sphères inertes DENSTONE 57.

Le lit inférieur supporte 4757kg d'alumine SELEXSORB CD, tandis que le lit supérieur supporte 7983kg de sphères d'alumine SELEXSORB COS.

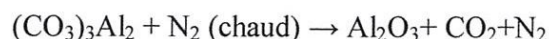
Le dioxyde de carbone forme un composé complexe avec l'oxyde de sodium à l'intérieur de la structure moléculaire de l'alumine. Il sera retenu par l'alumine jusqu'à ce que les gaz chauds de régénération rompent les liaisons et que le dioxyde de carbone soit entraîné hors du lit [9].

- La réaction d'élimination du dioxyde de carbone :

Opération normale: $\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3 \text{Na}_2$



Régénération: $\text{CO}_3 \text{Na}_2 + \text{N}_2 \text{ (chaud)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{N}_2$



Le catalyseur utilisé est à base de Al_2O_3 , Na_2O_3 et de la composition suivante :

Tableau A. I: composition de catalyseur utilisé.

Al_2O_3	95% en poids
SiO_2	0,02% en poids
FeO_3	0,02% en poids
Na_2O	0,3% en poids

En opération normale, le courant d'éthylène provenant du fond du réacteur d'élimination de CO, **950-104 A/B**, entre dans le refroidisseur d'éthylène à l'entrée du sécheur, **410-103 (PB-B-1005)**, où il est refroidi jusqu'à une température de 38°C. De celui-ci, il passe au Séparateur du refroidisseur d'éthylène au sécheur **950-105**, d'où il s'alimente au Réacteur d'élimination de dioxyde de carbone, **950-106 A/B** [9].

Les conditions normales d'opération sont:

- Débit de l'éthylène: 23,190kg/h
- Pression: 56,kg/cm²g
- Température: 38°C

Les conditions de régénération sont:

- Pression: 3,8kg/cm²g
- Température: 290°C

e. Élimination de l'eau et du méthanol

L'éthylène est séché dans les sécheurs **950-107 A/B**, dont les dimensions sont de 1830mm de diamètre et 7010mm de hauteur.

Le flux de l'éthylène traversant le lit est dans le sens ascendant. L'eau et le méthanol éliminés du courant d'éthylène sont retenus dans un lit à tamis moléculaire, ZEOCHEM 13X, composé de 8975kg de sphères d'un diamètre de 2 à 3mm environ. Le tamis est réparti sur deux lits superposés, chacun d'eux est d'une épaisseur de 150mm, composés de sphères inertes DENSTONE 57, dont le diamètre est de 6,4mm pour le lit inférieur et 3,2mm pour le lit supérieur. Ce type de tamis a une certaine capacité de retenir le dioxyde de carbone, mais pas avec la même efficacité que le lit d'alumine disposé à cet effet dans le réacteur précédent [9].

Les conditions normales d'opération sont:

- Débit de l'éthylène: 23,190kg/h
- Pression: 56,2kg/cm²g
- Température: 38°C

Les conditions de régénération sont :

- Pression: 3,8kg/cm²g
- Température: 290°C

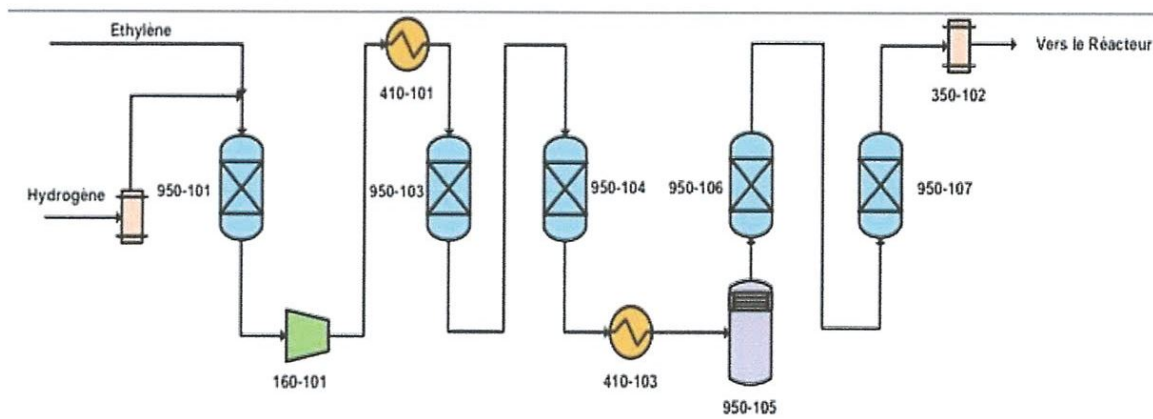


Figure A.1: Traitement de l'éthylène dans la série des traiteurs.

2. HEXÈNE

L'hexène est le composé ajouté au réacteur pour produire des copolymères. L'hexène en petites quantités altère la structure moléculaire du polymère et change donc les propriétés physiques de ce dernier. L'hexène, qui provient de l'étranger, a une composition différente de celle requise pour la réaction. La composition de l'hexène après traitement est présentée dans le tableau suivant:

Tableau A. II: Composition de l'hexène après traitement.

Le constituant	% après traitement
Hexène C ₆ H ₁₂	96,0% en poids, min.
n-Hexane C ₆ H ₁₄	1,5% en poids, max.
Vinylidènes	1,75% en poids, max.
H ₂ O	< 1,0 ppm en poids, max.
O ₂	< 1,0 ppm en poids, max.
N ₂	< 1,0 ppm en poids, max.
Soufre total	< 1,0 ppm en poids, max.

