

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des Polymères

**ETUDE DU VIEILLISSEMENT
NATUREL DES FILMS PEHD / POUDRE
NATURELLE.**

Soutenu le 25 /06/2023

Réalisé par :

- ❖ BENDAL Ilyas
- ❖ BOULAFANI Lamis
- ❖ ROMANE Maroua

Encadré par :

Dr. BENMESLI Samia

2022-2023

REMERCIEMENTS

*Nous remercions Allah tout puissant qui nous a donné la force et la volonté pour
Pouvoir finir ce mémoire de fin d'études.*

*En premier lieu, nous souhaitons exprimer notre profonde gratitude à notre
encadreur DR·BENMESLI Samia pour avoir dirigé ce mémoire.*

*Nous avons eu le plaisir de travailler sous votre direction. Nous vous remercier pour
votre gentillesse et spontanéité avec lesquelles vous avez dirigé ce travail, ainsi que
pour votre disponibilité et vos conseils que grâce à eux nous avons pu améliorer notre
travail.*

A tout notre respect et nos reconnaissances.

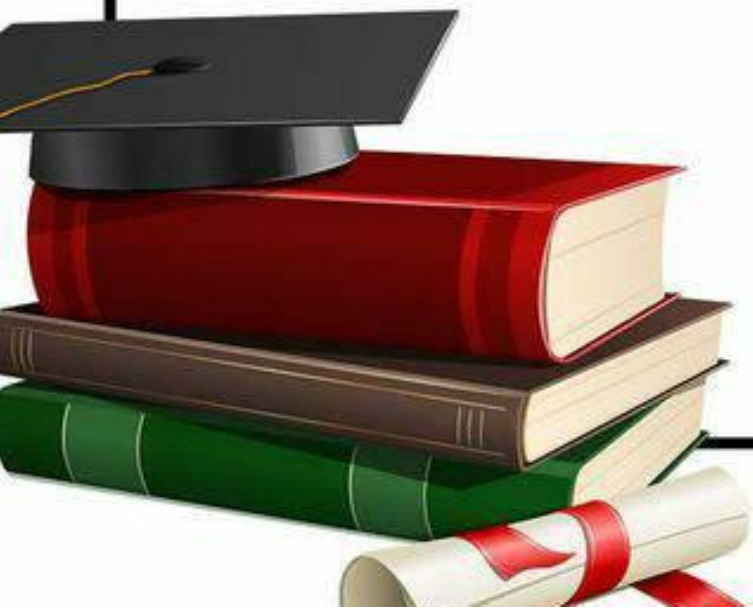
*Nous tenons à remercier les ingénieurs de laboratoire de l'université de Skikda Sabra
et Ilham*

*Nos remerciements s'adressent un gros merci pour l'ensemble des membres du jury
pour avoir accepté de donner une partie de leur précieux temps et d'avoir ainsi
partagé de leur savoir.*

*Nos remerciements vont également à toute la promotion 2022-2023 de Master 2,
Génie des polymères pour leur présence et pour les moments de bonheurs passés
ensembles*

*Enfin, Nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participées de
près ou de loin à la réalisation de ce projet.*

Merci à tous ...





Dédicace :

Je dédie ce mémoire à :

A mon cher père, que Dieu lui fasse miséricorde. A celui qui a travaillé pour moi. À la sueur de ton front. Aimer mon tendre père 'salah'

*À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre,,
À cet source de tendresse, de patience et de générosité ,*

À ma mère 'fati' !

*À mon ami qui a toujours était à mes cotés 'aymen '
A mes chères sœurs : ghada · rimouche , randa · chiraz*

À mes amis : lâtcha · Maroua · lamis · houda

À toute ma famille

À tous mes amis et collègues

À tous les étudiants de la promotion 2023/2024

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer ...

Lamisse



Dédicace :

Au nom d' ALLAH tout Puissant

Je dédie cette mémoire à :

*Mes chers parents, qu'aucun mot ne peut exprimer Mes sentiments pour leur
patience infinie,*

*J'ai inclus leurs encouragements et leur aide dans ma certification Profond respect et
gratitude pour leur immense sacrifice.*

*Et à « ma chère sœur Radia » et « mes frères Saleh, Saif et Anis » pour leur
soutien indéfectible, et je les salue.*

Avec une grande gratitude.

*Je remercie également les épouses de mes frères Hajar et Marwa pour leur amour
pour moi et pour m'avoir encouragé dans mon travail.*

A "Mes amis Lamis et Lamis" et Sara.

Mes enfants sont chers «Ghofrane, Loubna, Yasser, Chihab, Iline »

A mon cher ami Fouad qui était à mes côtés

*aux enseignants et professeurs qui m'ont enseigné depuis Mes premiers pas à l'école
jusqu'à aujourd'hui.*

MAROUA



DEDICACES

Tout d'abord, je loue Dieu et je le remercie infiniment pour avoir illuminé le chemin de la connaissance pour moi et pour tout ce qu'il m'a donné. Avec une profonde gratitude et un amour immense, je dédie cette mémoire à :

- Mon cher père qui m'a toujours soutenu et a déployé tous ses efforts pour me voir réussir.*
- Ma chère mère qui m'a soutenu et a accompagné mes prières tout au long de mon chemin*
 - Ma mère mérite d'être la meilleure mère au monde.*
- Tous mes chers frères et sœurs qui m'ont encouragé, soutenu et se sont réjouis pour moi.*
 - Tous les membres de ma famille bien-aimée, un par un.*
 - Tous mes chers amis qui représentent ma deuxième famille.*
 - Tous ceux qui m'ont aimé un jour et ont cru en mes capacités.*

ILYAS

Liste des abréviations

TD : Thermodurcissables

TP : Thermoplastiques

HM : Haut Module

UV : Ultraviolet

TGV : Train à Grande Vitesse

PO : Polyoléfines

PE : Polyéthylène

PEHD : Polyéthylène Haute Densité

PP : Polypropylène

PEBD : Polyéthylène Basse Densité

PE-BDL : Polyéthylène à Basse Densité Linéaire

PE-UHPM : Polyéthylène à Ultra Haut Poids Moléculaire

PE-R : Polyéthylène Réticulé

PE-RHD : Polyéthylène Réticulé à Haute Densité

PE-MD : Polyéthylène à Moyenne Densité

PE-TBD : Polyéthylène à Très Basse Densité

PEBDR : Polyéthylène Basse Densité Radicalaire

ICI : Imperial Chemical Industries

IF : L'indice de fluidité

Tg : Température de transition vitreuse

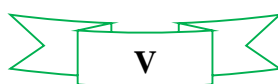
GPC : Chromatographie par Perméation de gel

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier

PE-g-MA : Polyéthylène greffé par l'anhydride maléique

PEA : poudre d'écorce d'arachide

AC : Agent comptabilisant



Liste des figures**CHAPITRE I:ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Figure I.1 : Schéma représentant les constituants d'un matériau composite.....	5
Figure I.2 : Les différents types de renfort de base.....	6
Figure I.3 : Types de fibre de verre.....	6
Figure I.4 : Types des fibres de carbone.....	7
Figure I.5 : types des fibres d'aramide.....	7
Figure I.6 : Fibres métallique.....	8
Figure I.7 : Caractéristiques mécaniques de différents types de fibre.....	9
Figure I.8 : Organigramme représentant les différents types des matrices	10
Figure I.9 : Différents types des charges.	13
Figure I.10 : Schéma descriptif de la plante d'arachide.....	14
Figure I.11 : La production mondiale d'arachide par pays.	15
Figure I.12 : Quelques exemples des matériaux composites.....	20
Figure I.13 : Quelques domaines utilisation des matériaux composites.....	21
Figure I.14 : Principe du moulage au contact.....	21
Figure I.15 : Principe du moulage par projection simultanée.....	23
Figure I.16 : Moulage sous vide.....	23
Figure I.17 : Moulage par injection de résine.....	24
Figure I.18 : Principe du moulage par compression.....	24
Figure I.19 : Moulage par injection.....	25
Figure I.20 : Moulage en continu de plaques.....	25
Figure I.21 : Moulage en continu de panneaux ondulés.....	25
Figure I.22 : Moulage par pultrusion.....	26
Figure I.23 : Moulage par centrifugation.....	26
Figure I.24 : Couche de composite.....	27
Figure I.25 : Constitution d'un stratifié.....	27

Figure I.26 : Matériaux sandwiches à âmes plein.....	27
Figure I.27 : La structure d'une molécule de polyéthylène.....	31
Figure I.28: Les granulés du polyéthylène.....	32
Figure I.29 : Le motif du polyéthylène.....	32
Figure I.30 : Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène....	32
Figure I.31 : Polymérisation du polyéthylène.....	32
Figure I.32 : Catalyseur de type « Ziegler- Natta ».....	35
Figure I.33 : Le mécanisme de la synthèse d'un polyéthylène selon le procédé « Ziegler- Natta ».....	35
Figure I.34: Mécanisme de la synthèse d'un polyéthylène selon le procédé de PHILLIPS.....	36
Figure I.35 : Destination de production de polyéthylène à haute densité PEHD (Source POLYMED).	41
Figure I.36 : Représentation de la presse d'injection.....	44
Figure I.37 : Représentative de la machine d'extrusion-soufflage.....	44
Figure I.38 : Rotomouleuse.....	45
Figure I.39 : Enduction sur tôle.....	45
Figure I.40 : Logos du recyclage signalent le type de plastique.....	46
Figure I.41 : Image de PEHD recyclé.....	46
Figure I.42 : Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires.....	48
Figure I.43 : Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel.	49
Figure I.44 : Les principaux types de réactions conservant le squelette macromoléculaire(Modification des groupements latéraux, (b) élimination de groupements latéraux et formation de double liaisons et (c) cyclisation intramoléculaire.	49
Figure I.45 Schéma du mécanisme de plastification dans le polymère.....	50
Figure I.46 : voies de dégradation des polymères dans l'environnement	51
Figure I.47 : Classification des polymères biodégradables.....	52
Figure I.48 : Mécanisme de biodégradation des polymères.....	54

CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALE

Figure II.1 : Photo représentative du PEHD en poudre et en granulé	55
Figure II.2 : La poudre d'écorce d'arachide ainsi que le mortier en cuivre.....	57
Figure II.3 : Séchage de PEA dans une étuve à 40°C.....	58
Figure II.4 : Opération de tamisage avec une tamiseuse d'analyse (AS200 basic).....	58
Figure II.5 : l'opération de malaxage par un mélangeur à deux cylindres.....	59
Figure II.6 : les feuilles obtenues après le malaxage et l'opération de broyage.....	59
Figure II.7 : La presse hydraulique.....	60
Figure II.8 : Les films obtenus.....	60
Figure II.9 : Photographie du des sol et les échantillons exposée aux changement climatique....	61
Figure II.10 : Microscope optique.....	61
Figure II.11 : Une balance analytique.....	62
Figure II.12 : Appareil infrarouge	62

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure III.1 : Courbes de variation des masses des composites PEHD/PEA avec 5% d'agent comptabilisant en fonction du temps.....	67
Figure III.2 : Courbes de variation des masses des composites PEHD/PEA avec 7% d'agent comptabilisant en fonction du temps.....	68
Figure III.3 : Spectres IRTF du PEHD pur et des composites PEHD/PEA avant enterrement.....	70
Figure III.4 : Spectres IRTF du PEHD pur et des composites PEHD/PEA 20% avant enterrement..	71
Figure III.5 : Spectres IRTF des composites PEHD/PEA 20% /AC 5% à quarte périodes de temps.....	72
Figure III.6 : Spectres IRTF des composites PEHD/PEA 20% /AC 7% à quarte périodes de temps.....	72
Figure III.7 : Spectres IRTF des composites PEHD/PEA après 6 mois d'enterrement.....	73

Liste de tableaux

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1 : caractéristiques des fibres et renforts	8
Tableau I.2 : Caractéristiques de quelques thermodurcissables.....	11
Tableau I.3 : Caractéristiques de quelques thermoplastiques.....	11
Tableau I.4 : Caractéristiques de principales polyoléfines.....	30
Tableau I.5 :Propriétés mécaniques des polyéthylènes à haute densité.....	38
Tableau I.6 : Propriétés thermiques du polyéthylène à haute densité.....	38
Tableau I.7 : Propriétés physique du PEHD.....	39
Tableau I.8 : Propriétés électriques du polyéthylène à haute densité.....	39
Tableau I.9 : Les propriétés du PEHD.....	40
Tableau I.10 : Production de polyéthylène à haute densité (PEHD) en 2003, de quelques pays (en milliers de tonnes	41

CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALE

Tableau II.1 : Principales caractéristiques du PEHD.....	55
Tableau II.2 : la composition massique des différentes formulations.....	58
Tableau II.3 : Tableau des symboles des films (PEHD/PEA).....	60

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.1 : Images de la morphologie des composites PEHD/PEA à différents taux de charge et à différentes périodes.....	63
--	----

Sommaire

Remerciements	I
Dédicaces	II
Liste des abréviations	V
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	IX
Introduction générale	1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHYQUE

PARTIE 1 : MATERIAUX COMPOSITES

I.1.1 Introduction.....	4
I.1.2 Généralités sur les matériaux composites.....	4
I.1.2.1 Définition.....	4
I.1.2.2 Constituants des matériaux composites.....	5
I.1.2.2.1 Renforts.....	5
I.1.2.2.2 Les matrices.....	9
I.1.2.2.3 Charges et additifs.....	12
I.1.2.2.3.1 Charges.....	13
I.1.2.2.3.1.1 Les charges organiques.....	13
I.1.2.2.3.1.2 Les charge Minérales.....	13
I.1.2.2.3.1.3 La charge végétale	14
I.1.2.2.3.2 Les additifs.....	16
I.1.2.3 Classification des matériaux composite.....	16
I.1.2.3.1 Classification suivant la forme des constituants.....	17
I.1.2.3.2 Classification suivant la nature de la matrice.....	17
I.1.2.4 Avantages et inconvénients des matériaux composites.....	17
I.1.2.4.1 Les avantages.....	17

I.1.2.4.2 Les inconvénients.....	18
I.1.2.5 Les principaux avantages et inconvénients.....	18
I.1.2.5.1 Principaux avantages.....	18
I.1.2.5.2 Principaux inconvénients.....	19
I.1.2.6 Applications des matériaux composites.....	19
I.1.2.7 Quelques exemples des matériaux composites.....	19
I.1.2.7.1 Les composites naturels les composites naturels les composites naturels.....	19
I.1.2.7.2 Les composites artificiels.....	20
I.1.2.8 Domaines d'utilisation des matériaux composites.....	20
I.1.2.9 Mise en œuvre et architecture des matériaux composites.....	21
I.1.2.9.1 Mise en œuvre des matériaux composites.....	21
I.1.2.9.2 Architecture des matériaux composites.....	26
PARTIE 2 : LE POLYETHYLENE HAUTE DENSITE (PEHD)	
I.2.1 Introduction.....	28
I.2.2 Généralité sur le polyéthylène.....	28
I.2.2.1 Les polyoléfines.....	29
I.2.2.2 Le polyéthylène (PE).....	30
I.2.2.2.1 Définition.....	30
I.2.2.2.2 Structure du polyéthylène.....	32
I.2.2.2.3 La polymérisation du polyéthylène.....	32
I.2.2.2.4 Les Différents types du polyéthylène.....	33
I.2.2.3 Polyéthylène à haute densité (PEHD).....	33
I.2.2.3.1 Histoire et développement de PEHD.....	34
I.2.2.4 Description générale de PEHD.....	34
I.2.2.5 Mécanisme de la polymérisation de l'éthylène.....	34
I.2.2.5.1 Le procédé ZIEGLER NATTA.....	34
I.2.2.5.2 Le procédé PHILLIPS.....	35

I.2.2.6. Propriétés des polyéthylènes hautes densité.....	36
I.2.2.6.1 Propriétés rhéologiques.....	37
I.2.2.6.2 Propriétés mécaniques.....	37
I.2.2.6.3 Propriétés thermiques.....	38
I.2.2.6.4 Propriétés chimiques.....	38
I.2.2.6.5 Les propriétés physiques.....	39
I.2.2.6.6 Les propriétés électriques.....	39
I.2.2.7. Le polyéthylène haute densité un choix durable.....	40
I.2.2.8 Production.....	40
I.2.2.9 Contrôle du polyéthylène à haute densité.....	41
I.2.2.10 Principales applications du polyéthylène à haute densité	42
I.2.2.10.1 Films.....	42
I.2.2.10.2 Extrusion-soufflage.....	42
I.2.2.10.3 Tuyaux.....	42
I.2.2.11 Avantages et Inconvénients du PEHD.....	42
I.2.2.11.1 Avantages.....	42
I.2.2.11.2 Inconvénients.....	43
I.2.2.12 Mise en œuvre du Polyéthylène haute densité (PEHD).....	43
I.2.2.13 Le recyclage et la dégradation du polyéthylène.....	45
PARTIE 3 : LE VIEILLISSEMENT DES POLYMERES	
I.3.1 Introduction.....	47
I.3.2 Types de vieillissement.....	47
I.3.2.1 Vieillissement chimique.....	47
I.3.2.1.1 Le vieillissement thermochimique	47
I.3.2.1.2 Le vieillissement photochimique.....	47
I.3.2.1.3 Le vieillissement hydrolytique	48
I.3.2.1.4 Le vieillissement radiochimique.....	48

I.3.2.2 Vieillessement physique.....	49
I.3.3 Définition de la biodégradation.....	50
I.3.3.1 Méthodes de mesure de la biodégradabilité.....	51
I.3.3.2 Classification des polymères biodégradables.....	51
I.3.3.3 Mécanisme général de la biodégradation des polymères.....	52
I.3.3.3.1 Première étape ou dégradation primaire.....	52
I.3.3.3.2 Seconde étape ou biodégradation ultime.....	52
I.3.3.4 Les facteurs de la biodégradation.....	53
I.3.3.4.1 Les facteurs biologiques.....	53
I.3.3.4.2 Facteurs Physico-chimie du milieu de dégradation et biodégradation	53

CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALE

II.1 Introduction.....	55
II.2. Matériaux utilisé.....	55
II.2.1. Polyéthylène haute densité.....	55
II.2.1.1. La source de PEHD utilisée.....	55
II.2.1.2 Description de PEHD utilisée.....	55
II.2.2 Les Charges utilisée.....	56
II.2.2.1 Préparation de la poudre de l'arachide.....	56
II.2.3 préparation des composites.....	58
II.2.3.1 Malaxage.....	58
II.2.3.2 broyage.....	59
II.2.4 Préparation des films par compression.....	59
II.2.5 Protocol suivie pour la biodégradation	60
II.2.6. Méthode de caractérisation.....	61
II.2.6.1 Observation par microscopique optique.....	61
II.2.6.2. Control de la masse (la pesé des films).....	61
II.2.6.3 Spectroscopie Infrarouge.....	62

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction	63
III.2. La surveillance de la morphologie des composites (PEHD/PEA).....	63
III.3. Le contrôle de la masse des composites PEHD/PEA.....	66
III.4. La surveillance de la structure chimique par l'infrarouge.....	70
Conclusion générale	74
Référence	75
Annexe	78

Introduction générale

Les matières plastiques sont largement répandues dans de nombreuses applications industrielles et de consommation en raison de leurs propriétés distinctives telles que la durabilité, la flexibilité et la résistance à la corrosion. Cependant, l'accumulation continue des déchets plastiques pose un défi environnemental majeur dans le monde entier. Par conséquent, la recherche sur le développement de plastiques biodégradables à faible impact environnemental est devenue une nécessité.

Le polyéthylène haute densité (**PEHD**) est l'un des types les plus couramment utilisés de polyéthylène dans l'industrie de l'emballage et des revêtements plastiques. Le **PEHD** est largement utilisé dans de nombreuses industries, allant de la construction à l'eau et à l'assainissement, en passant par l'ameublement et l'emballage, en raison de ses avantages tels que sa résistance à la corrosion, sa rigidité et sa légèreté. Cependant, sa biodégradation prend beaucoup de temps en raison de sa nature chimique stable. Par conséquent, de nombreuses études ont été menées pour améliorer la biodégradabilité des films de **PEHD** en préparant des matériaux composites (polymère/charge végétale).

Ces matériaux composites se distinguent par leur caractère renouvelable et leur capacité à se dégrader naturellement, réduisant ainsi l'impact environnemental négatif et favorisant la durabilité. De plus, la charge végétale présente des propriétés mécaniques et chimiques naturelles, ce qui en fait un choix idéal pour améliorer les performances et les propriétés des matériaux composites.

Dans ce travail (mémoire), nous nous concentrerons sur l'utilisation de La poudre d'écorces d'arachide végétale comme agent d'amélioration de la biodégradation des films de **PEHD**. La poudre d'écorces d'arachide végétale se caractérise par leurs propriétés physiques et chimiques distinctives, telles que leur composition riche en fibres, lignine et pectine, qui sont des matériaux biodégradables. On pense que l'ajout de poudre d'écorces d'arachide végétale aux films de **PEHD** peut favoriser la réaction de biodégradation et réduire la durée de vie des déchets de **PEHD**.

Ce travail (mémoire) se concentre sur l'étude du processus de biodégradation des films de **PEHD** chargés par la poudre d'écorces d'arachide végétale. La dégradation biologique du polyéthylène haute densité (**PEHD**) mélangé avec de la poudre d'écorces d'arachide est influencée par plusieurs facteurs. Tout d'abord, la température joue un rôle

essentiel dans l'accélération du processus de dégradation biologique, car la chaleur a un effet positif sur l'activité des micro-organismes responsables de la dégradation. Deuxièmement, l'humidité et les précipitations jouent un rôle crucial dans ce processus. La présence d'eau agit comme un stimulant pour la croissance et l'interaction des micro-organismes avec le **PEHD** et la poudre d'écorces d'arachide, ainsi que l'absorption d'eau à partir de ces dernières en raison de leur présence de racines hydrophiles. De plus, le temps peut également contribuer à la dégradation biologique, car les micro-organismes ont besoin d'un temps suffisant pour décomposer et consommer le **PEHD**. Enfin, les concentrations de micro-organismes, la qualité des bactéries et des champignons présents dans l'environnement environnant peuvent également influencer le processus de dégradation biologique, ce qui affecte les propriétés mécaniques et électriques de la matrice, ainsi que les propriétés physiques telles que la perte de masse, le changement de couleur et la déformation de l'apparence, etc.

Nous analyserons les morphologies, les masses et les structures chimiques des films modifiés et déterminerons l'impact de l'ajout de poudre sur le taux et l'efficacité de la dégradation. L'étude comprendra également une analyse de l'impact environnemental de ces films modifiés et leur comparaison avec les films plastiques traditionnels (**PEHD** pur).

Grâce à cette étude, nous visons à améliorer notre compréhension du processus de dégradation biologique des films en **PEHD** et à identifier les possibilités potentielles d'utiliser la poudre d'écorces d'arachide végétale comme un auxiliaire dans le développement de plastiques biodégradables de manière efficace. Cette recherche pourrait contribuer à progresser vers la durabilité environnementale dans l'industrie plastique et à atténuer l'impact environnemental négatif des déchets plastiques.

La méthode scientifique sera utilisée dans cette étude, avec des expériences et des tests de laboratoire pour analyser les résultats et tirer des conclusions basées sur des preuves scientifiques. Les données seront analysées, interprétées de manière complète et logique, et une précision scientifique sera atteinte.

Le mémoire est divisé en trois parties, comme suit :

❖ **Chapitre I :**

Il présente une revue des sources liées au sujet.

Il explique les concepts généraux des matériaux composites.

Il fournit une description complète du polyéthylène haute densité (**PEHD**).

Il présente les types de charges et celle utilisée dans l'étude.

Il donne des définitions du vieillissement, de la dégradation biologique et de leurs mécanismes.

❖ **Chapitre II :**

Il passe en revue les produits et les matériaux utilisés dans l'étude.

Il explique les méthodes utilisées pour caractériser les échantillons et évaluer la dégradation biologique.

❖ **Chapitre III :**

Il développe et analyse les résultats obtenus à partir de la caractérisation du matériau **PEHD/PEA**.

Il présente une discussion détaillée des résultats et leur analyse.

❖ **Conclusion :**

Elle résume les résultats obtenus à partir des recherches et des analyses. Elle met en évidence les principales questions discutées dans le mémoire. Elle propose des recommandations futures et des améliorations possibles. Cette étude importante vise à améliorer l'utilisation des matériaux plastiques biodégradables et à développer des techniques d'élimination des déchets plastiques. Elle vise également à renforcer la biodégradabilité du polyéthylène haute densité. L'étude met en lumière l'importance de la durabilité environnementale et de l'utilisation de matériaux plastiques biodégradables. Ce mémoire contribue à enrichir les connaissances scientifiques dans le domaine de la technologie des matériaux et de la durabilité environnementale.

PARTIE.1. MATERIAUX COMPOSITES

I.1.1. Introduction

Les matériaux composites sont des matériaux à très hautes performances mécanique, qui peuvent être façonnés à volonté au gré du concepteur, de manière à obtenir les propriétés souhaitées en faisant un choix approprié des constituants. Ainsi, la possibilité de façonner à la carte les matériaux composites modifie considérablement l'approche conventionnelle du dimensionnement des structures habituellement utilisée pour les matériaux traditionnels [1].

Par exemple, la paille a été utilisée par les arabes pour renforcer les briques ; le contreplaqué a été utilisé par les anciens Egyptiens afin d'obtenir une meilleure résistance tant aux chargements mécaniques qu'à l'environnement, les épées et les armures médiévales ont été fabriquées par des couches des différents matériaux [2].

Les matériaux composites se développent aujourd'hui dans pratiquement tous les domaines et sont à l'origine de formidables challenges dans diverses réalisations de hautes technologies. Aujourd'hui, les matériaux composites font une partie courante de notre vie que cela soit des objets très excitants et à la mode comme la canne de golf et le kayak, ou beaucoup plus usuels tels que le contreplaqué et le béton.

I.1.2. Généralité sur les matériaux composites

I.1.2.1. Définition

Un matériau composite peut être défini comme une combinaison d'au moins deux matériaux différents à l'échelle macroscopique ou plusieurs matériaux non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion), l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs [2]. Ce dernier est constitué de différentes phases nommées renforts et matrice, Lorsque le matériau composite est non endommagé, les renforts et la matrice sont parfaitement liés et il ne peut pas y avoir ni glissement ni séparation entre les différentes phases. Les renforts se présentent sous forme de fibres continues ou discontinues. Le rôle du renfort est d'assurer la fonction de résistance mécanique aux efforts. La matrice assure quant à elle la cohésion entre les renforts de manière à répartir les sollicitations mécaniques. L'arrangement des fibres, leur orientation permettent de renforcer les propriétés mécaniques de la structure [3].

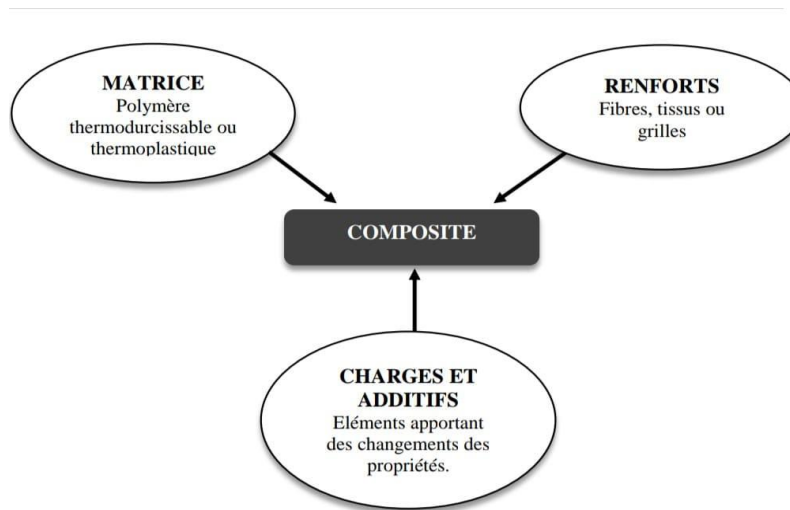


Figure I.1 : Schéma représentant les constituants d'un matériau composite [29].

I.1.2.2. Constituants des matériaux composites

✓ Le renfort

Est une armature, ou squelette de la structure qui assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité). Souvent de nature filamentaire (des fibres organiques ou non organiques) [2].

✓ La matrice

Lie les fibres renforts, elle répartie les efforts (résistance à la compression ou à la flexion), et elle assure la protection chimique. Par définition, c'est un polymère ou une résine organique. En plus de ces deux constituants de base, il existe : une interface qui assure la compatibilité renfort-matrice, qui transmettant les contraintes de l'un à l'autre sans déplacement relatif. Des produits chimiques entrent aussi dans la composition du composite, l'interphase etc. ... qui peuvent jouer sur le comportement mécanique, mais n'interviennent pratiquement jamais dans le calcul de structure composite [2].

I.1.2.2.1 Renforts

Ils peuvent se présenter sous de nombreuses formes : fibres courtes ou fibres continues (tissus ou textures multidirectionnelles) en fonction de l'application envisagée. Les fibres possèdent généralement une bonne résistance à la traction mais une résistance à la compression faible. Les composites artificiels sont souvent renforcés soit par des fibres, soit par des composants fabriqués à base de fibres (torons, assemblage de fibres tordues ensemble ; tissus ; mats, ou nappes). Chacune d'entre elles s'impose dans une application particulière en raison de ses propriétés spécifiques et de son prix. Les principaux matériaux de renforts, sont résumés dans la figure suivante :

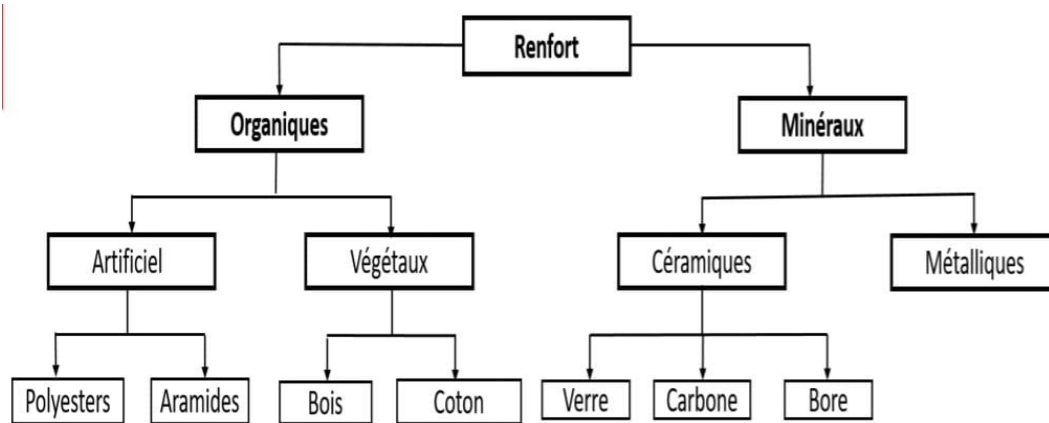


Figure I.2 : Les différents types de renfort de base [29].

Parmi les différents types de renforts, on peut citer [4]

• Les fibres de verre

Sont les plus anciennes (1940) et les moins chères (environ 1 euro/kg) des fibres du marché, et celles dont on réalise le plus fort tonnage. Elles sont fabriquées par extrusion du verre au travers d'une filière percée de trous de 1 à 2 mm de diamètre, puis étirées jusqu'à obtenir des diamètres de 5 à 15 μm , enduites et bobinées. Il existe différentes variétés (E, R, S) selon la proportion de chaque composant (SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , CaO , MgO) (figure 1.3) : E : pour les composites de grande diffusion et les applications courantes ; R : pour les composites hautes performances ; D : pour la fabrication de circuits imprimés (propriétés diélectriques). Les meilleures propriétés étant obtenues pour les plus fortes proportions de silice (verre S, 65%) [4].

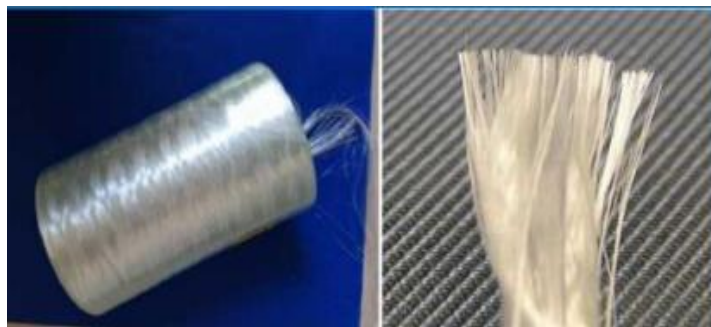


Figure I.3 : Types de fibre de verre [42].

• Les fibres de carbone

Elles sont fabriquées à partir de fibres de polymère (par exemple poly acrylonitrile) préalablement tissées, et carbonisées sous tension en plusieurs étapes, oxydation (100 à 200°C), puis pyrolyse (1500-2500 °C). On distingue deux types de fibres (figure 1.4) : -fibres haute résistance (HR) : pour une combustion de 1000 à 1500°C :

-fibres haut module (HM) : pour une température de combustion de 1800 à 2000°C [4].



Figure I.4 : Types des fibres de carbone [42].

• Fibre d'aramide

Souvent appelée KEVLAR de prix élevé (20 euros/kg), la fibre d'aramide est issue de la chimie des polyamides aromatiques. Il est possible de trouver deux types de fibres d'aramide de rigidités différentes (figure 1.5) :

- Les fibre basse module : utilisées pour les câbles et les gilets pare-balles.

- Les fibre haute module : employées dans le renforcement pour les composites hautes performances [4].

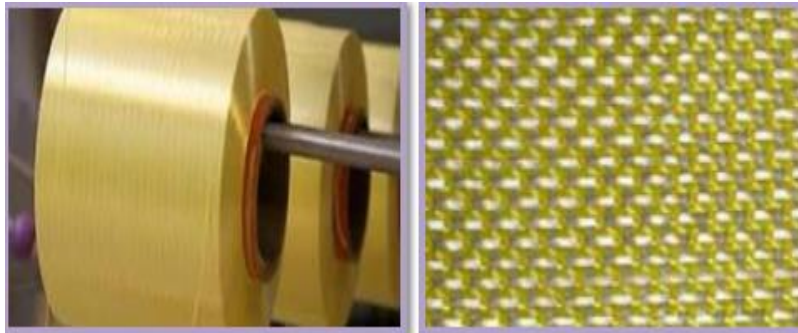


Figure I.5 : Types des fibres d'aramide [42].

• Les fibres métalliques ou céramiques

Sont les plus chères de toutes, en raison de leur difficulté de fabrication (de l'ordre de 1000 euros/kg). Les fibres de bore sont obtenues par réduction à 1100°C de chlorure de bore, qui se dépose sur un fil de tungstène de 10 à 15 mm de diamètre. Le diamètre résultant est de 100 à 200 nm pour la fibre. La même procédure expérimentale est utilisée pour produire des fibres de carbure de silicium (SiC). Les derniers développements concernent la production de trichites, ("whiskers") qui sont des monocristaux filamenteux obtenus par décomposition d'un sel métallique en ambiance réductrice.

Leur longueur est de quelques millimètres, pour un diamètre d'environ 1mm. Elles approchent les propriétés d'un cristal parfait [4].



Figure I.6 : Fibres métallique [42].

• Les microbilles

Pleines ou creuses peuvent être produites en verre, carbone ou polystyrène. Elles ont des diamètres compris entre 10 et 150 μm ; le taux volumique de charge peut atteindre 50%. Le composite résultant a des propriétés mécaniques isotropes [4].

• Les renforts minéraux

Les principaux renforts minéraux sont le mica et l'amiante. L'un et l'autre sont des composés naturels dont les propriétés ne permettent pas d'atteindre les résistances obtenues avec les fibres. Le mica se présente sous forme de paillettes, dont l'intérêt est d'offrir un renforcement bidirectionnel. L'amiante (mélange d'oxydes de magnésium, de silice et d'eau, comportant également du sodium, du fer,...) se présente sous forme de fibrilles de 20 nm, dont il est possible de détacher des fibres de plusieurs centimètres. Son caractère cancérigène a maintenant conduit à un abandon complet. Leurs caractéristiques élastiques et mécaniques sont résumées dans le tableau I-1 et la figure 1-7 [4].

Tableau I.1 : Caractéristiques des fibres et renforts [5].

Renforts	Diamètre du filament (μm)	Masse volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Module d'élasticité longitudinal (MPa)	Module de cisaillement (MPa)	Coefficient de Poisson	Contrainte de rupture (traction) MPa	Allongement à rupture %	Coefficient de dilatation thermique $^{\circ}\text{C}^{-1}$
	d	Mv	E	G	k	C _r	A	α
Verre E	16	2 600	74 000	30 000	0,25	2 500	3,5	$0,5 \cdot 10^{-5}$
Verre R	10	2 500	86 000		0,2	3 200	4	$0,3 \cdot 10^{-5}$
Carbone HM	6.5	1 800	390 000	20 000	0,35	2 500	0,6	$0,08 \cdot 10^{-5}$
Carbone HR	7	1 750	230 000	50 000	0,3	3 200	1,3	$0,02 \cdot 10^{-5}$
Kevlar 49	12	1 450	130 000	12 000	0,4	2 900	2,3	$-0,2 \cdot 10^{-5}$
Bore	100	2 600	400 000			3 400	0,8	$0,4 \cdot 10^{-5}$
Silicate d'alumine	10	2 600	200 000			3 000	1,5	
Polyéthylène		960	100 000			3 000		

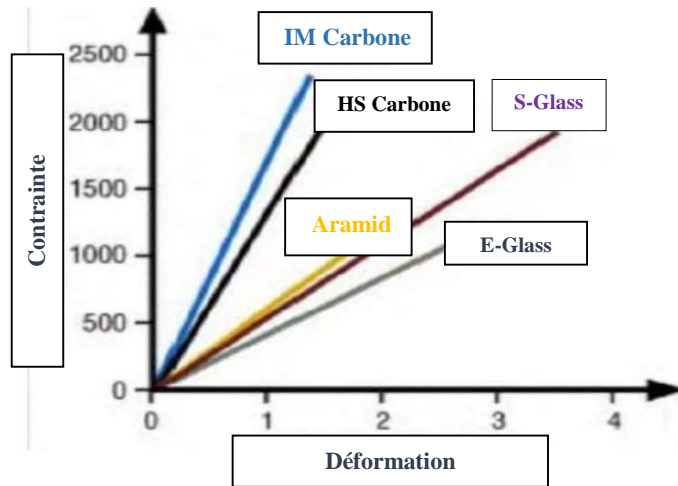


Figure I.7 : Caractéristiques mécaniques (résistance à la traction) de différents types de fibres [2].

I.1.2.2.2 Les matrices

La matrice a pour principal objectif de transmettre les efforts mécaniques au renfort. Elle doit aussi assurer la protection du renfort vis à vis des diverses conditions environnementales (corrosion, oxydation, vieillissement humide...). Il existe un grand nombre de polymères qui peuvent être utilisés comme matrice. Ces résines synthétiques résultent de composés chimiques obtenus par réticulation d’une macromolécule (association de molécules appelées monomères), sous l’action de la chaleur et/ou d’un catalyseur. Trois catégories de ces matières plastiques peuvent cependant être

distinguées :

- + Les polymères thermoplastiques (cristallins, semi-cristallins ou amorphes)
- + Les polymères thermodurcissables (amorphes).
- + Les élastomères (amorphes) [6].

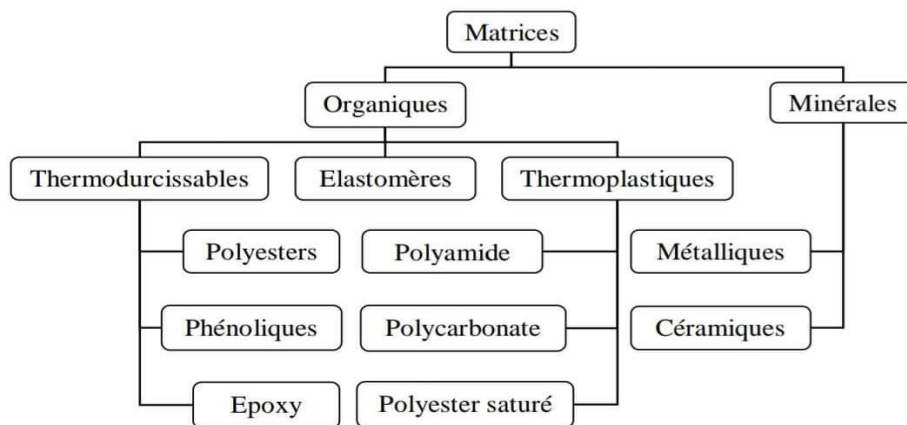


Figure I.8 : Organigramme représentant les différents types des matrices [41].