La densité du produit est contrôlée par l'addition de l'hexène. Les autres propriétés qui en sont affectées sont la flexibilité, la cristallisation et la résistance à la rupture. C'est dans l'hexène aussi que se trouve l'antistatique (produit qui empêche l'encrassement des parois) au sein du pot d'addition de l'antistatique **950-151**.

L'hexène est soumis à un processus d'élimination de l'eau et du gaz absorbés dans le courant. Pour cela, il est traité dans la colonne de dégazage **950-111**. Celle-ci est composée de deux lits de 0,5m³ chacun, remplis d'anneaux pall en acier inoxydable, pour l'élimination de l'eau et d'autres composés légers présents dans le courant d'hexène.

La colonne dispose en tête d'un plateau de cheminée, avec extraction latérale pour recueillir, dans le pot l'eau qui s'est condensée dans le condenseur de tête. L'alimentation de la colonne entre au-dessus du plateau de cheminée et tombe avec le reflux provenant du condenseur de tête, au distributeur de liquide. L'hexène dégazé tombe dans le réservoir situé au fond de la colonne. A la sortie de la colonne, l'hexène est séché dans le traiteur d'élimination de l'eau **950-114**, qui fonctionne par l'adsorption de celle-ci dans les tamis moléculaires [9].

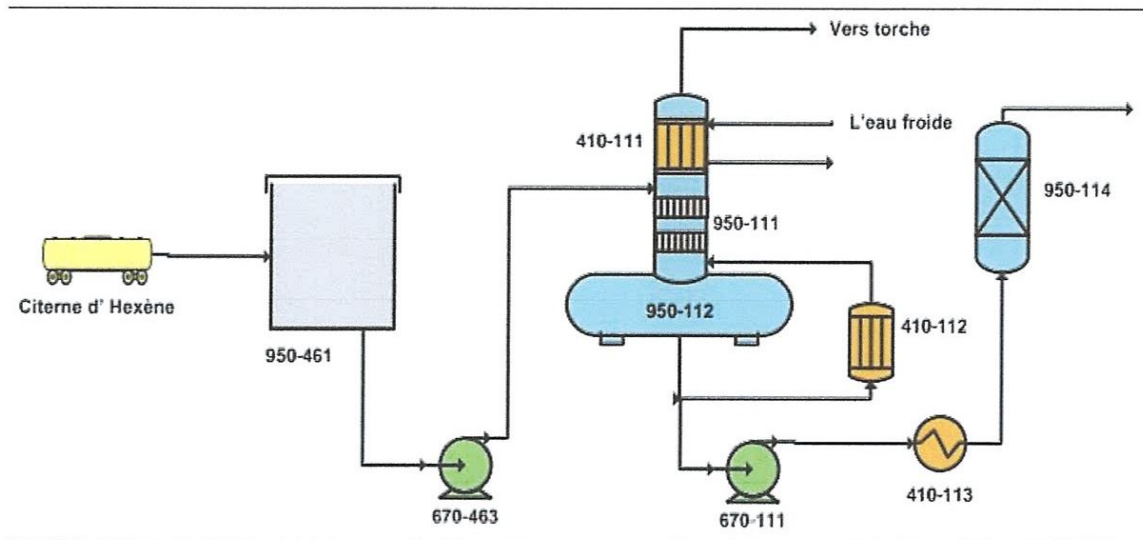


Figure A.2: Traitement de l'Hexène.

3. ISOBUTANE

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

- **L'isobutane frais:** est utilisé dans les systèmes d'addition des catalyseurs (PF et XPF), dans le système d'addition des co-catalyseurs, dans le dépôt de chargement de scavenger et dans la pompe du réacteur, comme produit de nettoyage et lavage afin d'éviter d'éventuels bouchons de polymères pouvant obstruer les orifices et les lignes de petits diamètres. Il est aussi utilisé pour apporter l'appoint nécessaire au bon fonctionnement de la réaction.

L'isobutane frais est soumis à un processus d'élimination de l'eau et du gaz absorbés dans la colonne de dégazage **950-122**, d'un diamètre de 406,4mm et d'une hauteur de 8745mm, à une pression de design de $10,7\text{kg/cm}^2\text{g}$ et une température de design de 90°C . Elle est composée de deux lits de $0,40\text{m}^3$ chacun, remplis d'anneaux pall en acier inoxydable d'un diamètre de 25mm, pour l'élimination de l'eau et d'autres matières légères du courant d'isobutane. La colonne dispose en tête d'une cheminée et d'un plateau de soutirage pour recueillir l'eau qui s'est condensée dans le condenseur de tête **410-121**.

A la sortie de la colonne, l'isobutane est séché dans le traicteur d'élimination de l'eau **950-114**, qui fonctionne par adsorption à l'aide de tamis moléculaires [9].

4. HYDROGENE

L'hydrogène est ajouté au réacteur pour contrôler l'indice 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 en hydrogène augmente l'indice de fluidité du polymère. La composition de l'hydrogène après traitement est la suivante [9].

Tableau A. III: Composition de l'hydrogène après traitement.

Le constituant	% après traitement
Hydrogène H ₂	99,9% mol. min.
Méthane CH ₄	< 20 ppm en poids, max.
CO	< 1,0 ppm en poids, max.
CO ₂	< 1,0 ppm en poids, max.
H ₂ O - 51°C Point de rosée	< 1,0 ppm en poids, max.
O ₂	< 1,0 ppm en poids, max.

L'hydrogène est séché dans le sécheur **950-132 A/B** d'une épaisseur de calorifugeage de 50mm. L'eau éliminée du courant d'hydrogène est retenue dans un lit de tamis moléculaire de sécheur ZEOCHEM 13X. Avant son entrée dans le réacteur, l'hydrogène passe par le filtre **950 131 A/B**. Le tamis est composé de deux lits superposés, chacun d'eux de 150mm d'épaisseur, composés des sphères inertes.