Il est important de bien situer les différences fondamentales de ces deux types de matrices. La structure des thermoplastiques (**TP**) se présente sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme (les chaînes se plient alors), et les refroidir pour les fixer (les chaînes se bloquent). Cette opération est réversible. La structure des thermodurcissables (**TD**) a la forme d'un réseau tridimensionnel qui se pontent (double liaison de polymérisation) pour durcir en forme de façon définitive, lors d'un échauffement. La transformation est donc irréversible [2].

A. Les résines thermodurcissables

Les résines thermodurcissables sont les produits les plus employés comme matrice de matériaux composites "**structuraux**". Généralement associées avec des fibres longues, elles sont liquides ou liquides visqueux et réticulent sous l'action thermiquement activée d'un catalyseur et d'un durcisseur. La transformation est irréversible et forme un produit infusible et insoluble. Actuellement, les résines thermodurcissables principalement utilisées sont les suivantes :

- ✚ Les résines époxydes qui possèdent de bonnes caractéristiques mécaniques. Les résines de classe 180°C, réticulant à 180°C, sont souvent utilisées avec un renfort en fibres de carbone pour la réalisation de pièces structurales aéronautiques.
- ✚ Les résines phénoliques utilisées dans les applications nécessitant des propriétés de tenue au feu imposées par les normes dans les transports civils. Ces polymères auto- extinguisibles présentent l'inconvénient d'être peu résistants aux sollicitations mécaniques.
- ✚ Les résines poly imides sont elles aussi très onéreuses, mais présentent d'excellentes propriétés mécaniques notamment à haute température.

En dépit de leurs bonnes tenues mécaniques, ces résines sont très sensibles aux chocs. Afin de pallier cet inconvénient, il est possible d'améliorer leur ténacité en les mélangeant avant polymérisation à des résines thermoplastiques [6].

Tableau I.2: Caractéristiques de quelques thermodurcissables [8].

Résine	Densité	E (GPa)	σ (MPa)	T _{max} (°C)
Epoxyde	1.2	4.5	130	90-200
Polyuréthane	1.1	0.7-7	30	100
Polyester insaturé	1.2	4	80	60-200
Urée formaldéhyde	1.2-1.5	6-10	40-80	140

B. Les résines thermoplastiques

Sont des polymères à chaînes linéaires ou ramifiées, c'est à dire monodirectionnelles ou bidirectionnelles. Elles sont en général fusibles et solubles. Les résines thermoplastiques présentent le gros avantage de pouvoir être alternativement ramollies par chauffage et durcies par refroidissement ce qui permet de faciliter leur moulage par viscoplasticité. Cette transformation est par ailleurs réversible, ce qui permet de recycler ce matériau. Les thermoplastiques sont mis en œuvre lorsque la température est voisine de leur température de transition vitreuse pour les thermoplastiques amorphes, et jusqu'à la température de fusion pour les thermoplastiques semi-cristallins. Renforcées avec des fibres courtes ou avec des fibres longues, l'utilisation de ces résines se développe fortement notamment comme matrice des composites "structuraux"[6].

Tableau I.3: Caractéristiques de quelques thermoplastiques [8].

Polymère	T _g (°C)	T _f (°C)	Densité	σ (MPa)	E (GPa)
PP	5	165	0.92	30	1.2
PLA	50-60	150	-	40-60	3-4
PVC	75-105	160-220	1.39	58	2.9
PS	90-100	-	1.05	55	3.2

C. Les élastomères

Sont des polymères naturels ou synthétiques dont la structure particulière confère une importante élasticité (jusqu'à 500% d'allongement par rapport à la taille initiale). A titre d'exemple, nous pouvons citer les élastomères suivants : les silicones d'élastomères, les polyuréthanes, le néoprène, le latex, etc.... [6].

D. Résine thermostable

Ce polymère présente des caractéristiques mécaniques stables sous des pressions et des températures élevées, supérieures à 200°C, appliquées de façon continue. Cette propriété est mesurée en déterminant la température que peut supporter la résine durant 2000h sans perdre la moitié de ses caractéristiques mécaniques [7].

E. Les caractéristiques des Matrices organiques (résineuses)

Ils sont à base de polymères et leurs propriétés sont les suivantes :

- ❖ Faible viscosité pour imprégner facilement les fibres

- ❖ Bonnes propriétés mécaniques
- ❖ Bonne résistance thermique
- ❖ Bonne résistance aux solvants et à l'humidité
- ❖ Bonne adhésion aux fibres
- ❖ Faible retrait lors de la mise en œuvre
- ❖ Bas prix
- ❖ Bonne résistance au feu et à l'émission des gaz toxiques [7].

I.1.2.2.3 Charges et additifs

Différents produits sont incorporés à la résine pour lui conférer des caractéristiques particulières ou en réduire le coût. La quantité des produits ajoutés varie de :

- Quelques dizaines de pourcentage dans le cas de charges
- A quelques pourcent et moins dans le cas d'additifs [9].

I.1.2.2.3.1. Charges

L'objet de l'incorporation de charges est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine ou de diminuer le coût des résines en conservant leurs performances, les principales charges sont : charges sphériques, microbilles creuses [9]. On peut classer les charges selon la nature en charges organiques et charges minérales.

Les charges organiques

Ce sont des Charges cellulosiques, utilisées en tant que charges des résines therm durcissables (phénoplastes et aminoplastes). Les avantages de ces matières cellulosiques sont leur coût peu élevé et leur faible densité. On peut distinguer les farines de bois, les farines d'écorces de fruit et de noyaux, les fibres végétales, les pâtes de cellulose, et les amidons [2].

Les charge Minérales

- ✓ Charges renforçantes : l'objet de l'incorporation de charges renforçantes est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine. Ces charges peuvent être classées suivant leur forme géométrique en charges sphériques, Charges non sphériques [9]. Pour un exemple de charge renforçantes : noir de carbone.
- ✓ Charges non renforçantes : les charges non renforçantes ont pour rôle soit de diminuer le coût des résines en conservant les performances des résines, soit d'améliorer certaines propriétés des résines. Parmi ces classes on trouve :
 - *Charges de faible coût,

* Charges ignifugeantes,

* Charges conductrices et antistatiques [9].

Pour un exemple de charge non renforçantes : les carbonate de calcium (CaCO_3), les silicates, les silices...

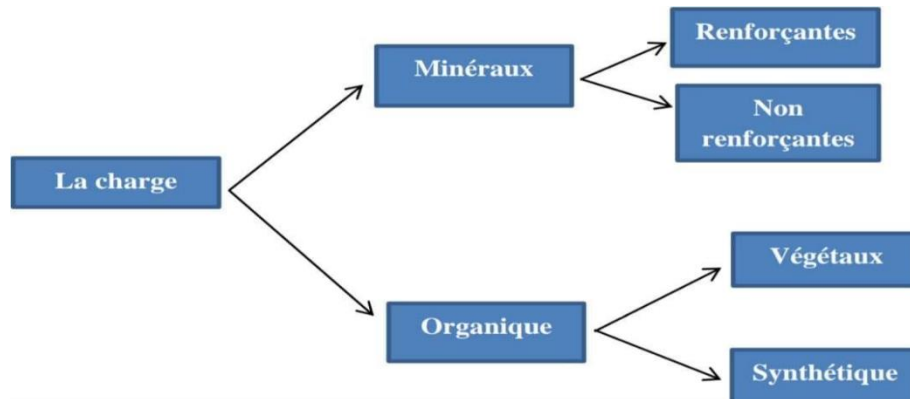


Figure I.9 : Différents types des charges [10].

La charge végétale :

✓ la poudre d'écorce d'arachide (PEA)

L'arachide ou cacahuète (Peanut ou Groundnut en anglais) est une plante herbacée annuelle très appréciée pour sa valeur alimentaire et industrielle. Elle est cultivée partout dans le monde entre 40°N et 40°S. Selon les statistiques de la FAO, la culture de l'arachide est répandue actuellement dans plus de 100 pays. On ignore à quand remonte la domestication de l'espèce. Son existence a été signalée au Pérou dès 1569. Elle est originaire de l'Amérique du Sud, plus précisément de la région du Grand Chaco incluant les vallées du Paraguay et du Paraná. L'arachide a été découverte dans les Antilles au XVII E siècle. En Haïti, elle aurait été pratiquée par les taïnos depuis avant l'arrivée de Christophe Colomb en 1492 [36].

L'arachide est une plante à tige érigée ou prostrée atteignant 70 cm de long. Son système racinaire est constitué d'une racine pivotante bien développée à nombreuses racines latérales s'enfonçant jusqu'à 135 cm de profondeur, mais cantonnées généralement aux couches superficielles du sol. Ses feuilles sont disposées en spirale possédant deux paires de folioles opposées. Ses fleurs sont bisexuées, papilionacées, sessiles. Son fruit est une gousse portée à l'extrémité d'un pédoncule allongé (carpophore). Ses graines sont cylindriques à ovoïdes, enfermées [37].



Figure I.10 : Schéma descriptif de la plante d'arachide [38].

L'arachide se cultive dans toutes les régions tropicales, subtropicales et tempérées situées parallèle Nord et Sud du monde. Elle est une culture de rente très importante au Sénégal, en Gambie, au Nigeria, au Soudan et au Cameroun. A ce jour, plus de 70 espèces du genre *Arachis* ont été identifiées et une collection de plus de 15 000 variétés conservées par un centre international localisé en Inde. L'arachide lève au bout de 3 à 4 jours. Elle commence à fleurir dès 25 à 30 jours et poursuit sa floraison tout au long du cycle, avec un maximum entre 40 et 60 jours [37].

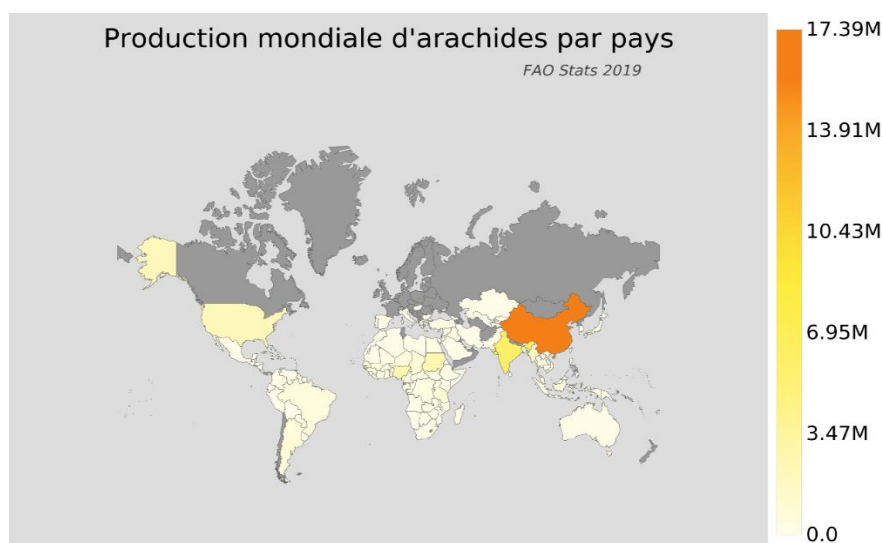


Figure I.11: La production mondiale d'arachide par pays [40]

✓ Domaines d'utilisation de l'arachide

L'arachide est une plante très riche en protéines, lipides et sels minéraux. C'est pourquoi les arachides ont de nombreuses utilisations dans divers domaines [37]:

✚ Alimentation humaine :

La graine d'arachide est riche à la fois en lipides (45 à 54 %), en protéines (27 à 30 %), en glucides (9 à 12 %) et en vitamine B. Elle est d'un grand intérêt nutritionnel. L'arachide permet la complémentation d'une alimentation exclusivement céréalière ou à

base de féculents. Les utilisations de la graine varient en fonction des régions. Elle peut être consommée crue, grillée, salée, bouillie, dans la sauce ou dans la bouillie, sous forme d'huile. L'huile d'arachide tout en réduisant le mauvais cholestérol favorise le développement du bon cholestérol. Les tourteaux obtenus après extraction d'huile sont utilisés comme ingrédients dans l'alimentation humaine [37].

✚ Alimentation du bétail :

Les fans d'arachides sont caractérisés par leur richesse en matière azotée digestibles et présentent une bonne valeur alimentaire soit 0,47 unité fourragère en moyenne. Ces fanes constituent un fourrage d'appoint et peuvent pallier dans une certaine mesure à la faiblesse des ressources fourragères. Le tourteau est un aliment du bétail avec près de 50 % de protéines. Les coques d'arachide apportent des fibres dans les aliments du bétail [37].

✚ Agriculture :

La culture de l'arachide, comme celle des autres légumineuses, enrichit le sol en azote. L'arachide peut être utilisée comme engrais vert. Elle joue un rôle améliorateur dans les rotations et les associations à dominance céréalière [37].

✚ Economie :

Culture à vocation mixte, vivrière et commerciale, l'arachide, source de matière première pour les industries est surtout cultivée pour ses graines riches en huile. Elle constitue une source de revenu non négligeable pour le paysan. Par rapport aux huiles de tournesol, de soja et de colza, l'huile d'arachide a une large gamme d'utilisation, ce qui lui assure un surprix de l'ordre de 30 à 40 %. Cette huile contient environ 1 % d'acide palmitique et 80 % d'acide oléique. L'arachide représente 12% de la production mondiale de graines oléagineuses, 7% de la production mondiale et 1% du marché international des huiles alimentaires [37].

I.1.2.2.3.2 Les additifs

Ils sont nécessaires pour assurer une adhérence suffisante entre le renfort fibreux et la matrice et de modifier l'aspect ou les caractéristiques de la matière à laquelle ils sont ajoutés. Les additifs se trouvent en faible quantité (quelques pourcentage et moins) et interviennent comme :

- Lubrifiants et agents de démoulage.
- Pigments et colorants.
- Agents anti-retraits.

- Agents anti-ultraviolets.
- Accélérateur.
- Catalyseur. [11]

I.1.2.3. Classification des matériaux composites

Les composites peuvent être classés suivant la forme et la nature des constituants.

I.1.2.3.1. Classification suivant la forme des constituants

En fonction de la forme des constituants, les composites sont classés en deux grandes classes :

A/ Composites à fibres

On appelle composite à fibre, si le renfort se trouve sous forme de fibre (soit fibres continues, soit fibres discontinues, coupées ou courtes)

B/ Composites à particules

On appelle composite à particules, lorsque le renfort se trouve sous forme de particules. Au contraire à la fibre, la particule n'a pas de dimension privilégiée. Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion...etc. mais dans de nombreux cas, les particules sont simplement utilisées comme charges pour réduire le coût du matériau, sans en diminuer les caractéristiques. Ce type de composite recouvre un domaine étendu dont le développement s'accroît sans cesse [12].

I.1.2.3.2 Classification suivant la nature de la matrice

Selon la nature de la matrice, les matériaux composites sont classés :

- ❖ Composites à matrice organique (résine polymérique, charges) :
Peuvent être utilisés dans le domaine des températures ne dépassant pas 300°C.
- ❖ Composites à matrice métallique (alliages légers et ultra légers d'aluminium, de magnésium, de titane) : domaine des températures jusqu'à 600°C.
- ❖ Composites à matrice minérale (céramique) :
Domaine des températures jusqu'à 1000°C. Ce type de composite (matrice) peut être associé à divers renforts [13].

I.1.2.4 Avantages et inconvénients des matériaux composites

Le développement des matériaux composites est lié à leurs caractéristiques : qui peut présenter :

I.1.2.4.1 Les avantages

- ✚ Facilité de mise en forme : le matériau durcit et prend un aspect de surface définitif alors qu'il est positionné sur le moule.
- ✚ Légèreté : pour des propriétés mécaniques équivalentes, l'utilisation de matériau composite à la place de métaux permet un gain de poids de près de 50 %. Cette propriété est notamment mise à profit dans le secteur automobile.
- ✚ Adaptabilité : les caractéristiques mécaniques du composite peuvent être ajustées en jouant globalement sur le taux de fibres mais aussi localement en adaptant la quantité et le positionnement des fibres dans des zones soumises à de plus fortes contraintes mécaniques.
- ✚ Résistance à la corrosion ou à l'oxydation : à cause de leur composition chimique à base de résine organique, les composites sont peu sensibles à la corrosion et sont très résistants aux attaques chimiques.
- ✚ Isolation électrique et thermique : le bon niveau d'isolation que procurent les matériaux composites pourrait conduire à une utilisation plus importante dans le bâtiment. Toutefois, leur emploi massif est freiné à cause de coûts élevés par rapport aux matériaux de construction traditionnels [15].

I.1.2.4.2 Les inconvénients

Bien que les avantages des matériaux composites soient impressionnants, ces matériaux ne sont pas une solution miracle pour toutes les applications. Des inconvénients ou des problèmes existent et peuvent empêcher leur usage. Les inconvénients les plus courants sont les suivants :

- Coût : Les matériaux composites hautes performances ont été développés principalement pour répondre aux besoins de la communauté aérospatiale où le coût élevé peut être toléré en échange de matériaux plus performants. Par conséquent, le transfert de la technologie des composites aux produits de grande consommation est lent, à quelques exceptions comme les équipements de sports où la performance prime également sur le coût.
- Conception et analyse : Les matériaux composites sont souvent à la fois hétérogènes et anisotropes. Ces deux caractéristiques sont différentes des celles de la plupart des matériaux conventionnels. Elles nécessitent de nouvelles approches, généralement plus compliquées, pour la conception et l'analyse des structures.
- Assemblage : Les matériaux composites sont généralement plus fragiles que les matériaux métalliques conventionnels. Par conséquent, la redistribution des contraintes autour des sites de concentration telle que le trou est moins efficace.
- Tolérance aux dommages : Un des points faibles les plus importants des matériaux composites est la tolérance aux dommages. Des dommages de diverses natures peuvent se produire dans la

vie d'une structure, par exemple l'impact, soit en service ou pendant la maintenance, est inévitable [14].

I.1.2.5 Les principaux avantages et inconvénients

I.1.2.5.1 Principaux avantages

- ✓ Gain de masse
- ✓ Absence de corrosion
- ✓ Intégration de fonctions (formes géométriques)
- ✓ (Tenue aux agents chimiques)

I.1.2.5.2 Principaux inconvénients

- ❖ Sensibilité au vieillissement (eau, UV...)
- ❖ Souplesse / acier
- ❖ Tenu thermique / comportement au feu
- ❖ Prix de la matière / acier
- ❖ (Tenue aux agents chimiques) [15].

I.1.2.6 Applications des matériaux composites

Les composites à fibres présentent des caractéristiques particulièrement intéressantes pour l'industrie. Ils à conservent d'excellentes propriétés mécaniques à haute température, C'est pourquoi on les utilise notamment dans des aubes de compresseur pour étages chauds de réacteurs. À l'avenir, ce type de composite pourrait remplacer le titane dans le fuselage et les ailes des avions supersoniques [14].

À très haute température, on préfère les composites à matrice et à fibres de carbone, en particulier dans les nez de fusées intercontinentales. Mais les composites à fibres les plus employés restent les composites à matrice organique, qui possèdent une souplesse d'élaboration et de réparation, ainsi qu'une excellente isolation thermique. Ils sont utilisés à température ambiante en aéronautique, en médecine comme prothèses, ou dans la fabrication d'articles de sport (raquettes de tennis, skis). Les propriétés des composites à fibres sont remarquables, mais souvent anisotropes. Autrement dit, le matériau ne présente pas les mêmes propriétés selon les directions de l'espace. En outre, tous les matériaux composites sont délicats à mettre en œuvre, et donc coûteux. L'avenir de ces matériaux dépendra donc du développement de leurs techniques de fabrication [2]. « **Les matériaux composites à charges végétales (charges naturelles) sont également utilisés dans le but de dégrader les polymères non dégradables** ».

I.1.2.7 Quelques exemples des matériaux composites

I.1.2.7.1 les composites naturels

A/ Le bois et les textiles naturels sont des composites à base d'une matrice en lignine et hémicellulose et de renforts en fibre de cellulose.

B/L'os est un composite à base d'une matrice en collagène et de renforts en hydroxyapatite.

I.1.2.7.2 les composites artificiels

❖ **les matériaux rigides** : Communément appelés «**fibre de verre** » et «**fibre de carbone** » sont des composites respectivement de fibres de verre et fibres de carbone et de diverses résines rigides (notamment époxyde).

-Le micarta est un composite de fibres (initialement coton ou papier) imprégnées à haute pression avec des résines phénoliques dures telles que la Bakélite

-Les panneaux de bois agglomérés comme le contreplaqué utilisé en menuiserie, construction, ébénisterie.

-les cloisons de plaques de plâtre, très utilisées dans le bâtiment hors intempéries. Le béton armé en génie civil est un composite de béton et d'acier.

- Le GLARE, composé principalement d'aluminium et de fibre de verre, est utilisé en aéronautique.

- L'acier damassé était un composé de plusieurs feuilles d'acier de nuances différentes.

- le composite dentaire.

- l'amalgame : composite pouvant remplacer une dent [16].

❖ **Les matériaux composites utilisés dans l'industrie mécanique**

• Dans les voitures (pare choc)

• Les avions

• Navette

• Bateaux

• Trains, Tramway, TGV [16].



Figure I.12: Quelques exemples des matériaux composites [48].

I.1.2.8. Domaines d’utilisation des matériaux composites

Les matériaux composites de nos jours prennent une place prépondérante dans différents domaines :

- + Électricité et électronique,
- + Bâtiment et travaux publics,
- + Transports routiers, ferroviaires, maritimes, aériens et spatiaux (notamment militaire),
- + Santé (instrumentation médicale) [17].

Les matériaux composites

Material	Percentage
Carbon laminate	~10%
Carbon sandwich	~10%
Fiberglass	~10%
Aluminum	~10%
Aluminum/steel/titanium pylons	~10%
Titanium	15%
Steel	5%
Other	5%



Figure I.13: Quelques domaines d'utilisation des matériaux composites [49].

I.1.2.9. Mise en œuvre et architecture des matériaux composites

I.1.2.9.1. Mise en œuvre des matériaux composites

La plupart des méthodes de mise en œuvre consistent à élaborer les pièces en matériaux composites par couches successives comportant matrice et renfort. Cette technique générale appelée stratification, conduisant à l'élaboration de stratifiés, nous amènera ensuite à nous intéresser à l'architecture des matériaux composites [9].

a-Moulages sans pression

Les méthodes de moulage à froid et sans intervention d'une presse sont les méthodes les plus simples à mettre en œuvre. Elles nécessitent un minimum d'équipement et par conséquent d'amortissement. Cette facilité a été à l'origine du succès des matériaux composites à fibres de verre, dans l'industrie et l'artisanat. Ces méthodes permettent la réalisation de pièces en petites et moyennes séries, sans restriction de formes et dimensions. Bien que la proportion de fibres puisse varier, elle reste toutefois limitée. Les pièces comportent une seule face lisse, reproduisant l'aspect du moule. Enfin, la qualité de la pièce moulée dépend dans une large mesure du savoir-faire du mouleur [9].

a.1. Moulage au contact

Avant moulage, le moule est revêtu d'un agent de démoulage, puis généralement d'une fine couche de résine de surface, souvent colorée, dénommée « gel coat » (figure 1-15)

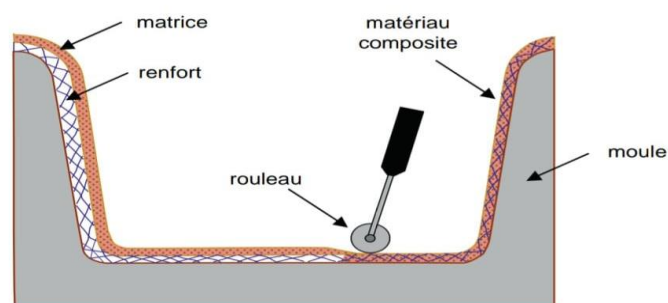


Figure I.14: Principe du moulage au contact [9].

a.2. Moulage par projection simultanée

Le moulage est effectué par projection simultanée de fibres coupées et résine catalysée sur un moule. L'équipement à projeter est constitué d'une machine à couper le stratifil et d'un pistolet projetant la résine et les fibres coupées, l'ensemble fonctionnant par air comprimé. La couche de fibres imprégnées de résine est ensuite compactée et débarrassée des bulles au rouleau cannelé [9].

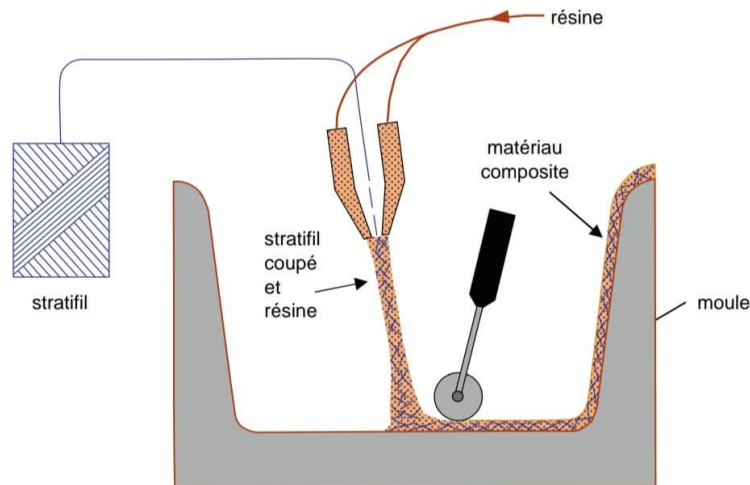


Figure I.15 : Principe du moulage par projection simultanée [9].

b- Moulage sous vide

Le moulage sous vide consiste à utiliser simultanément le vide et la pression atmosphérique. Ce procédé de moulage convient pour la fabrication de pièces en petites et moyennes séries. Il permet d'obtenir de bonnes qualités mécaniques, grâce à une proportion de résine uniforme et à une diminution des inclusions d'air [9].

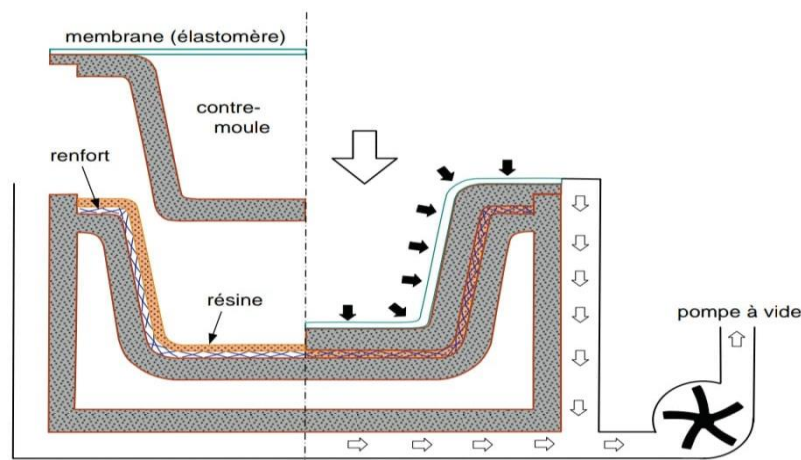


Figure I-16 : Moulage sous vide [9].

c- Moulage par compression

c.1- Moulage par injection de résine

Le moulage consiste, par injection de résine sous pression, à imprégner un renfort placé à l'intérieur d'un ensemble moule et contre-moule très rigide et fermé. Ce procédé de moulage convient à la réalisation de pièces profondes et de formes compliquées [9].

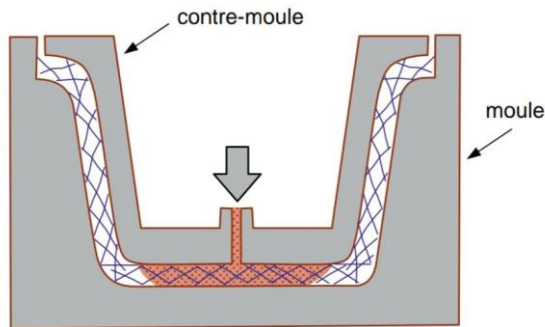


Figure I-17 : Moulage par injection de résine [9].

c.2- Moulage par compression à froid

Le moulage est effectué à basse pression (< 5 bars) sans chauffage du moule, en utilisant l'exothermes de polymérisation de la résine. L'énergie calorifique accumulée par le moulage des pièces est alors suffisante pour maintenir le moule à des températures de 50 à 70°C, en fonctionnement permanent.

c.2- Moulage par compression à chaud

Cette technique permet d'obtenir des pièces en grandes séries au moyen de presses hydrauliques et de moules métalliques chauffants.

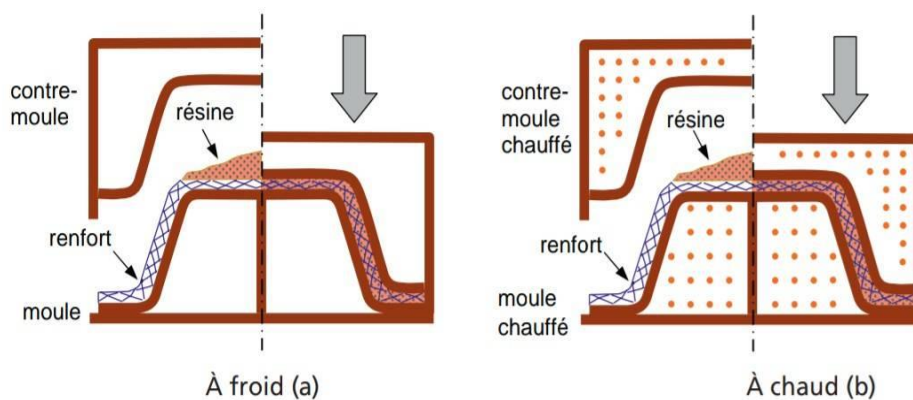


Figure I.18 : Principe du moulage par compression [9].

d- Moulage par injection :

La méthode de moulage par injection est la méthode la plus répandue des méthodes de mise en œuvre des thermoplastiques armés (les autres méthodes étant l'extrusion, l'extrusion soufflage, le thermoformage, etc.) [9].

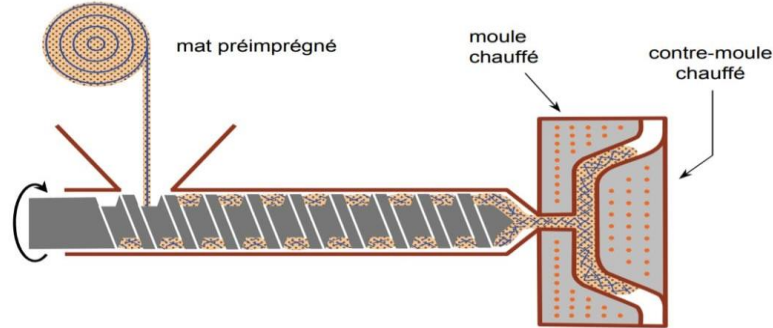


Figure I.19 : Moulage par injection [9].

e- Moulage en continu

Le moulage en continu permet la fabrication de plaques planes, panneaux, sandwiches (figure 1-19), de panneaux ondulés pour toitures (figure 1-20) plaques nervurées, etc. Schématiquement, ce procédé peut être séparé en plusieurs phases [9].

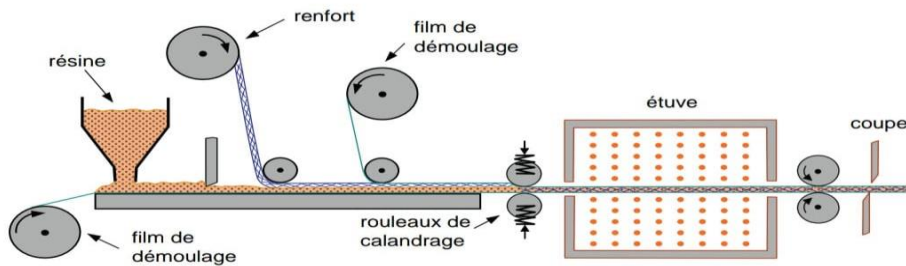


Figure I.20: Moulage en continu de plaques [9].

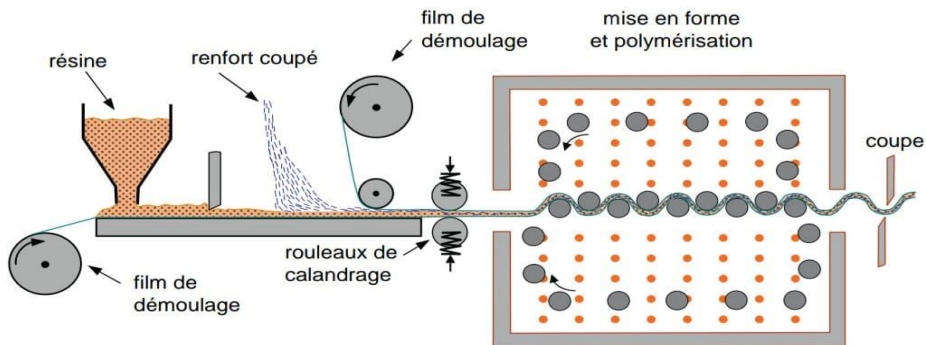


Figure I.21 : Moulage en continu de panneaux ondulés [9].

f- Moulage par pultrusion

Le procédé de moulage par pultrusion sert pour la fabrication de profilés, rectilignes ou courbes, à section constante, hautement renforcés dans la direction principale [9].

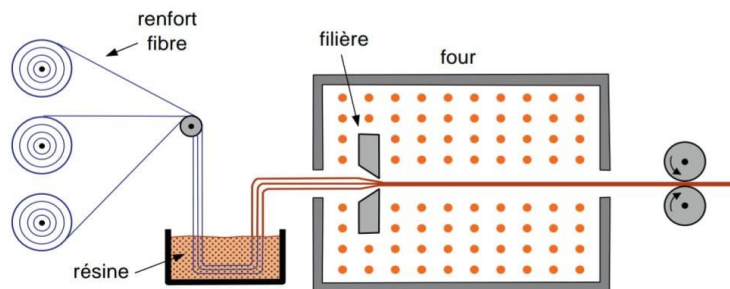


Figure I.22 : Moulage par pultrusion [9].

g- Moulage par centrifugation

Cette technique est réservée au moulage de pièces de révolution, en particulier tubes, tuyaux, cuves, etc. Elle est une extrapolation (figure 1.23) de la technique de fabrication des tuyaux en fonte ou en béton centrifugé [9].

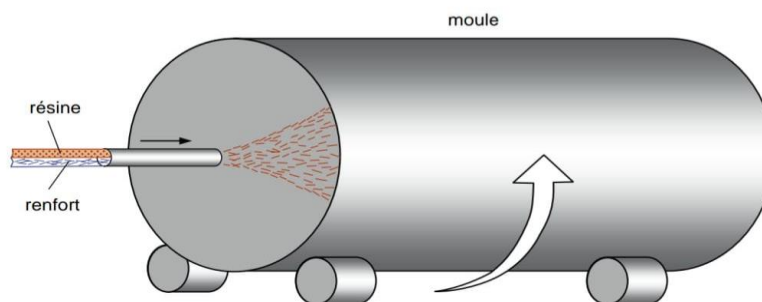


Figure I.23 : Moulage par centrifugation [9].

I.1.2.9.2. architecture des matériaux composites

✚ Monocouche

Les monocouches représentent l'élément de base de la structure composite. Les différents types de monocouches sont caractérisés par la forme du renfort : à fibres continue, à fibres courtes, fibres tissés et mat [11].

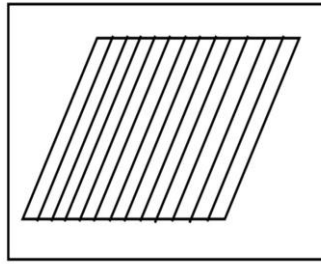


Figure I.24 : Couche de composite [11].

+ Stratifié

Les stratifiés sont constitués de couches successives (appelées parfois plis) de renforts (fils, stratifiles, mat, tissus, etc.) imprégnés de résines [11].

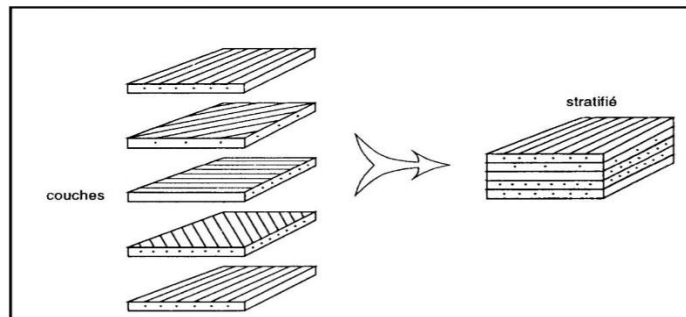


Figure I.25: Constitution d'un stratifié [11].

+ Sandwichs

Matériaux composés de deux semelles (ou peaux) de grande rigidité et de faible épaisseur enveloppant une âme (ou cœur) de forte épaisseur et faible résistance. L'ensemble forme une structure d'une grande légèreté. Le matériau sandwich possède une grande rigidité en flexion et c'est un excellent isolant thermique [11].

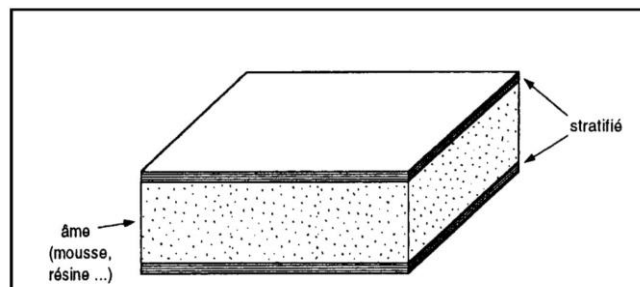


Figure I.26 : Matériaux sandwichs à âmes pleines [11].

PARTIE .2. LE POLYETHYLENE HAUTE DENSITE (PEHD)

I.2.1 Introduction

Les polyoléfines représentent, en volume, environ les deux tiers de la production mondiale de polymères thermoplastiques. Cette famille est composée des différents types de polypropylènes et polyéthylènes. Parmi ces derniers, on retrouve le polyéthylène haute densité qui est un matériau largement répandu en France et dans le monde.

Depuis sa découverte dans les années 1960, le polyéthylène haute densité a su s'imposer dans de nombreuses applications du fait de ses propriétés intrinsèques sans cesse améliorées par le développement de nouveaux procédés de fabrication [18].

Aujourd'hui lorsqu'on achète une bouteille de lait, un sac plastique réutilisable, un flacon de shampoing ou encore un bidon de lessive, il y a de grandes chances qu'ils soient fabriqués en polyéthylène haute densité.

I.2.2 Généralité sur le polyéthylène

I.2.2.1 Les polyoléfines

Les polyoléfines (**PO**) (ou alcènes) sont des hydrocarbures aliphatiques insaturés de formule générale $H_2C=CR_1R_2$. Les polymères correspondants, $-(CH_2-CR_1R_2)_n-$, ne possèdent pas des groupements polaires et leur cohésion est donc étroitement dépendante des distances intermoléculaires ainsi que, par conséquence, de leur taux de cristallinité.

Malgré l'extrême variété des structures moléculaires possibles, seuls les monomères correspondant à $-R_1$ et $-R_2 = -H$ et $-CH_3$ (éthylène, propène, iso butène) donnent lieu à la production de polymères à un niveau substantiel, poly (but-1-ène) et le poly (4-méthylpent-1-ène) ayant cependant atteint le niveau industriel.

Les polyoléfines sont le résultat de la polymérisation de monomères (l'oléfine en fait) contenant la liaison $C=C$, qui est saturé, cependant, pour donner lieu au processus de polymérisation, ce qui signifie que, en général, des polyoléfines ne contiennent pas d'insaturations [19].

Les polyoléfines (PE et PP) : Ces matériaux résultent de la polymérisation d'oléfines de formule générale représentée, tel que R_1 et R_2 peuvent être : H ; CH_3 ou $-CH_2-CH(CH_3)_2$ [20].

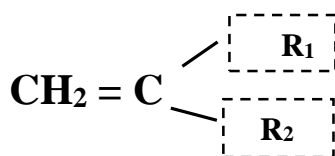


Tableau I.4: Caractéristiques de principales polyoléfines [20].