Les conditions de design de pression et de température sont de 61kg/cm²g et 63°C respectivement en opération normale, 9,75kg/cm²g et 315°C pendant la régénération. Le filtre **350-131 A/B** élimine du courant d'hydrogène (3,8m³/h) les particules dont le diamètre est supérieur à 5µm, moyennant une surface filtrante de 0,92m², dans une seule cartouche de Polypropylène [9].

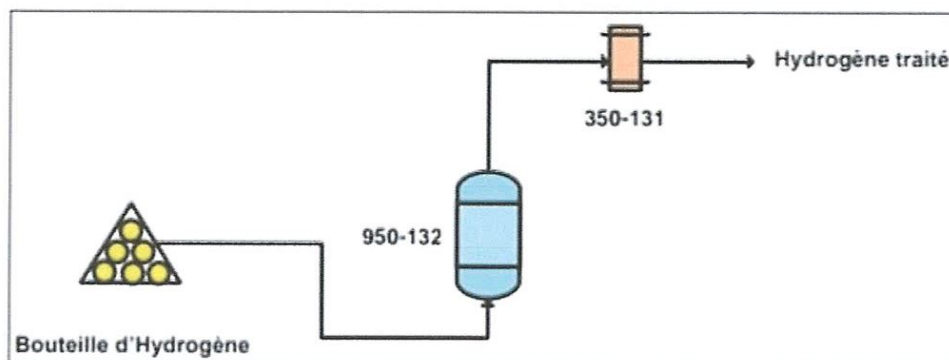


Figure A.5: Traitement de l'hydrogène.

5. Le catalyseur de la polymérisation PF et son activation

Le catalyseur de la réaction de polymérisation est le chrome de type PF (PHILLIPS).

Avant d'être incorporé au réacteur, il exige un processus préalable d'oxydation (activation), il doit être activé moyennant le chauffage, par lots, dans un lit fluidisé avec de l'air chaud sec provenant de l'usine, à des températures qui atteignent 982°C.

L'objectif principal de l'activation du catalyseur PF est d'éliminer l'eau et les produits volatils par contact avec l'air sec et chaud dans le lit fluidisé. En plus de l'élimination de l'eau du catalyseur, le changement de l'état d'oxydation du chrome a lieu, de $\text{Cr}^{(\text{III})}$ à $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ (changement de la valence de 3 à 6). Dans le réacteur, en contact avec l'éthylène, la valence du chrome passe de $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ à $\text{Cr}^{(\text{II})}$. Ce dernier polymérise l'éthylène en polyéthylène.

Pour effectuer cette opération, il faut que l'air d'activation se trouve dans des conditions déterminées. Il faut qu'il soit à une température de rosée de -82°C à la pression d'opération. Pour cela, l'air provenant du système d'air instrument de l'usine traverse l'unité de séchage de l'air.

En général, la productivité du catalyseur est en fonction du temps de résidence du polymère, de la concentration de l'éthylène et du polymère dans le réacteur, de la présence de poisons dans les différents courants d'alimentation, du type de catalyseur, de la température et de la procédure d'activation du catalyseur, de la température du réacteur et du type de polymère devant être produit (homopolymère ou copolymère) [9].

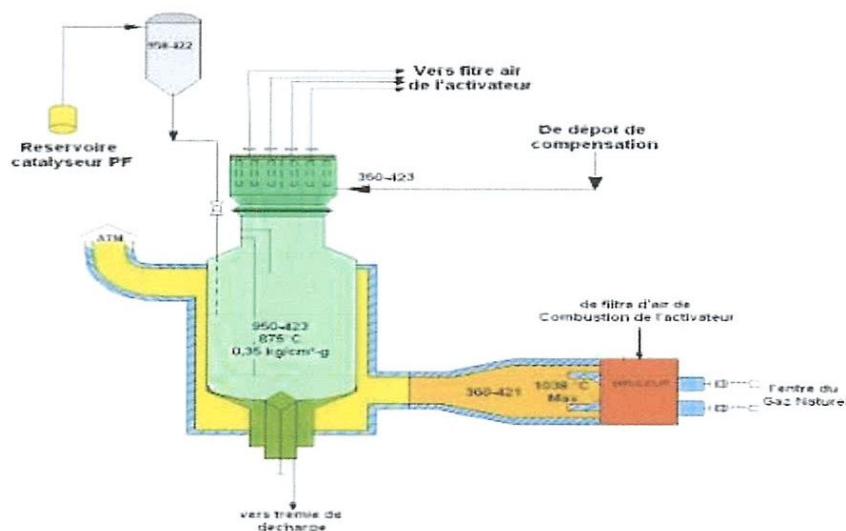


Figure A.6: Activateur du catalyseur.

II. Description du procédé

1. Le réacteur et son alimentation

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

Le réacteur, d'une capacité de $78,3\text{m}^3$ et d'une longueur de 304m, construit en acier au carbone, possède des conditions de design de $56,3\text{kg/cm}^2\text{g}$ et 142°C pour la pression et la température respectivement. Pendant le fonctionnement, les conditions opératoires sont de $42,2\text{kg/cm}^2$ et de 85 à 110°C .

Le réacteur dispose de six pattes de décantation, **950-160 A/B/C/D/E/F**, de tuyauteries longues de 2210mm et de diamètre extérieur de 27,3mm, qui partent d'un des tronçons horizontaux du réacteur **950-155**. La fonction de la patte de décantation est de concentrer le polymère solide contenu dans le mélange polyéthylène-isobutane par décantation, avant que le produit soit déchargé dans la chambre de flash **950-161** [9].



Figure A.7: Réacteur du procédé.