LES POLYOLEFINES		Structure : semi cristalline		
Propriétés	Unité	PP homo / copo	PEbd	PEhd
Densité	g/cm ³	0.9	0.91	0.95
Retrait	%	1-2.8	1.5-3.5	1.3-3.5
Module de traction	Mpa	110/1600	200/300	800/1200
Température HDT (1.8Mpa)	°C	60/100	30/40	40/50
T _v	°C	-18	-110	-90
T _f	°C	175	115	137
Résistance à la traction	Mpa	31-41.4	8.3-31.4	22.1-31
Avantages		Qualité alimentaire. Bonne inertie chimique. Résistance à la fatigue en flexion. Excellente propriétés électriques.	Mise en œuvre aisé. Qualité alimentaire. Grande inertie chimique. Résistance aux chocs. Isolation électrique	Mise en œuvre aisé. Qualité alimentaire. Grande inertie chimique. Résistance aux chocs. Isolation électrique. Bonne propriétés de frottement.
Inconvénients		Collage difficile. Formage difficile. Soudage HF impossible. Faible résistance aux UV	Fissuration sous contraintes. Mauvaise tenu à la chaleur. Collage difficile	Fissuration sous contraintes. Mauvaise tenu à la chaleur. Collage difficile
Applications		Batteries, Ficelle, corde, Films d'emballages, Corps creux pour conditionnement, Pièces d'automobiles, Bouteilles stérilisables, Boîtiers de téléviseurs, Valises.	Films agricoles. Tuyaux souples. Récipients ménagers. Serres pour agriculture Bouteilles souples. Bacs à glaçons. Sacs poubelles.	Corps creux pour embouteillages rigide. Grands récipients. Réservoirs essence. Jouets. Bouteilles souples. Bacs à glaçons.
Noms commerciaux		APPRYL HOSTALEN NOVOLEN ELTEX	LACTENE HOSTALEN LUPOLEN ELTEX	LACTENE HOSTALEN LUPOLEN ELTEX

T_v : température de transition vitreuse, *HDT* : température de fléchissement sous charge,

T_f : température de fusion

Le polyéthylène (PE) et polypropylène (PP) ont de grande diffusion, les plus connus dans notre marché, et les polymères les plus utilisés à grande échelle dans l'industrie des plastiques [21].

I.2.2.2 Le polyéthylène (PE)

Le PE est le polymère thermoplastique le plus considérablement répandu dans le monde, avec une énorme diversité de domaines d'applications [22]. Sa découverte se fut en 1933 par Reginald Gibson et Éric Fawcett qui travaillaient pour la compagnie britannique Imperial Chemical Industries (ICI). Depuis près de 80 ans, il demeure un présent sujet de recherche.

Ayant le plus grand taux de production au niveau mondial, il représente plus de la moitié de la production mondiale de matières plastiques [23,24].

I.2.2.2.1 Définition

Le polyéthylène ou polythène est l'un des polymères les plus simples et les moins chers. C'est un plastique inerte, sous forme de granulés. Son nom vient du fait qu'il est le polymère obtenu par polymérisation des monomères d'éthylène gazeux. La combustion du PE ne présente pas des produits toxiques. Par définition le polyéthylène est un hydrocarbure : ces molécules sont constituées par des chaînes d'atomes de carbone dont les valences libres sont saturées par des atomes d'hydrogènes.

- Le procédé pression primitif fournit un polyéthylène à chaînes ramifiées.
- Le procédé basse pression fournissent des polyéthylènes à peine ramifiées, c'est à dire à structure essentiellement linéaire.

Le tassement des molécules dépend du degré de ramification. Les chaînes ramifiées ne permettent pas d'obtenir la même capacité que les chaînes non ramifiées. Par conséquent, le polyéthylène ramifié est de densité faible ou moyenne et le polyéthylène linéaire est caractérisé par une densité élevée.

Polyéthylène est un nom générique utilisé afin de décrire les polyoléfines issues de la polymérisation de l'éthylène. Ce sont probablement les polymères les plus couramment utilisés, en effet ils sont employés pour la fabrication des sacs plastiques, des bouteilles d'emballage et de certains jouets [25].

Il en existe de nombreux types mais ceux-ci sont généralement classés dans deux grandes familles qui se définissent en fonction de leur masse volumique :

- ✚ Polyéthylènes basse densité ou PE-BD : $0,92 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,94 \text{ g/cm}^3$.
- ✚ Polyéthylènes haute densité ou PE-HD : $0,95 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,97 \text{ g/cm}^3$ [26].

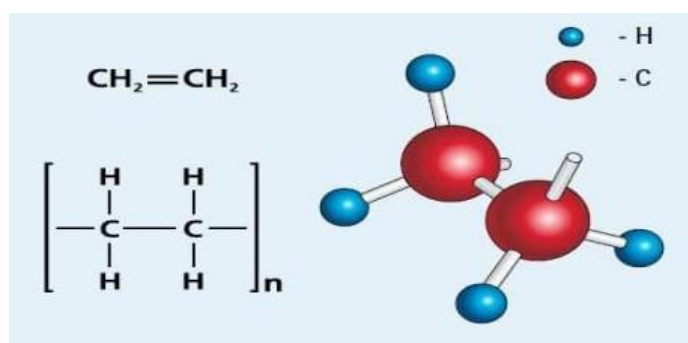


Figure I.27 : La structure d'une molécule de polyéthylène [28].



Figure I.28 : Les granulés du polyéthylène [29].

I.2.2.2.2 Structure du polyéthylène

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique obtenu par polymérisation de l'éthylène (C_2H_4) menant à des macromolécules composées par la répétition du motif $(-CH_2-)$.

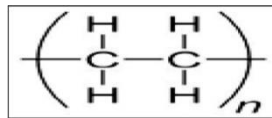


Figure I.29 : Le motif du polyéthylène [26].

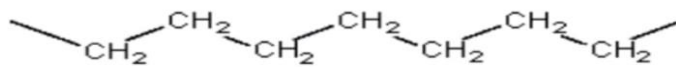


Figure I.30 : Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène [26].

I.2.2.2.3 La polymérisation du polyéthylène

Le polyéthylène est obtenu par la polyaddition de l'éthylène selon la figure I.31

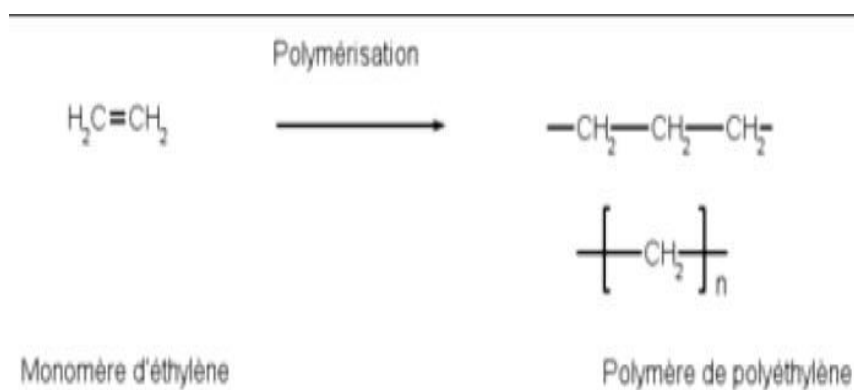


Figure I.31 : Polymérisation du polyéthylène [28].

II.2.2.2.4 Les Différents types du polyéthylène

Il existe différents types de polyéthylènes classés en fonction de leur densité dépendant du nombre et de la longueur des ramifications présentes sur les chaînes moléculaires. Parmi lesquels on peut citer:

- **PE-BD** : polyéthylène basse densité (en anglais **LDPE**, low-density polyethylene) qui possède un nombre de ramifications plus grand que le **HDPE**, caractérisé par une structure moléculaire moins compacte et un taux de cristallinité moindre.

- **PE-BDL** : polyéthylène à basse densité linéaire (**LLDPE**, linear low density polyethylene).

- **PE-HD** : polyéthylène haute densité (**HDPE**, high-density polyethylene) il possède peu de ramifications, ce qui le rend plus rigide et moins perméable que le **PEBD**.

- **PE-UHPM** : polyéthylène à masse molaire très élevée (**UHMWPE**, ultra high molecular weight polyethylene).

- **PE-R** : polyéthylène réticulé (**PEX**, cross-linked polyethylene) c'est une forme de polyéthylène basse densité dans lequel les chaînes moléculaires individuelles sont liées les unes aux autres pour former un polymère en réseau tridimensionnel avec toutefois des réseaux beaucoup moins denses que dans le cas à titre d'exemple des résines époxydes. Par rapport au **PEBD**. Ce sont principalement les propriétés thermomécaniques qui sont améliorées et le matériau en question, a une structure chimique différente que celle du **PEBD**.

- **PE-RHD** : polyéthylène réticulé à haute densité (**HDXLPE**, high density crosslinked polyethylene).

- **PE-MD** : polyéthylène à moyenne densité (**MDPE**, medium-density polyethylene).

- **PE-TBD**: polyéthylène à très basse densité (**VLDPE**, very low density polyethylene) [21].

I.2.2.3 Polyéthylène à haute densité (PEHD)

Le polyéthylène haute densité est un matériau largement utilisé en France et dans le monde. En raison de ses propriétés intrinsèques en constante amélioration grâce au développement de nouveaux procédés de production, il est devenu essentiel dans un large éventail d'applications. Le cycle de vie du polymère haute densité étant estimé à plus de 50 ans, il a été remplacé par des matériaux plus traditionnels [18], et comme son cycle de vie est long, il ne se décompose pas facilement, il n'est donc pas biodégradable, C'est devenu le sujet d'étude des chercheurs.

I.2.2.3.1 Histoire et développement de PEHD

Les essais réalisés sur le polyéthylène révélèrent d'excellentes propriétés diélectriques et de haute résistance. Concrètement, sa résistance à l'eau en fait un parfait isolant pour les câbles sous-marins. Pendant la deuxième guerre mondiale, la majeure partie du polyéthylène fut utilisée pour isoler les câbles dans les installations radar.

Pendant les années 50, de nouvelles techniques ont été développées pour la production de polyéthylène avec différents catalyseurs et conditions d'opération tel que des productions à basse pression, les systèmes développés furent :

a) Le procédé Standard Oil (procédé Zletz), basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de molybdène, maintenant il est abandonné.

b) Le procédé de Phillips utilise un catalyseur d'oxyde de chrome sur alumine de silice.

c) Le procédé Ziegler qui emploie un catalyseur de métal alkylo aluminium. Le polyéthylène produit par les procédés précédemment cités, s'identifie comme polyéthylène linéaire ou polyéthylène à haute densité (**PEHD**). Comme son nom l'indique, le polyéthylène est essentiellement linéaire dans sa structure [27].

I.2.2.4 Description générale de PEHD

Le PEHD est un thermoplastique commercial semi-cristallin (typiquement 70-80%), blanchâtre, semi opaque. Polymère le plus simple et le moins cher.

Un matériau écologique ; sa fabrication est propre, ne produit que peu de déchets et n'émet pas de substances nocives ; il est recyclables à 100% dont le traitement ne nécessite que peu d'énergie [27].

I.2.2.5 Mécanisme de la polymérisation de l'éthylène

Les premières unités de production du polyéthylène datent du milieu des années cinquante, la première fut construite en **1955** par la société **PHILLIPS** au Texas, ce fut ensuite **HAECHST** qui démarra la première unité selon le procédé **ZIEGLER** en **1956**.

I.2.2.5.1 Le procédé ZIEGLER NATTA

Les catalyseurs « **Ziegler- Natta** » sont constitués d'un composé halogéné d'un métal de transition des groupes IV ou V (titane, vanadium...) et d'un composé alkyle comme le montre **la figure I.31**. Leur productivité est supérieure à **30 kg** de polymère par gramme de catalyseur. Ils sont généralement déposés sur des supports solides cristallins (alumine, silice...).

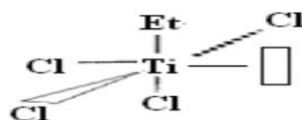


Figure I.32: Catalyseur de type « Ziegler- Natta » [30].

Le site actif de cette polymérisation comprend un atome de titane complexé à 4 atomes de chlore et un groupe alkyle dans une configuration octaédrique, avec un site vacant. Ce dernier permet à une molécule d'éthylène de complexer l'atome de titane. Dans l'étape suivante la molécule d'éthylène s'insère entre le métal et le groupe alkyle, créant un nouveau site vacant et permettant la répétition de l'opération qui conduit à une chaîne de **PE**. Le mécanisme détaillé est représenté sur la **figure I.33** [30].

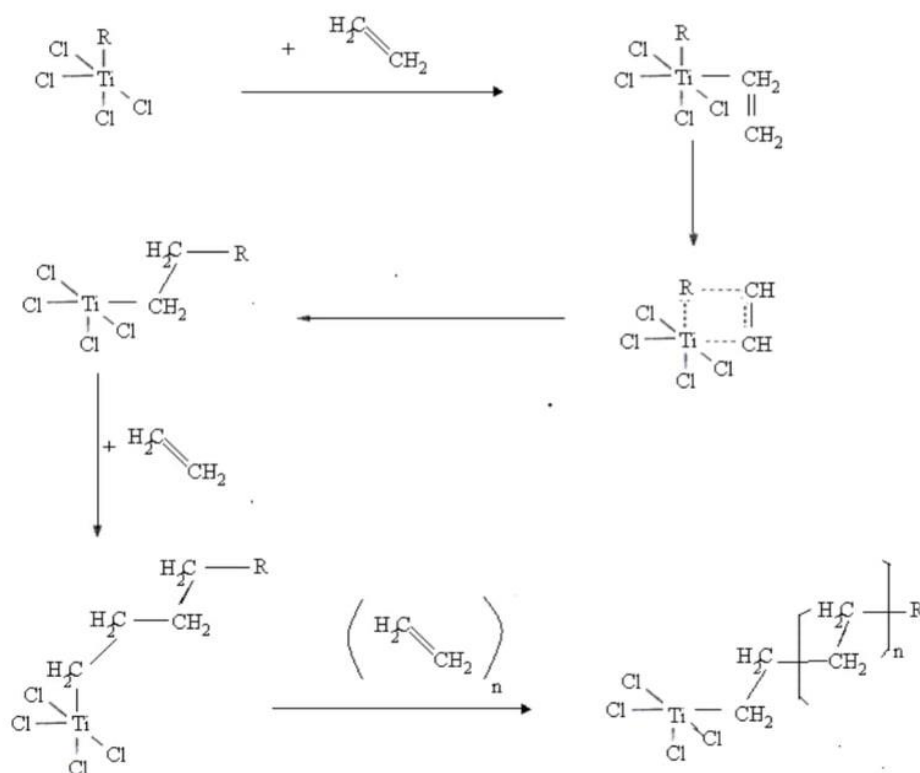


Figure I.33 : Le mécanisme de la synthèse d'un polyéthylène selon le procédé « Ziegler- Natta » [30].

I.2.2.5.2 Le procédé PHILLIPS

Ce procédé est basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de chrome hexa valent (CrO_3) sur un support de silice ou d'alumine, le mécanisme est illustré sur **La figure I.34** [30].

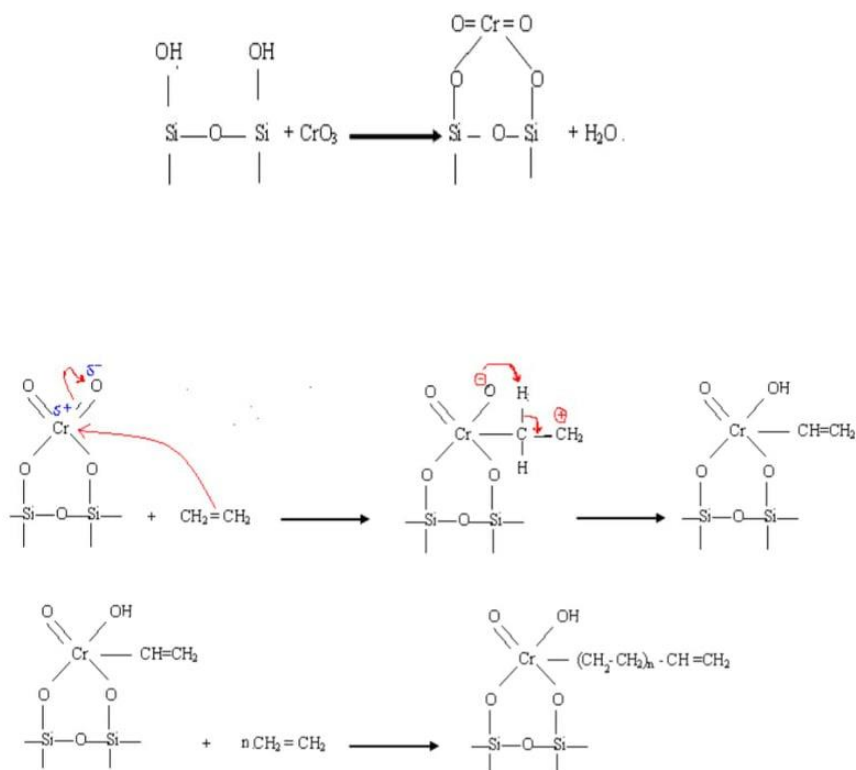


Figure I.34 : Mécanisme de la synthèse d'un polyéthylène selon le procédé de PHILLIPS [30].

I.2.2.6. Propriétés des polyéthylènes hautes densité

Les propriétés des polyéthylènes dépendent essentiellement de trois paramètres structuraux à savoir : la cristallinité, la masse moléculaire et la distribution des masses moléculaires [31].

a)- Le taux de cristallinité :

Le taux de cristallinité est étroitement dépendant de la structure moléculaire. Il est faible dans le cas du polyéthylène basse densité radicalaire (**PEBDR**), du à sa structure branchée qui empêche pratiquement les molécules de se serrer les unes contre les autres, et est élevé dans le cas du **PEHD** homopolymère, dû à la structure linéaire de ses chaines qui se replie facilement pour former des cristallites. L'incorporation des branches courtes dans les chaines linéaires, favorisant l'encombrement stérique, abaisse la cristallinité. La diminution du taux de cristallinité amène à la diminution de la densité, et par conséquent à l'augmentation de certaines propriétés mécaniques comme la résistance au choc [31].

b)- La masse moléculaire :

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

mécaniques sont meilleur. Dans la pratique, la détermination de l'indice de fluidité à chaud (**IF**) du **PE**, qui est inversement proportionnel à la viscosité, donne une estimation sur sa masse moléculaire [31].

c)- La distribution de la masse moléculaire :

En plus de la densité et de la masse moléculaire, la répartition des masses moléculaires est un facteur qui peut aussi affecter les propriétés du **PE**. Un polymère avec une distribution étroite se cristallise plus rapidement avec un grand uniforme permettant d'avoir une grande rigidité et un minimum de torsion. Une large distribution assure la facilité de mise en œuvre ainsi qu'une bonne résistance au choc et à la fissuration sous contrainte [31].

I.2.2.6.1 Propriétés rhéologiques

Le **PEHD** à l'état fondu présente un comportement viscoélastique non linéaire, cela signifie que sa viscosité diminue avec l'augmentation du cisaillement. Lors de l'extrusion, le polyéthylène est soumis à un gradient de vitesse de cisaillement, du cylindre de l'extrudeuse à la filière. Il est donc important de connaître la courbe de viscosité-vitesse de cisaillement sur l'étendue de la plage de cisaillement. La mesure de l'indice de fluidité à chaud (**IF**) permet d'estimer la viscosité à une vitesse de cisaillement donnée [31].

I.2.2.6.2 Propriétés mécaniques

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

- ✚ La masse molaire est plus élevée.
- ✚ La cristallinité est plus faible.
- ✚ La distribution des masses moléculaires est plus large. Le touché paraffinique du **PE** lui assure un faible coefficient de friction. Sa résistance à l'abrasion augmente avec la masse moléculaire et la cristallinité. Elle est remarquable pour les **PEHD** de masse moléculaire très élevée [31].

Tableau I.5: Propriétés mécaniques des polyéthylènes à haute densité [32].

Propriétés	unités	PEHD
Masse volumique	g/cm ³	≥0,955
Indice de fluidité (190°C)	g/10min	0,3-18
Contrainte au seuil d'écoulement (traction)	MPa	25-30
Résistance à la rupture	MPa	30-35
Allongement rupture	%	500-1100
Module d'élasticité en traction	MPa	800-1100

I.2.2.6.3 Propriétés thermiques

Le point de fusion du **PEHD** se situe entre 120 et 136°C. La conductivité thermique et le coefficient de dilatation thermique linéaire sont fonction du taux de cristallinité, ils sont plus élevés pour les homopolymères que les copolymères [31].