Après traitement des matières premières dans les différentes sections précédentes, elles sont envoyées vers le réacteur pour l'alimenter.

L'isobutane de recyclage, l'hydrogène, l'hexène et l'éthylène arrivent au réacteur par une ligne principale d'alimentation de réacteur. L'hexène et l'isobutane de recyclage sont mélangés dans un mélangeur statique d'isobutane/hexène. L'hydrogène se mélange avec l'éthylène et s'ajoute au courant d'isobutane de recyclage/hexène à la sortie du mélangeur.

L'alimentation du réacteur par les différents courants est ajustée en fonction de certaines variables.

Le liquide contenu dans le réacteur circule à 8,6m/s approximativement, au moyen d'une pompe spéciale du réacteur (elle peut entraîner les 3 phases en même temps).

La réaction de polymérisation est exothermique, à raison de 800 kilocalories par kilogramme de polymère formé. Cette chaleur de réaction s'élimine au moyen du système de réfrigération du réacteur; celui-ci est conçu tant pour le chauffage que pour le refroidissement. Le réfrigérant circule dans les chemises des quatre pattes verticales du réacteur [9].

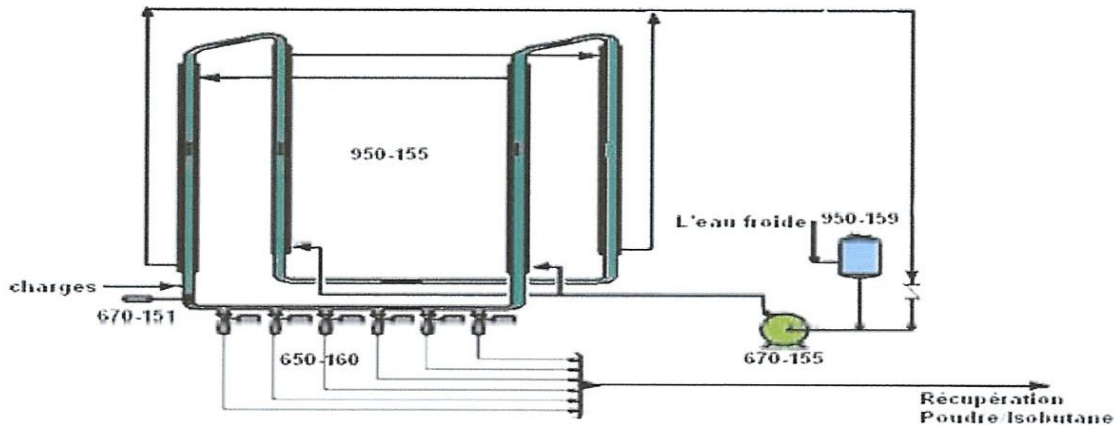
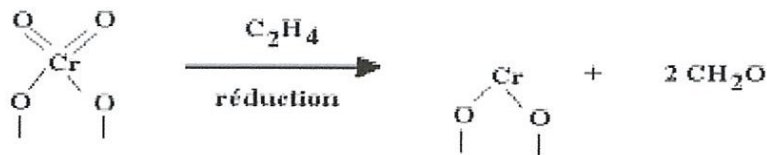


Figure A.8: Schéma montrant le réacteur du procédé.

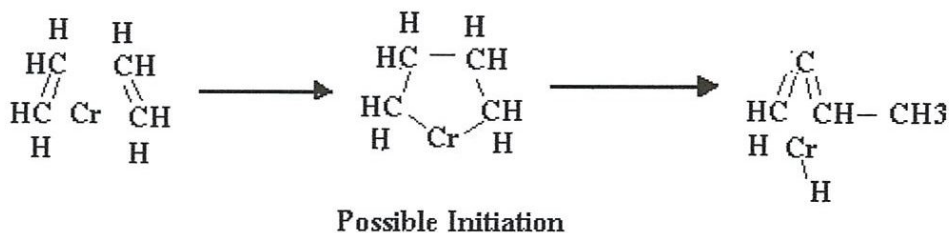
2. Mécanisme réactionnel

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

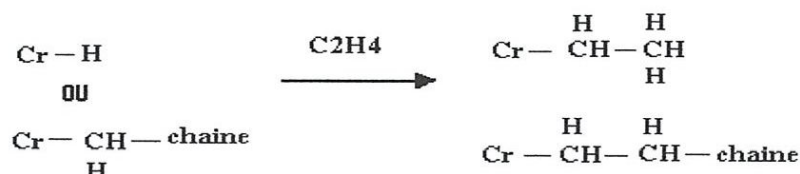
- Le catalyseur passe d'abord par son état de réduction selon la réaction :



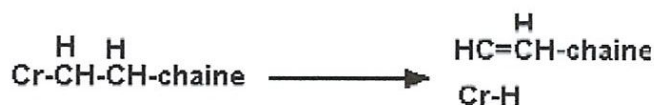
- **Initiation:** dans cette étape, il y a formation de fragment libre.



- **Propagation**



- **Terminaison par dismutation**



Le temps de résidence du polymère est en fonction du débit de production du polymère et de la concentration des solides dans le réacteur. Les conditions d'opération sont choisies de manière à ce que 36 % en poids du mélange réactionnel dans le réacteur soit solide.

Le temps minimum de résidence pour les réacteurs industriels n'est pas clairement défini. Pour maintenir une productivité du catalyseur d'environ 3000kg de polymère par 1kg de catalyseur de chrome, le temps minimum de résidence dans le réacteur serait de l'ordre de 1 heure. Pendant une heure de résidence des réactifs dans le réacteur, il y a une production continue du polymère sous forme de poudre. La poudre circule avec les réactifs dans l'isobutane [9].

3. Pattes de décantation de la poudre

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.