En absence de contraintes, le polyéthylène à haute densité peut supporter une température de 110°C à 120°C (stérilisation par exemple), mais cette température décroît avec la charge ≤ 100°C ; augmente avec le taux de réticulation. Le passage de la température de transition vitreuse est d'autant moins sensible que le polyéthylène à haute densité est plus cristallin. (**Tableau I.6**).

Tableau I.6: Propriétés thermiques du polyéthylène à haute densité [32].

Coefficient de dilatation 10 ⁻⁵ /°C	Conductivité 10 ⁻⁴ cal/s.cm	Chaleur Spécifique Cal/g. °C	Fléchissement Sous charge 0,186h	Chaud Continu °C	Comportement Au froid
11 à 13	11 à 12	0,55	42 à 54	120°C	bon

I.2.2.6.4 Propriétés chimiques

Vis-à-vis des agents chimiques, les propriétés chimiques du PE sont déterminées par son aspect paraffinique apolaire, par son caractère cristallin et sa très haute masse moléculaire. Il résiste bien aux acides forts (les acides inorganiques) et les bases fortes (les solutions salines), mais il est attaqué par les acides oxydants (les acides nitriques concentrés). Il se gonfle dans les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques et dans leurs dérivés halogénés, dans lesquels il se dissout à température élevée, ce qui explique sa grande perméabilité aux vapeurs de ces produits. Il est également peu

perméable à la vapeur d'eau, à cause de son caractère hydrophobe (l'absorption d'eau est d'environ 0.01% et 0.5 % pour le PE contenant du noir de carbone) [31].

I.2.2.6.5 Les propriétés physiques

Les polyéthylènes à haute densité sont opaques en forte épaisseur et transparents en films. L'augmentation de la cristallinité se traduit par une diminution de la stabilité et de la diffusivité (d'une part de la perméabilité) des diffusants car leur transport ne peut s'effectuer dans la phase amorphe. (Tableau I.7) [32].

Tableau I.7: Propriétés physique du PEHD [32].

Transmission lumineuse	Masse volumique g/cm ³	Absorption d'eau %	Taux de cristallinité %
Mauvaise	0,95	0,01	70 à 80

I.2.2.6.6 Les propriétés électriques

Les polyéthylènes à haute densité sont d'excellents isolants électriques pour des conditions varie d'ambiance, ceci explique leur tendance à être électrostatiques. Ils ont une résistivité très élevée et une rigidité électrique élevée. Le faible facteur de perte diélectrique interdira le soudage haute fréquence. (Tableau I.8) [32].

Tableau I.8: Propriétés électriques du polyéthylène à haute densité [32]

Résistivité Ω. Cm	Rigidité diélectrique KV/mm	Constante diélectrique à 10 ¹⁶ HZ	Facteur de perte à 10 ¹⁶ HZ	Résistivité à l'arc
10 ⁸	18 à 24	2,3	3 à 5	190

Tableau I.9: Les propriétés du PEHD [31].

Propriétés	Méthode d'essai	Unité	PEHD
PHYSIQUES			
- Masse volumique.		g/cm ³	0.925-0.956
- Taux de cristallinité.		%	75 – 80
- Masse molaire moyenne.		g/mol	10000
MECANIQUES			
- Contrainte à la Rupture.	BS.2782 :301.E	MPa	13 – 25
- Module de traction.		MPa	200 – 300
- Module de flexion.		MPa	60 – 400
- Dureté (shore).		Échelle D	41 - 60
THERMIQUES			
- T° de fusion.		°C	120 - 136
- T° Vicat.	BS.2782 : Pt.2	°C	85 – 87
- Tg.	ASTM : D955-51	°C	Environ –110
- Plage de T° de résistance.		°C	De – 70à + 60
- Retrait au moulage.		%	1.5 – 3.5
ELECTRIQUES			
- Cte diélectrique 1MHz.	BS.2782 : Pt.2	Ω.cm	2.25 – 2.35
- Résistivité volumique.			> 10 ¹⁸

I.2.2.7. Le polyéthylène haute densité un choix durable

Le PEHD est utilisé depuis plus de 35ans à grande échelle pour la réalisation des réseaux hydrauliques de toutes sortes et sa fiabilité exceptionnelle n'est plus à démontrer. Le PEHD possède donc des caractéristiques mécaniques supérieures et permet de fabriquer des tubes de pression nominale plus élevée (jusqu'à 25 bar) avec épaisseurs réduites. La contribution du PE à l'amélioration du rendement des réseaux est importante et durable :

- Homogénéité des tubes et raccord offrant la garantie d'une absence de corrosion par le terrain.
- Flexibilité lui permettant d'accepter sans dommage les éventuels mouvements du terrain.
- Raccordement par soudage permet d'éliminer le maximum de joints enterrés tout en renforçant mécaniquement la canalisation.
- Résistance durable à la pression et aux surpressions alliées à une durée de vie Importante : 16 à 50 bar à 20°C et avec un coefficient de sécurité à l'éclatent Supérieur à 3.
- Performance hydraulique durable: encrassement insignifiant, pertes de charges réduites et haute résistance à l'abrasion. [32].

I.2.2.8 Production

En Algérie, l'usine qui produit ce polymère se trouve dans la wilaya de Skikda ; c'est la société POLYMED (Société Méditerranéenne des Polymères) dans la zone industrielle

SONATRACH ; produit le **PEHD** suivant le procédé PHILIPS, d'une densité comprise entre 0,94 et 0,965 g/cm³ Sa production est de 130.000 Tonne/An, d'où 54% est exportée (**figure I.35**) [27].

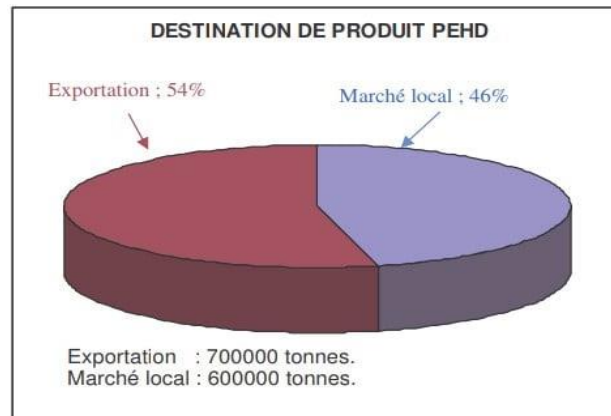


Figure I.35 : Destination de production de **PEHD** (Source POLYMED) [27].

Tableau I.10: Production de polyéthylène à haute densité (**PEHD**) en 2003, de quelques pays (en milliers de tonnes) [27].

Pays	PEHD
Etats-Unis	7976
Europe	4845
Japon	1170
France	505

I.2.2.9 Contrôle du polyéthylène à haute densité

Les paramètres de structure des polyéthylènes à haute densité sont mesurés par les techniques suivantes :

- Par chromatographie sur gel perméable (**GPC**) à haute température pour les masses moléculaires et leur distribution.
- Par analyse d'enthalpie différentielle pour le taux de cristallinité et les paramètres de fusion et de cristallisation.
- Par résonance magnétique du carbone-13 pour la composition en monomères. Les contrôles courants réalisés par les producteurs sont des tests mécaniques classiques, tenus à la fusion ou à la traction, et des tests spécifiques de chacune des applications envisagées.

Les tests usuels : sont la mesure de l'indice de fluidité, celle de la masse volumique, et le dosage des adjuvants. L'indice de fluidité est défini comme le poids de matière extrudée en 10 min à travers une filière calibrée standardisée à 190 °C sous 2,16 Kg. La masse volumique est mesurée à 23°C selon différentes méthodes. La tenue aux adjuvants est contrôlée par spectroscopie infrarouge ou par des méthodes de dosage spécifiques [32].

I.2.2.10 Principales applications du polyéthylène à haute densité :

Le polyéthylène à haute densité (**PEHD**) est utilisé dans les secteurs où la rigidité est recherchée, comme l'emballage de substitution du papier, certaines propriétés sont intéressantes, d'autres sont nettement inférieures à celles du polyéthylène à basse densité.

I.2.2.10.1 Films

- ✚ **Films thermo rétractables** : On fige à la sortie de l'étirage, les macromolécules à un état déformé, un réchauffement pourra leur permettre de reprendre leur état stable conduisant à une rétraction (diminution des dimensions) et d'épouser ainsi parfaitement l'objet emprisonné (emballage, conditionnement....etc.).
- ✚ **Films étirés** : On utilise le film dans le domaine des allongements de 5 à 20 % pour maintenir des charges en palette de manutention [27].

I.2.2.10.2 Extrusion-soufflage

Le domaine d'extrusion-soufflage est réservé principalement au polyéthylène à haute densité, les secteurs sont l'embouteillage rigide : bouteilles, flacons, bidons de lait, récipients pour lessive et les grands récipients : fosses septiques..... [27].

I.2.2.10.3 Tuyaux

Le polyéthylène à haute densité (**PEHD**) est employé pour la réalisation de tuyauteries de gaz et aussi étiré pour les tuyaux sous pression, eau chaude, chauffage par le sol. L'indice de fluidité à chaud doit être ≤ 2 . La fabrication de tube de DEXT ≤ 6 mm ne nécessite pas de calibration, mais Pour les tubes jusqu'à DEXT = 110 mm on utilise un conformateur à vide, et pour les diamètres plus importants en calibre par surpression à l'intérieur de l'extrudât [32].

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

Agriculture : film, filet de pêche, pipe d'irrigation, cageots.

Industrie : cosmétiques, alimentaire (bidons d'huile), produits d'entretien.

Emballage : pipe gaz naturel et eaux, pièces techniques et automobiles, conteneurs [27].

I.2.2.11 Avantages et Inconvénients du PEHD

I.2.2.11.1 Avantages

- Mise en œuvre aisée.
- Excellentes propriétés d'isolation électrique.

- Résistance aux chocs.
- Grande inertie chimique.
- Qualité alimentaire
- Perte du caractère perméable des PE que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures [31].

I.2.2.11.2 Inconvénients

- Sensibilité aux UV en présence d'oxygène.
- Sensibilité à la fissure sous contrainte.
- Mauvaise tenue à la chaleur.
- Collage important [31].

I.2.2.12 Mise en œuvre du Polyéthylène haute densité (PEHD)

- **Injection**

On peut distinguer :

- L'injection simple,
- L'injection bi matière : produisant des pièces dont la peau donne l'aspect et les caractéristiques, et le cœur est fait de matière allégée ou recyclée,
- La co-injection de gaz dans le **PE-HD**, qui présente un certain nombre d'avantages: pièces creuses plus légères, retrait moins important, meilleur aspect de surface, moindre distorsion, tensions internes diminuées, force de fermeture réduite et refroidissement plus court, mais aussi des inconvénients : impossibilité d'utiliser un moule multiempreinte, trou – à boucher – dans la pièce au niveau du point d'injection du gaz. En général, les températures d'injection du polyéthylène haute densité varient entre 200 à 280°C et le retrait de l'ordre de 1,5 à 3 %, qui s'opère essentiellement pendant la phase de cristallisation du polymère, dépend des conditions de mise en œuvre (températures de la matière et du moule, vitesse d'injection, pression et temps de maintien en pression), des caractéristiques du polymère (fluidité à chaud) et de l'épaisseur de la pièce. L'injection représentait 22% de la consommation de polyéthylène haute densité en France en 1994, soit 93 kt. Ce marché est largement dominé par les polymères issus des procédés Ziegler [33].

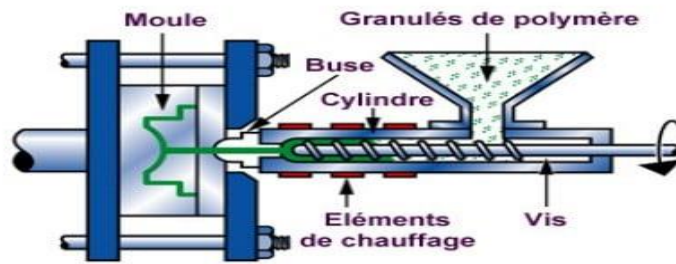


Figure I.36 : Représentation de la presse d'injection [34].

- **Extrusion-soufflage**

Cette technique permet d'obtenir, en grandes séries, à coût intéressant, les corps creux les plus divers dont le volume peut aller de quelques millilitres (flacons pharmaceutiques) à plusieurs mètres cubes (réservoirs à mazout, fosses septiques). Les critères suivants sont pris en compte pour le choix du polymère : aspect, rigidité, résistance au choc, résistance au fluage, imperméabilité, compatibilité avec le contenu, résistance à la fissuration sous contrainte et au vieillissement. Pour obtenir les propriétés recherchées pour un poids minimal, les résines utilisées doivent avoir une masse molaire et un taux de cristallinité élevé. Un compromis entre la masse molaire et la cadence de production peut être envisagé [33].

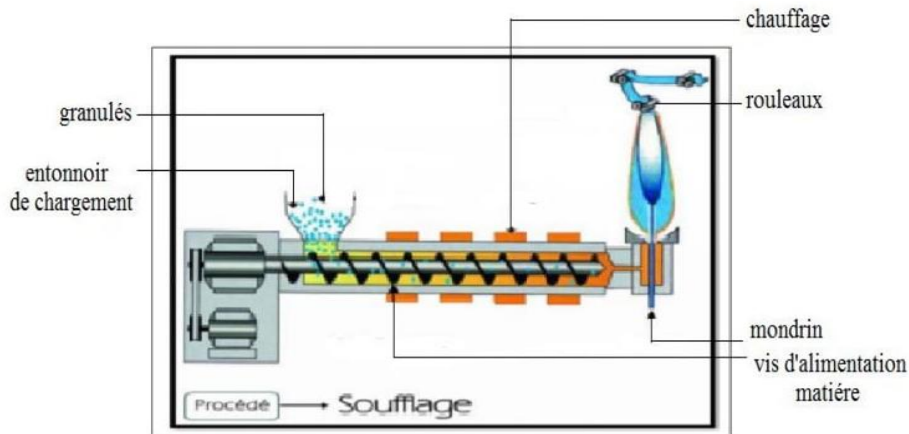


Figure I.37 : Représentative de la machine d'extrusion-soufflage [32].

- **Moulage par rotation**

Son principe est simple : il consiste à faire tourner, dans deux plans perpendiculaires, un moule chaud rempli de poudre de polyéthylène. Après fusion, le moule est refroidi pour permettre le démoulage de l'objet. Le rotomoulage est particulièrement bien adapté à la production de pièces creuses, ouvertes ou fermées, de grand volume, ou bien de pièces plus petites mais dont les séries ne peuvent justifier l'investissement d'un moule d'extrusion-soufflage. Les applications sont assez nombreuses dans les domaines les plus variés : fosses septiques, cuves à engrais, conteneurs à produits

chimiques, poubelles, bateaux, articles de signalisation routière (par exemple délinéateurs), réservoirs à carburants... ect [33].

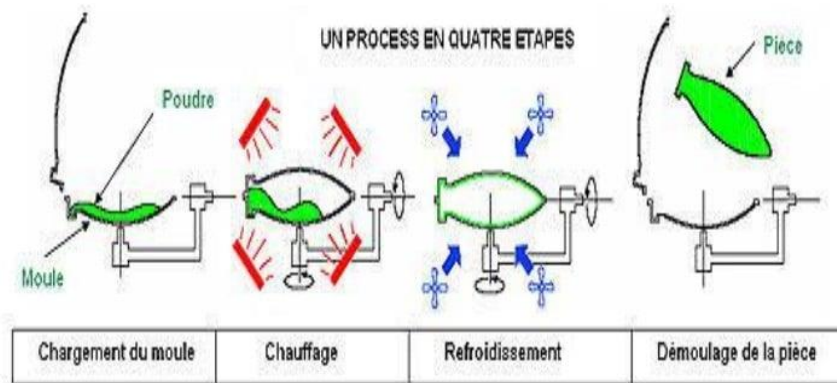


Figure I.38: Rotomouleuse [32].

- **Enduction**

Pour l'enduction de tissus divers, cols de chemise par exemple, on utilise des poudres issues du broyage de fluff de polyéthylène haute densité. Les produits utilisés ont en général une fluidité élevée [33].

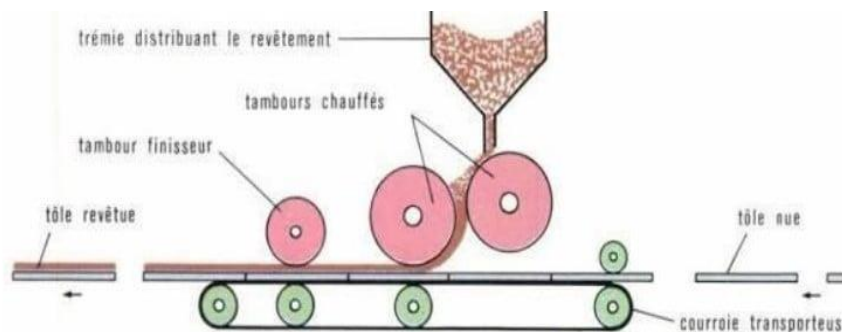
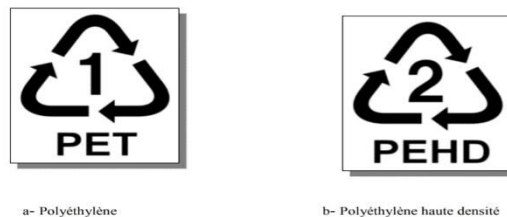


Figure I.39 : Enduction sur tôle [32].

I.2.2.12 Le recyclage et la dégradation du polyéthylène

La croissante de l'intérêt environnemental a fait que les plastiques sont une cible de critiques due à leur non dégradabilité. Le recyclage de ces plastiques pour réduire leurs déchets, est l'une des alternatives qui ne couvre que 25 à 30% des déchets de polymères. Le reste des déchets plastiques sont soit incinérés soit enfouis. La grande quantité de matières plastiques se retrouvant dans le flux de déchets a entraîné une tendance à la fabrication et le développement des matières plastiques avec une dégradation accélérée. Vu l'ampleur de sa diffusion, le polyéthylène pose de sérieux problèmes environnementaux et sa tendance à la dégradation ou à son recyclage est posé. Il existe dans la nature des bactéries qui sont capables de dégrader les macromolécules du **PE** mais elles ne peuvent le faire qu'en s'y prenant par une extrémité de la macromolécule et l'on comprend alors que

cela prend du temps de dégrader des entités qui comprennent jusqu'à 100 000 unités monomériques. Pour les sacs plastiques, une des solutions possible est d'inclure, par copolymérisation dans les chaînes de polymères, des motifs facilement attaquables par les bactéries (des morceaux de chaîne d'amidon par exemple). Ceci leur permet de tronçonner le polymère en de plus petites sous-unités qui sont plus rapidement éliminées. En ce qui concerne le recyclage, il est souvent à peu près le même pour toutes les polyoléfines. Les plastiques post-consommations sont soumis à une vérification de qualité, puis lavés pour en éliminer toute impureté résiduelle. Par la suite, ils sont broyés, séchés et transformés en granulés ou en flocons. Ces derniers redeviennent de la matière première pour la fabrication de nouveaux produits [21].



a- Polyéthylène

b- Polyéthylène haute densité

Figure I.40: Logos du recyclage signalent le type de plastique [28].



Figure I.41 : Image de PEHD recyclé [28].

PARTIE.3. LE VIEILLISSEMENT DES POLYMERES

I.3.1. Introduction

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication (Verdu 1984). Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie. Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique, etc.) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu,...) [42].

I.3.2. Types de vieillissement

I.3.2.1. Vieillissement chimique

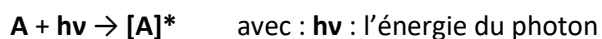
Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage. Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent. Le vieillissement chimique comprend [42]:

I.3.2.1.1. Le vieillissement thermochimique :

Qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermo oxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse [42].

I.3.2.1.2. Le vieillissement photochimique :

C'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante A à l'état excité [A]*, c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental [42].



La grande majorité des polymères n'absorbent pas dans l'UV c'est-à-dire à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Le vieillissement photochimique est alors lié à la réactivité de défauts de structure et d'impuretés absorbantes qui induisent celle du polymère [42].

I.3.2.1.3. Le vieillissement hydrolytique :

S'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlée par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau [42].

I.3.2.1.4. Le vieillissement radiochimique :

Par des radiations ionisantes de forte énergie (X, α , β , γ , neutrons). D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister. On peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant à des coupures de chaînes (mécanochimique), Les processus communs à tous les types de vieillissement chimique, sont les suivants [42] :

Les coupures statistiques des chaînes : le processus de la coupure dépend de l'énergie de dissociation des liaisons chimiques dans la structure qui correspondent à la création de deux chaînes polymères à partir d'une seule (voir **Figure I.42**). Le terme «statistique» ne correspond pas nécessairement à la réalité, il est utilisé car il fait partie de la terminologie courante "random chain scission"[42].

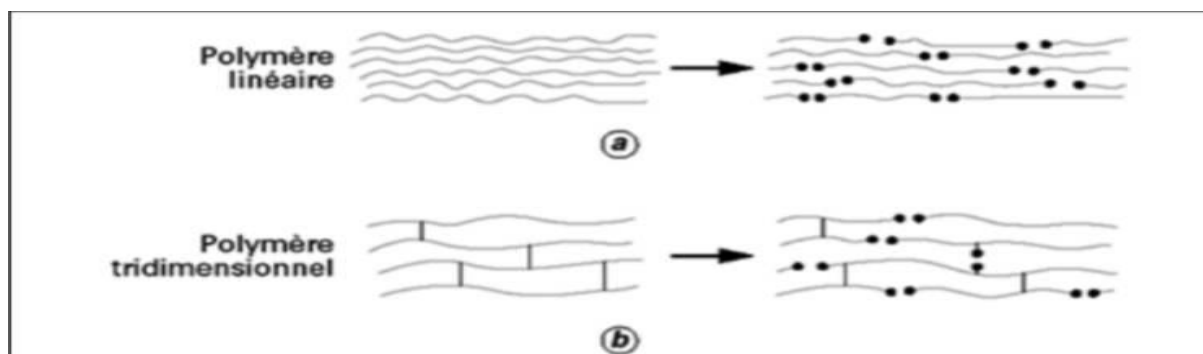


Figure I.42: Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires [42].

La réticulation : C'est le processus inverse de la coupure de chaînes. Il se traduit par une augmentation de la masse moléculaire à cause de la création d'une seule "grande" chaîne à partir de deux chaînes polymères (voir **Figure I.43**) [42].

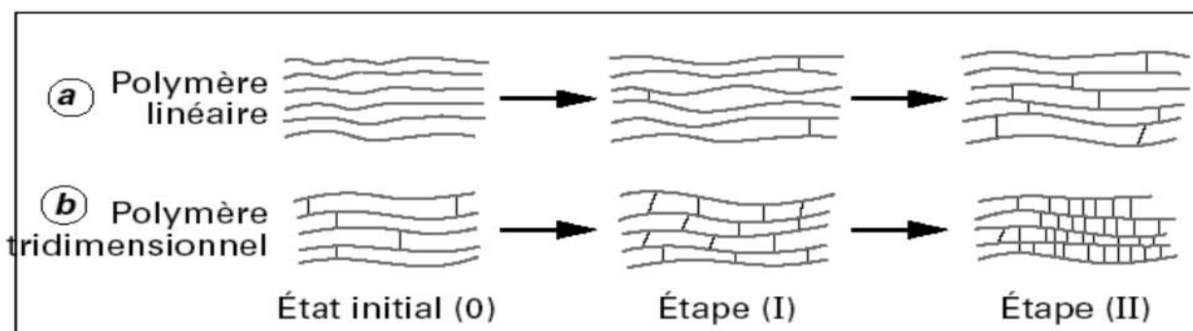


Figure I.43 : Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel [42].

Les réactions de dépolymérisation : qui sont, comme leur nom l'indique, l'inverse des réactions de polymérisation. Elles font donc intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère, à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple une extrémité de chaîne) ou résultant d'une coupure statistique. Les réactions conservant le squelette macromoléculaire : pour des taux d'avancement relativement faibles, ces réactions n'ont pratiquement aucun effet sur les propriétés mécaniques, mais peuvent affecter d'autres propriétés des polymères, essentiellement les propriétés électriques et optiques. Ce type de réactions se produit essentiellement au niveau des groupements latéraux par leur modification, l'élimination et la formation de doubles liaisons ou par cyclisation intramoléculaire comme la montre (la **Figure I.44**) [42].

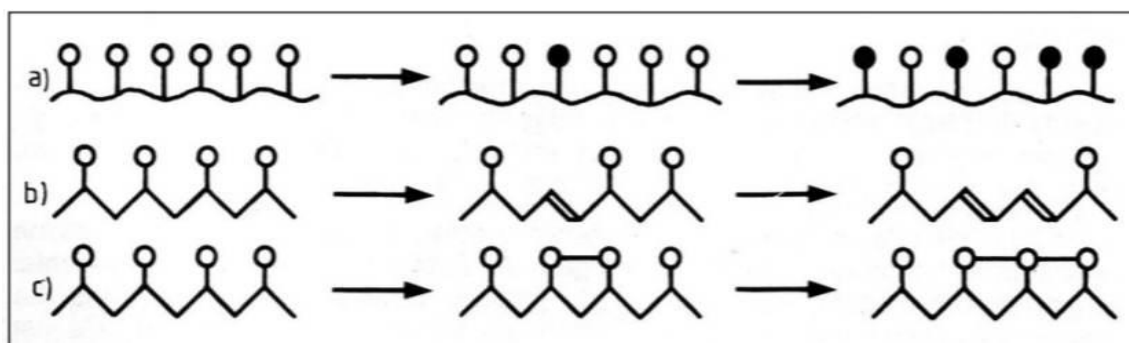


Figure I.44 : Les principaux types de réactions conservant le squelette macromoléculaire (a) modification des groupements latéraux, (b) élimination de groupements latéraux et formation de doubles liaisons et (c) cyclisation intramoléculaire [42].

I.3.2.2. Vieillessement physique

Le vieillissement physique d'un matériau polymère englobe tous les phénomènes dans lesquels la structure chimique des molécules (macromolécules) et autres constituants du polymère n'est pas modifiée. On distingue deux grandes catégories de phénomènes selon qu'il implique ou non un transfert de masse, transport de petites molécules du

matériau vers l'environnement (perte d'adjuvant) ou de l'environnement vers le matériau (absorption du solvant) [43].

Ces mécanismes affectent la résistance mécanique du matériau. Le vieillissement physique est un processus lié à l'instabilité des polymères au-dessous de leur température de transition vitreuse (T_g). Au cours du refroidissement, le polymère se fige avec un excès d'enthalpie et de volume libre au passage de la zone de transition vitreuse. Le vieillissement physique, qui est réversible, découle d'une restructuration des molécules dans le matériau qui tendent à se rapprocher au maximum de l'état de stabilité. Ceci se traduit par un gonflement du matériau ou un gain de ductilité [44].

Les molécules d'eau pénètrent dans le réseau. Elles se fixent préalablement sur les groupes hydrophiles du matériau. Ceci induit à la formation des liaisons secondaires de type Van der Waals ou des liaisons hydrogène entre les groupes polaires des chaînes macromoléculaires voisines. Ces groupes polaires du matériau vont se lier à une molécule d'eau. La **Figure I.45** Décrit le mécanisme de plastification dans le polymère [44].

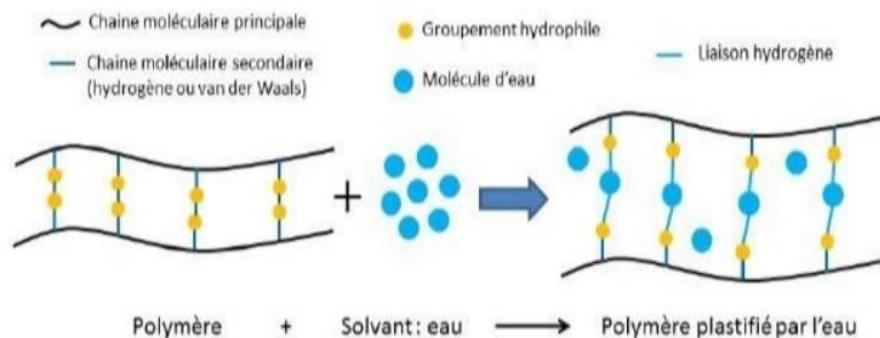


Figure I.45 : Schéma du mécanisme de plastification dans le polymère [44].

I.3.3. Définition de la biodégradation

Les matériaux polymères sont exposés à la dégradation durant la fabrication, la transformation et l'utilisation à long terme. La dégradation est un changement destructif de la structure chimique, des propriétés physiques, ou de l'apparence du polymère. Les polymères environnementalement biodégradables sont les polymères qui se dégradent par l'effet combiné et cumulatif de la chaleur, de la lumière, du soleil, de l'oxygène, de l'eau, de la pollution, de microorganismes (bactéries, champignons, et algues) de macroorganismes (insectes, grillons, cloportes, les escargots), d'action mécanique, du vent et de la pluie. Plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine de la dégradation et/ou bioconversion généralement observées dans les polymères. En effet, la photolyse, la thermolyse, l'hydrolyse, l'oxydation et l'attaque biologique sont les

principaux mécanismes responsables de la disparition de ces matériaux de l'environnement. La dégradation environnementale des polymères peut ainsi être divisée en processus biocatalytiques introduisant les enzymes (biodégradation) et les processus chimiques et radicalaire, tels que l'oxydation, l'hydrolyse, l'irradiation [46].

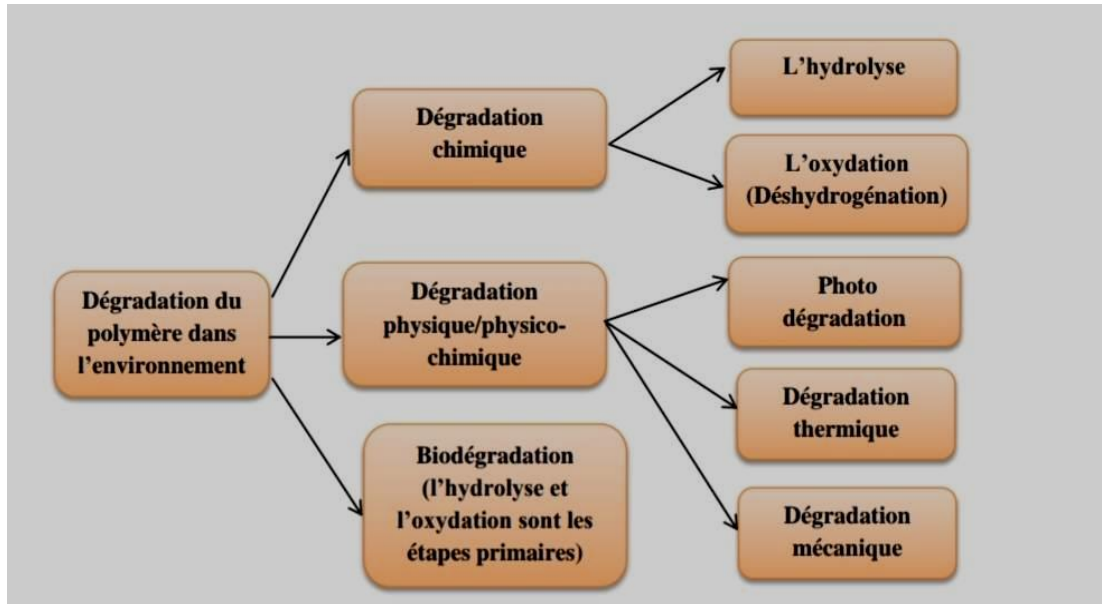


Figure I.46 : Voies de dégradation des polymères dans l'environnement [46].

I.3.3.1. Méthodes de mesure de la biodégradabilité

Les méthodes de mesure de la biodégradabilité sont variées. Les tests de biodégradation peuvent être divisés en deux catégories:

- ❖ les tests in vitro (par exemple le test de Sturm) basés sur une mesure de la production de CO₂ ou de CH₄, de la consommation d'oxygène ou des tests enzymatiques.
- ❖ les tests in situ dans les sols et les composts dont les conditions sont connues mais non maîtrisées. Il existe un grand nombre de méthodes d'évaluation de la biodégradabilité. Plusieurs organismes de normalisation standardisent ces méthodes. Les méthodes de mesure de la biodégradabilité en milieu aqueux sont les plus utilisées. Ces méthodes sont faciles à mettre en œuvre. L'inconvénient majeur de ces méthodes est leur faible représentativité des conditions réelles de la biodégradation, qui a lieu le plus souvent dans des milieux solides [46].

I.3.3.2. Classification des polymères biodégradables

Les bios polymères diffèrent suivant leur nature chimique, leur mode de production ou leur mécanisme de dégradation. En conséquence, plusieurs classifications ont été établies. Une première classification tient compte de l'origine des polymères et de leur mode de production (Figure I.47) [46].

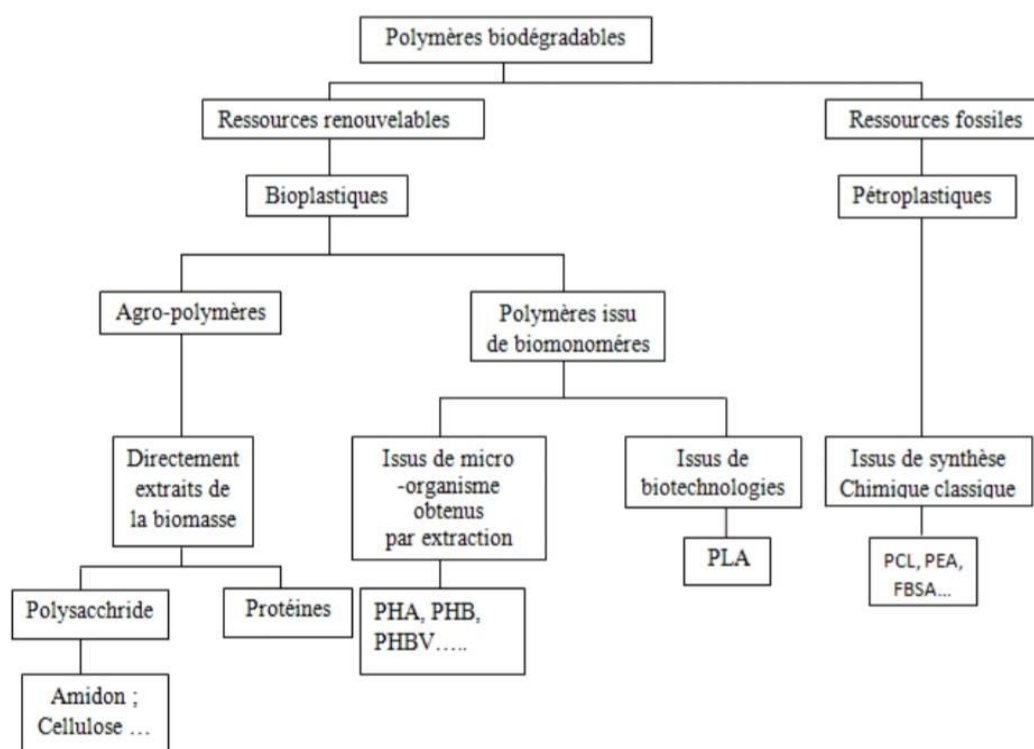


Figure I.47 : Classification des polymères biodégradables [46].

I.3.3.3.Mécanisme général de la biodégradation des polymères

Les polymères biodégradables sont généralement dégradés en deux étapes [47]:

I.3.3.3.1.Première étape ou dégradation primaire :

Cette première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à une bio fragmentation du produit .Dans le cas de la détérioration physico-chimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique, chimique ou thermique). Dans le cas d'une bio fragmentation, elle est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes, etc...). Cette première étape, très utile, a pour résultats le clivage de la chaîne principale formant des fragments de bas poids moléculaire (oligomères) ce qui permet d'augmenter la surface en contact avec les micro-organismes [47].

I.3.3.3.2.seconde étape ou biodégradation ultime :

Il s'agit de la digestion du matière par les microorganismes et les enzymes (bio assimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés .Dans des conditions aérobies, les fragments de bas poids moléculaire

produits peuvent être assimilés par les microorganismes pour produire du dioxyde de carbone, eau et des produits métabolique de ces microorganismes. Dans des conditions anaérobies, le méthane est principalement produit à la place du dioxyde de carbone et l'eau. Une nouvelle biomasse est produite dans les deux conditions [47].

I.3.3.4. Les facteurs de la biodégradation

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs. Parmi ces facteurs, on peut distinguer les facteurs biologiques de la biodégradation, les facteurs physicochimiques du milieu de la biodégradation, la structure et les propriétés du substrat [10].

I.3.3.4.1. Les facteurs biologiques

La biodégradation peut avoir lieu dans tous les types de milieux, si des microorganismes ou des enzymes capables de dégrader le matériau sont présents [10]:

❖ Microorganismes :

Sont des êtres vivants unicellulaires ou pluricellulaires, ce terme regroupe des organismes procaryotes (virus, bactéries dont archaebactéries) et eucaryotes (algues, protozoaires et champignons). Ces microorganismes ont développé la capacité à dégrader différents types de composés chimiques [10].

❖ Les enzymes :

Sont des protéines présentes dans tous les êtres vivants. Elles sont produites par des cellules animales, végétales ou microbiennes. Elles ont pour fonction de faciliter les réactions chimiques et induire des augmentations importantes des vitesses de celles-ci. La fonction des enzymes est liée à la présence dans leur structure d'un site particulier appelé le « site actif ». Les molécules, sur lesquelles agisse une enzyme, sont définies comme les substrats de la réaction enzymatique. Les enzymes sont classées en six principaux groupes, en fonction du type de réaction qu'elles catalysent : les oxydoréductases, les transférases, les hydrolases, les liasses, les isomérases et les ligases [10].

I.3.3.4.2. Facteurs Physico-chimie du milieu de dégradation et biodégradation :

Certains facteurs sont déterminants non seulement pour la croissance des microorganismes intervenant dans la dégradation mais aussi pour le matériau amené à être dégradé. Citons notamment la température, l'humidité, le **pH**, la présence ou non d'oxygène et l'approvisionnement en différents nutriments [47].

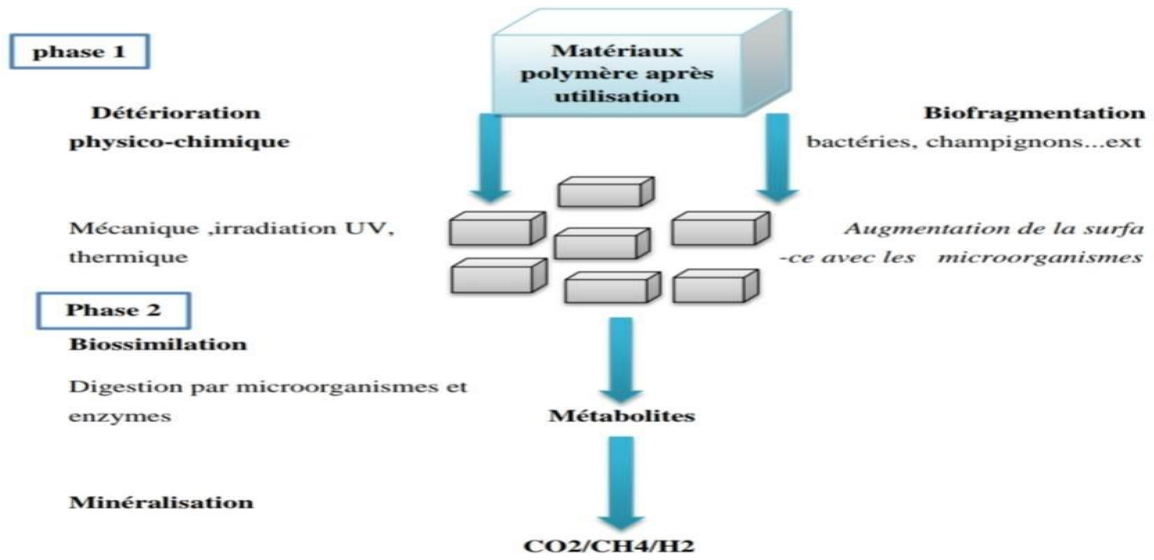


Figure I.48 : Mécanisme de biodégradation des polymères [47].

II.1.Introduction

Notre travail porte sur l'étude de la biodégradation de composites à base de polyéthylène haute densité chargé d'une poudre végétale, poudre d'écorces d'arachide.