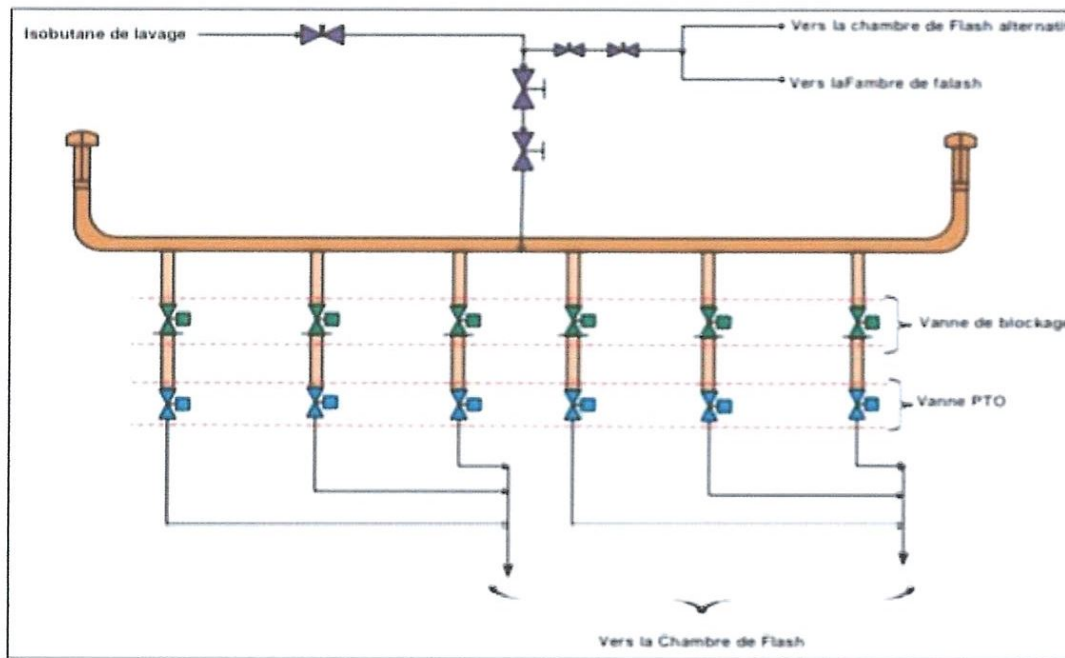


Figure A.9: Schéma montrant les pattes de décantation.

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.

Le mélange réduit sa pression de $42,2\text{kg/cm}^2\text{g}$, pression normale d'opération dans le réacteur, à $0,37\text{kg/cm}^2\text{g}$, (la pression normale d'opération dans la chambre de flash).

Moyennant des lignes de flash, le mélange est réchauffé par de l'eau chaude pour favoriser la vaporisation de l'isobutane, l'éthylène, l'hexène et l'hexane présents [9].

4. Chemin du gaz de recyclage

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. Les vapeurs d'hydrocarbures sortent par la tête de la chambre de flash et se dirigent vers le système de purification et de récupération du gaz de recyclage. Le polymère se décharge par gravité à partir du fond de la chambre de flash à la colonne de purge [9].

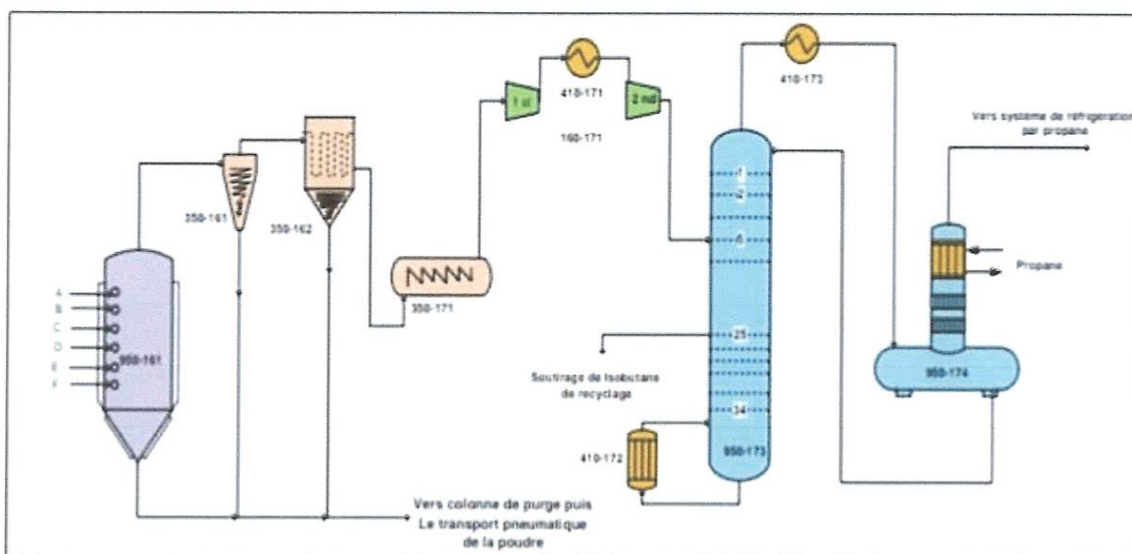


Figure A.10: Système de purification de gaz de recyclage.

Les hydrocarbures présents dans les pores du polymère sont éliminés dans la colonne de purge. A la base de celle-ci, on injecte de l'azote pour séparer les traces d'hydrocarbures.

Le polymère sec se décharge par le fond de cette colonne vers les silos de poudre au moyen du transport pneumatique. La vapeur du gaz de purge, qui sort par la tête de la colonne, est envoyée au système de récupération de gaz de purge, à travers le filtre à manches de la colonne, pour séparer l'isobutane et l'azote présents dans le courant.

Le gaz de flash provenant de la tête de la chambre de flash est soumis à un système de récupération de solides, purification et récupération du solvant.

Une fois les solides récupérés, le gaz est envoyé à un système de purification du gaz à travers le compresseur de gaz de recyclage. Après la compression, le courant entre dans la colonne d'isobutane de recyclage pour séparer l'isobutane de composants tels que l'éthylène, l'hexène, et autres produits lourds qu'il comporte.

L'isobutane de recyclage venant de l'extraction latérale est récupéré et envoyé au réservoir de stockage d'isobutane de recyclage. Le courant de tête contenant l'isobutane riche en éthylène est envoyé à l'accumulateur à travers le condenseur de la colonne de recyclage.

Les non condensables sont alimentés à la colonne d'évent d'éthylène pour la séparation de l'isobutane. Le courant du fond est envoyé à la colonne de deshexanisation. On récupère 100% de l'isobutane et 95% de l'hexène envoyé. La vapeur de tête de cette colonne est envoyée à l'accumulateur de la deshexaniseuse, à travers le condenseur de la deshexaniseuse. Le liquide du fond, le courant d'hexène et d'hexane sont envoyés à la torche [9].

5. Chemin de la poudre (Transport pneumatique et de finition)

Dans la chambre de flash, la chaleur nécessaire pour garantir la vaporisation complète des hydrocarbures, qui accompagnent le polymère, est apportée. Le polymère se décharge par gravité à partir du fond de la chambre de flash à la colonne de purge. Une fois la poudre déchargée de la colonne de purge ou de la chambre de flash alternative, elle entre dans le système de transport pneumatique et de finition, dans l'aire sèche de l'usine [9].

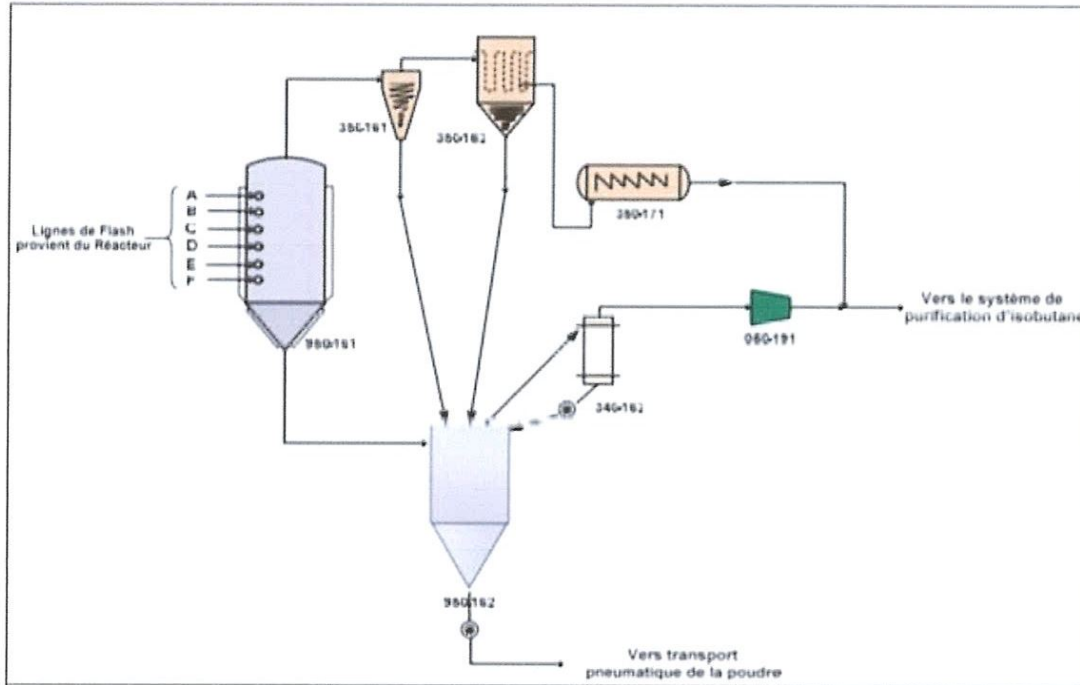


Figure A.11: Système de récupération du polymère.

Le polymère déchargé peut être stocké en tant que poudre dans les silos de poudre pour l'alimentation postérieure de l'extrudeuse ou peut alimenter directement l'extrudeuse.

Le transport de la poudre est pneumatique et se fait au moyen de l'azote.



Figure A.12 : Silos de stockage de la poudre.



Figure A.13: Silos de stockage des granulés.

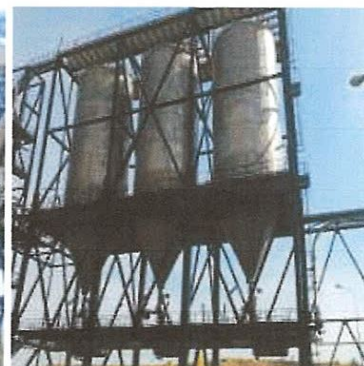


Figure A.14: Silos de stockage de la poudre en vrac.

vac.

Avant d'introduire de la poudre dans l'extrudeuse, elle passe par un système de dosage pour ajouter des additifs (antioxydant, des brillants, ...), le premier doseur est le doseur concentré, où il se mélange une faible quantité de la poudre vierge avec une grande quantité d'additifs, le deuxième doseur est le doseur de dilution, où on ajoute la poudre dosée à des grandes quantités de la poudre vierge. Puis le tout est envoyé vers 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 3,2mm de diamètre et 2,1mm 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.

Le granulé est envoyé des silos mélangeurs ou du silo de produit hors spécifications vers les silos de stockage de granulés pour être commercialisé en vrac ou vers les silos d'alimentation des lignes d'ensachage, moyennant le transport pneumatique avec de l'air [9].

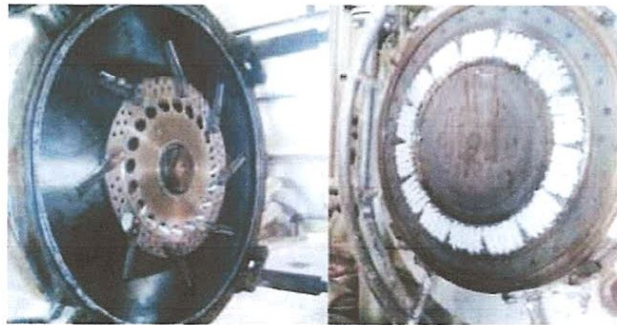


Figure A.15: Principaux compartiments de l'extrudeuse.



Figure A.16: Stockage du produit fini.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Plastics Europe Market Research Group (PEMRG).
- [2]. A. OKADA, M. KAWASUMI, K. TOSHIO, K. OSAMI, «Synthesis and characterization of a NYLON 6-clay hybrid», Polymer Preprints, 28, 447-448, **1987**.
- [3]. A. MAHARBI, « Etude du comportement des films polymériques à base de polystyrène et des mélanges (PVC/PS) » Mémoire de fin d'étude Master, Université Med Khider, Biskra, Algérie, **2013-2014**.
- [4]. Utilisation des polymères Site Web:
<http://chimieplast.blogspot.com/2007/04/polymres.html> « article » Publié par chimieplast à 11:49
- [5]. N. GUEMAZ, «Préparation et étude de la stabilité thermique des polyuréthanes», Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Setif, Algérie, **2012**.
- [6]. S. ABDELMOULA, «Greffage chimique du polyamide 6-6 par des monomères acryliques- caractérisation morphologique et physico-chimique » Université des sciences et de la technologie de Lille1, **27 janvier 1999**.
- [7]. M. MEIKOUR, «Polymères » édition: n°1145, tome 1, 05 -82, Hydra-Alger, Algérie.
- [8]. M. FONTANILLE, Y. GNANOU, Chimie et Physico-chimie Des Polymères (cours), 2e et 3e cycles. Dunod, Paris, 478-485, **2005**.
- [9]. Manuel Opérateur CP2K.
- [10]. E. ESLINGER, D. PEAVER, clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA **1988**.
- [11]. C. WEAVER, E. CLAY, muds and shales. Developments in sedimentology 44, New York. Elsevier **1989**.
- [12]. J. LAPARENT, Formules structurales et classification des argiles. ZEITSCHR. KRIST. 233-258, **1937**.
- [13]. J. MERRINC, On the hydration of Montmorillonite, Faraday Soc, 205-219, **1937**.
- [14]. G. PEDRO, Les minéraux Argileux, Constituants et Propriétés du sol, Eds Du Ph. CHAUFOUR. Et SOUTHER, B. MASSON. Paris, 47-64, **1994**.
- [15]. L. DALI YOUCEF, «Purification et caractérisation de l'attapulgite Algérienne .application à l'adsorption du bleu de méthylène », Magister, Université d'Oran.

- [16]. A. BENCHABANE, «Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères», Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur - Strasbourg I, P 228, **2006**.
- [17]. M. GEORGES, Source des informations sur l'argile: N°20, p 61, de **juin 1979**.
- [18]. F. VALENCIA, «Caractérisations des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène ». Rapport GCT-2008-0, département de génie civil faculté des sciences et de génie, Université LAVAL (Canada), **2008**.
- [19]. A. ASSIFAoui, «Étude de la stabilité de barbotines a base d'argiles locales. Application aux formulations céramiques industrielles», Thèse de doctorat, Université Hassan II Ain-Chock, P 229, **2002**.
- [20]. L. DOUNA, «Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux», Thèse de doctorat, Université de Toulouse, P 298, **2012**.
- [21]. C. BOULECHFAR, Magister Université Mentouri, constantine, faculté de sciences exactes, Département de Chimie, Site Web:
http://www.iaea.org/mis/collection/NCLCollectionStore/_Public/39/025/39025654.pdf
- [22]. M. IBN GHAZALA, «Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds», Thèse de doctorat, Université Mohammed V - Agdal, P 127, **2009**.
- [23]. E. WHITE, Robert Principles and Practice of Soil Science: The Soil as a Natural Resource, P 348, **2004**.
- [24]. F. CHIVRAC, «Nano-Biocomposites: Système structurés à Base d'Amidon plastifié et d'argile», Thèse de Doctorat, Strasbourg, **2009**.
- [25]. J.B D'ESPINOSE DE LA CAILLERIE and J. FRIPIAT, J. Al, «Modified Sépiolite Catalyst or Catalyst Support», Catalysis Today, Milwaukee, Wisconsin, P 125-140, **1992**.
- [26]. B. LAMOURI, «Etude géologique, géochimique et minéralogique de l'indice d'attapulgitite dans la région de rhoufi», Thèse de Doctorat, Université Baadji Mokhtar-Annaba.
- [27]. G.W. BROWN, G.W. BRINDLEY, «X-ray diffraction procedures for clayminerals».
- [28]. C.L. CHRIST, J.C. HATHAWAY, B. HOSTETLER, A. SHEPARD, «Palygorskite: new X-ray data, American Mineralogist», P 198-205, **1969**.
- [29]. W.C. HUGGINS, M.V. DENNY, H.R. SHELL, «properties of palygorskite, and asbestied form Mineral, U.S.D.I Bureau of MINES Report of Investigations», Vol. 6071, **1962**.

- [30]. I.Y. BORG, D.K. SMITH, «Calculated X-ray powder patterns for silicate Minerals», Geol Soc of America Memoir, **1969**.
- [31]. J.L. POST, CRAWFORD, VARIED, «Forms of palygorskite and sepiolite from different geologic systems», Applied Clay science, P 232-234, **2007**. and then «X-ray identification, Mineralogical Soc». London, P 305-359, **1980**.
- [32]. G.W. BARRIOS, L.V. GONZALEZ, M.A. RODRIGUEZ, J.M. MARTIN-POZAS, Applied Clay Science, 247-258, **1995**.
- [33]. Site Web: <https://www.researchgate.net/publication/311583515-industrial-Clays>.
- [34]. Y. KOJIMA, A. USUKI, M. KAWASUMI, A. OKADA, and Y. FUKUSHIMA, «Mechanical properties of NYLON 6 -clay hybrid» J. MATER. Res, vol 8: P 1185–1189, **1993**.
- [35]. A.I.P.G. CIARLET, R.V. KOHN, M.H. WRIGHT, theory of composites, Editeur, C.I.I. PRESS, **2004**.
- [36]. M. EL ACHABY, «Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]», Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences de Rabat, Français, **2012**.
- [37]. J. BERTHELOT, Matériaux composites, Comportement mécanique et analyse des structures.
- [38]. A. ILLAIK, «Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires, (HDL)». Thèse de Doctorat Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, Français, **2008**.
- [39]. Site Web: <http://www.societechimiquedefrance.fr/les-embarcations.html?lang=fr>.
- [40]. N. BELOUCIF, Diplôme de Licence LMD Etude d'un composite ABS charge végétale, université Ferhat Abbas de Sétif, **2011**.
- [41]. Z.K. ZHU, Y. YANG, J. YIN, J. X.Y. WANG, Y.C. Ke, Z.N. Qi, «preparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyimide hybrid materials ; J. Appl. Polym». Sci vol. 73, P 2063-2068, **1999**.
- [42]. C. DAZHU, Y. HAIYANG, H. PINGSHENG, Z. WEIAN, Composites Science Technology 65, P 1593–1600, **2005**.
- [43]. A. PANWAR, V. CHOUDHARY, D.K. SHARMA, Journal of Reinforced Plastics and Composites, P 446–459. **2011**.
- [44]. E.R. TURAEV, S.YU. KHASHIROVA, A.YU. BEDANOKOV, B.Zh. DZHANGURAZOV, and A.K. MIKITAEV, «Nanocomposite materials based on high-

density polyethylene with increased thermomechanical and physicomechanical properties», *Plasticheskie Massy*, No. 9, P 11–14, **2009**.

[45]. K.D. MIN AND M.Y. KIM, «Effect of layered silicates on the crystallinity and mechanical properties of HDPE/MMT nanocomposite blown films». *Polym. Bull*, 57, P 101–108, **2006**.

[46]. S. J. AHMADI, Y.D. HUANG, and W. LI, «Morphology and Characterization of Clay-reinforced EPDM Nanocomposite», *Journal of COMPOSITE MATERIALS*, Vol. 39, No. **8/2005**.

[47]. D.R. PAUL, L.M. ROBESON, *Polymer nanotechnology: «Nanocomposites. Polymer»* 49:3187–3204, **2008**.

RESUME

Dans notre travail, nous avons étudié l'effet de l'incorporation de la palygorskite (PGS), argile fibreuse, sur les propriétés du Polyéthylène Haute Densité (PEHD). Les mélanges ont été préparés, à différents taux massique d'argile, à l'état fondu dans un malaxeur à deux cylindres. L'amélioration des propriétés macroscopiques des nanocomposites passe par la maîtrise de l'état de dispersion de la nanocharge au sein de la matrice polymère.

Plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées et les résultats ont montré que le nanocomposite PEHD/PGS présente des propriétés thermiques, physiques et mécaniques légèrement améliorées comparativement au polymère seul, notamment la rigidité du matériau.

Mots clés:

Nanocomposite, nanocharge, polyéthylène haute densité, argile, palygorskite.

ABSTRACT

Our work was dedicated to the study of the effect of adding palygorskite (PGS), fibrous clay, on the properties of High Density Polyethylene (HDPE). Blending was carried out, at different clay loading, by melt blending using brabender. The improvement of the macroscopic properties of the nanocomposites depends on the control of the dispersion of the nanoclay into the polymer matrix.

Several characterization techniques were used and the results show that HDPE/PGS nanocomposites exhibit a slightly enhanced thermal, physics and mechanical properties compared to the neat polymer, especially the material stiffness.

Key words:

Nanocomposite, nanofiller, polyethylene high density, clay, palygorskite.

المخلص

تم تكريس عملنا لدراسة تأثير اضافة "الباليجوسكيت" وهو طين ليفي على خصائص البولي ايثيلان العالي الكثافة بنسب مختلفة باستعمال طريقة التداخل عن طريق الانصهار في خلط بأسطوانيتين. يعتمد تحسين الخصائص الميكروسكوبية للمركبات النانوية على التحكم في تشتت المادة النانوية داخل مرصوفة البوليمر. وقد استخدمت العديد من التقنيات التحليلية و اظهرت النتائج ان مزج البولي ايثيلان العالي الكثافة المندمج مع المركب المتناهي فالصغر "الباليجوسكيت" له خصائص حرارية و فزيائية و ميكانيكية مع تحسن طفيف بالمقارنة مع البوليمر وحده وخاصة من حيث صلابة المادة.

الكلمات المفتاحية

الباليجوسكيت, طين, البولي ايثيلان عالي الكثافة, المادة النانوية, للمركبات النانوية