Nous présentons dans ce chapitre les différents matériaux utilisés dans cette étude, le procédé utilisé pour la préparation des échantillons, le processus expérimental et les méthodes de caractérisation employées pour évaluer la biodégradation des films à base de **PEHD**.

II.2.Matériaux utilisé

II.2.1.Polyéthylène haute densité

II.2.1.1. La source de PEHD utilisée

Le PEHD utilisé est obtenu de l'unité POLYMED CP2/K située à la zone industrielle de Skikda.

II.2.1.2.Description de PEHD utilisé

Le polyéthylène utilisé est le PEHD de grade 5502, Ce PEHD est obtenu par voie radicalaireselon le procédé de Philips utilisant de basses pressions.

- Il se présente sous forme de poudre ou de granulé.



Figure II.1 : Photos représentatives du PEHD en poudre et en granulés.

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

Tableau II.1 : Principales caractéristiques du PEHD 55025

Caractéristiques	Méthodes	Valeurs
Indice de fluidité (2,16 Kg/190°C)	ASTM D1238	0,35 g/10min
Densité (23°C)	ASTM D1505	0,95 g/cm ³
Dureté (shore D)	ASTM D2240	67
Résistance à la traction à la rupture (50mm/min)	ASTM D638 (Type IV)	28 MPa
Elongation à la rupture (50mm/min)	ASTM D638 (Type IV)	> 600 %
Module de flexion	ASTM D790	1200 MPa
Température de fusion	-	194 à 216 °C

II.2.2. La Charge utilisée

La poudre de l'écorce d'arachide est utilisée après avoir bien préparée.

II.2.2.1. Préparation de la poudre de l'écorce d'arachide

L'écorce de l'arachide prélevées ont subi une série d'opérations :

La poudre d'écorce d'arachide (**PEA**) est la charge utilisée dans la préparation de composites, elle a été récupérée par le broyage des l'écorces séchées.

La PEA a subi plusieurs prétraitements avant d'être utilisé et afin d'obtenir une poudre fine avec une granulométrie homogène ayant un diamètre moyen de 90µm [50].

a) Le broyage

Le broyage a été effectué à l'aide d'un mortier en cuivre (**figure II.2**)



Figure II.2 : La poudre d'écorce d'arachide ainsi que le mortier en cuivre [50].

b) Le séchage

La PEA a été séché dans une étuve pendant 24h à 40°C



Figure II.3 : Séchage de PEA dans une étuve à 40°C [50].

c) **Le tamisage**

La poudre séchée et broyée ainsi obtenue est passée à travers des tamis pour obtenir une farine de 90 μm de taille des graines [50].



Figure II.4: Opération de tamisage avec une tamiseuse d'analyse (AS200 basic) [50].

II.2.3.préparation des composites

Dans cette présente étude plusieurs formulations à base de polyéthylène ont été préparées avec des taux de la **PEA** variant : 10 %, 20 %, 30 % et deux pourcentages de l'agent comptabilisant **PE-g-MA** : 5% et 7%. La composition massique des différentes formulations est représentée sur le tableau ci-dessous.

Tableau II.2: la composition massique des différentes formulations [50].

Formulations	PEHD (g)	PEA (g)	PE-g-MA (g)
F0	150	0	0
F1	127.5	15	7.5
F2	112.5	30	7.5
F3	97.5	45	7.5

La mise en œuvre des matériaux composites à matrice thermoplastique, chargée par la poudre végétale, passe par deux étapes principales: le malaxage qui permet de mélanger les deux composants à l'état fondu. Après la découpe des mélanges obtenus en petits morceaux, des plaques ont été préparées par thermocompression dans le but d'obtenir des échantillons pour les différents tests. Les conditions de mise en œuvre sont choisies de façon à homogénéiser la dispersion et la répartition de la charge dans la matrice polymère sans dégrader ni la matrice ni le renfort [50].

II.2.3.1 Malaxage

Chaque formulation des composites PEHD/PEA (en poudre) est mise dans une bouteille fermée et mélangée jusqu'à ce que le mélange devient homogène. Des feuilles de l'ordre de 1 mm d'épaisseur ont été préparées à l'aide d'un mélangeur à deux cylindres, de marque IQAP, LAP, PLA-30 représenté sur la figure II.5 ci-dessous. La température est maintenue à 175°C, et un temps de mélangeage de 12 min à l'aide d'une spatule jusqu'à fusion du polymère puis incorporation de la charge [50].

**Figure II.5:** l'opération de malaxage par un mélangeur à deux cylindres [50].

II.2.3.2.broyage

Les feuilles obtenues ont été découpées en petites bandelettes de 2 à 3 cm de longueur, puis, ces bandelettes ont été broyées en granulés de petites tailles [50].



Figure II.6: les feuilles obtenues après le malaxage et l'opération de broyage [50].

II.2.4. Préparation des films par compression

Les échantillons (films) ont été préparés en utilisant une presse hydraulique. La température utilisée est 180°C, le temps de préchauffage égale à 7 minutes, le dégazage est effectué en 1min et le temps de compression est 5 min. Ces films préparés vont subir une biodégradation naturelle.



Figure II.7 : La presse hydraulique.

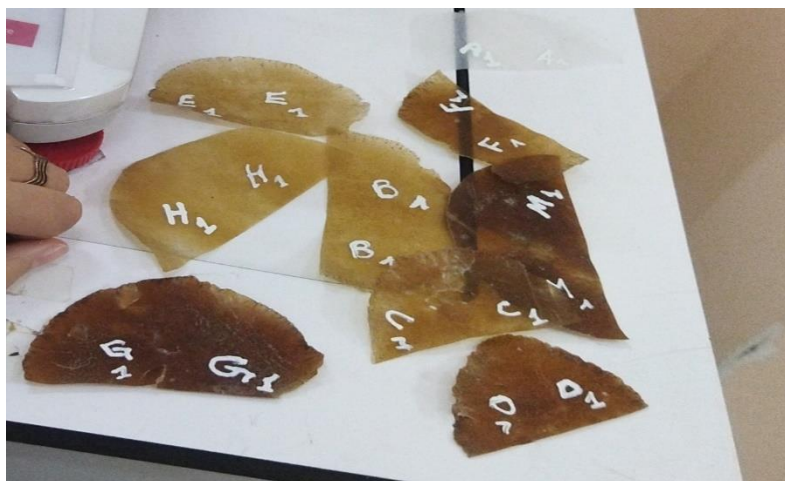


Figure II.8 : Les films obtenus.

Tableau II.3 : Tableau des symboles des films (PEHD/PEA).

Symbole	A	B	C	D	E	F	G
(PEHD/charge/agent comptabilisant)	PEHD pur	(10%/5%)	(20%/5%)	(30%/5%)	(10%/7%)	(20%/7%)	(30%/7%)

II.2.5. Protocole suivi pour la biodégradation

Nous avons effectué une expérience de biodégradation par enterrement des films préparés dans un sol sous conditions naturelles comme suit :

- ✚ Dans une bassine en plastique nous avons mis une certaine quantité du sol, dans laquelle nous avons enfouis sept morceaux de chaque film, et avec des étiquettes attachées à chaque film pour les distinguer.
- ✚ Le PEHD vierge est utilisé comme référence pour les autres composites (PEHD/PEA).
- ✚ Nous mettons la bassine contenant les échantillons dans un endroit soumis à tous les changements climatique (vent, la pluie, rayons de soleil, la lumière).
- ✚ Après chaque, mois les films sont extraits du sol, soigneusement lavés bien avec de l'eau, séchés, analysés par spectroscopie IR, pesés par une balance et suivi leurs morphologies par microscope optique.



Figure II.9 : Photographie du sol et les échantillons exposée aux changements climatiques.

II.2.6.Méthodes de caractérisation

II.2.6.1.Observation par microscopique optique

Pour l'observation de la morphologie des films, nous avons utilisé un microscope optique, de marque, OPTIKA, sa photo est représentée sur la figure II.10 C'est un microscopique italien, il contient plusieurs agrandissements et nous avons utilisé le pluspetit d'entre eux HC 4X/0.1 160/0.17.



Figure II.10: Microscope optique.

II.2.6.2.Control de la masse (la pesé des films)

On suit la masse de chaque film en le pesant à l'aide d'une balance analytique.

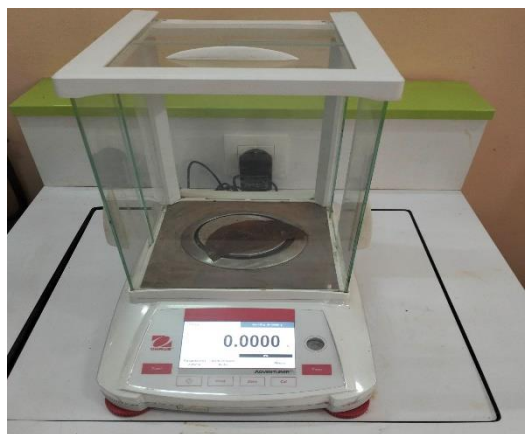


Figure II.11: Une balance analytique.

II.2.6.3. Spectroscopie Infrarouge

Les composites (PEHD/PEA) ont été caractérisés par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier dans le but d'analyser, identifier et caractériser les espèces chimiques. L'appareil utilisé est un spectromètre SHIMADZU EUROPA travaillant en transmission et réflexion. L'information est digitalisée et stockée avec possibilité d'enregistrement des spectres. La résolution est de 4 cm^{-1} pour un domaine d'étude de $4000\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$.



Figure II.12 : Appareil d'infrarouge.


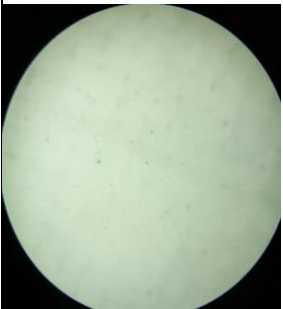

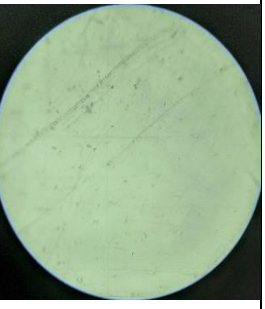


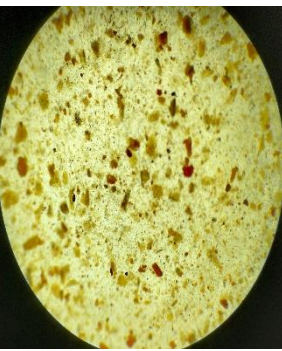

III.1.Introduction

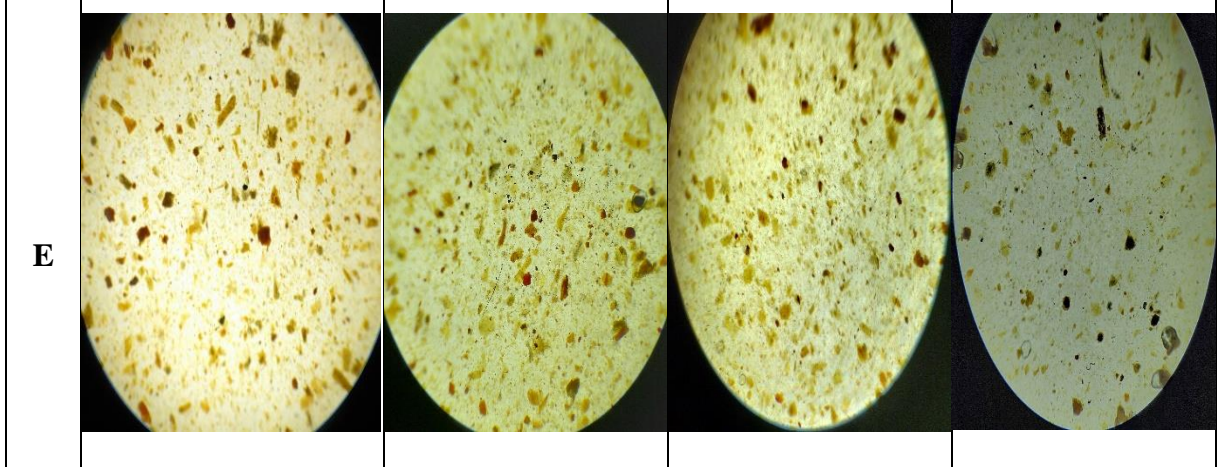
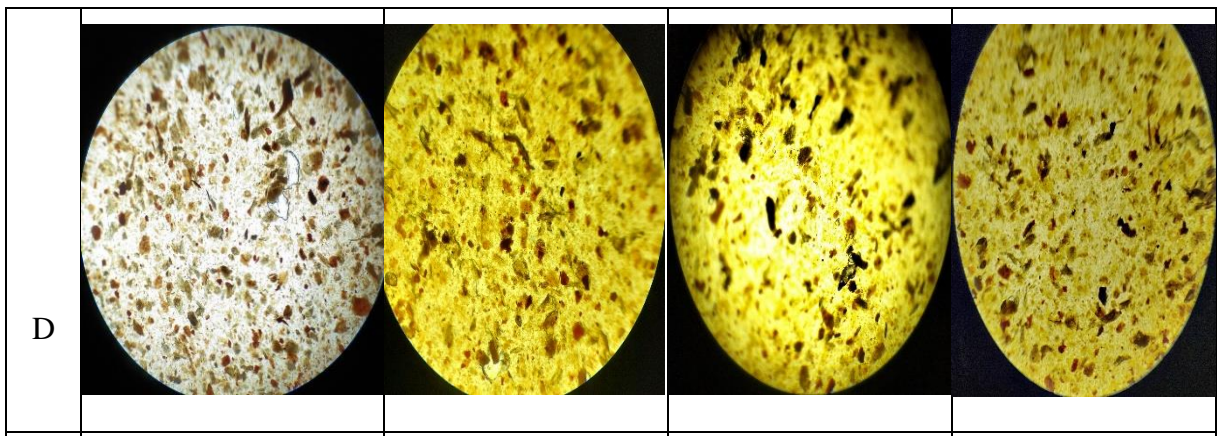
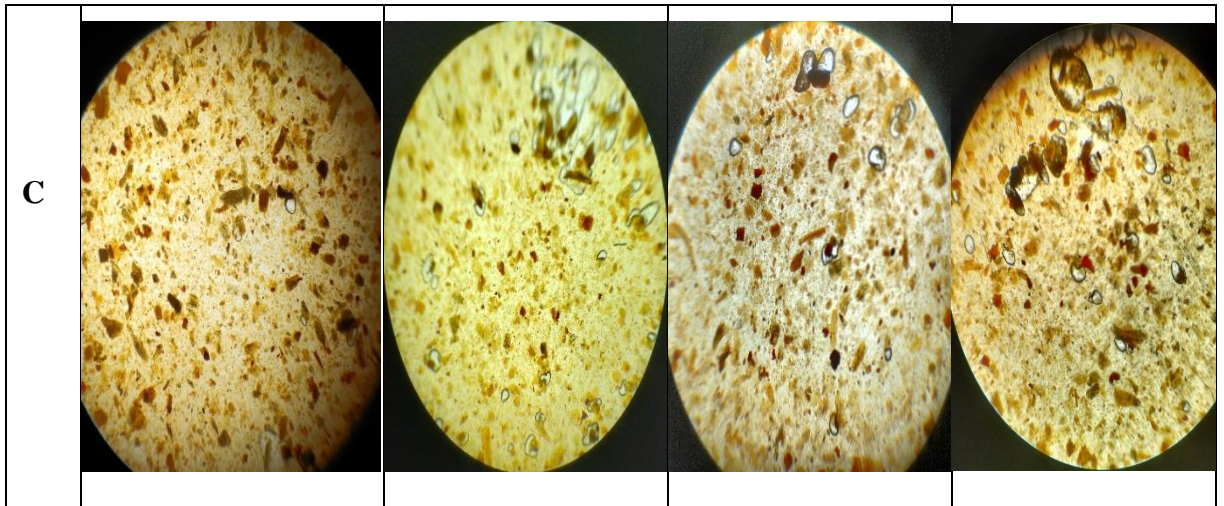
Dans ce chapitre on représente les résultats obtenus par les différentes méthodes de caractérisation (infrarouge, le control de la masse, la surveillance de la morphologie par microscope optique), effectuées sur les échantillons des composites **PEHD/PEA**, à différents pourcentages de la poudre PEA , 10%, 20% et 30% avec deux concentrations de agent comptabilisant, **PE-g-MAH** : 5% et 7% et enterrés pendant 5 mois et leur discussions.

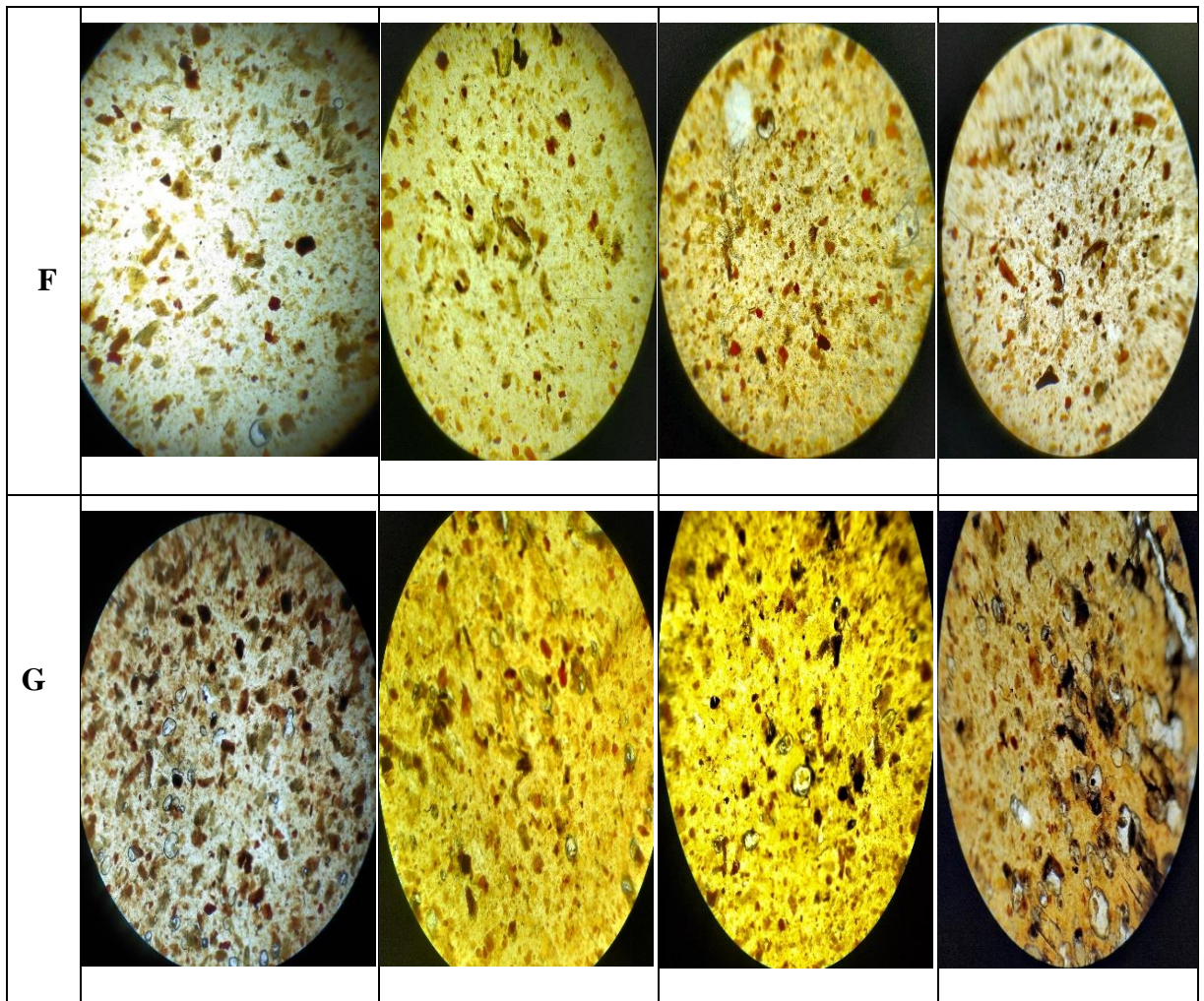
III.2.La surveillance de la morphologie des composites (PEHD/PEA)

Les résultats obtenus par l’observation microscopique de la morphologie (microscope optique) des composites **PEHD/PEA** à différentes périodes sont représentés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau III.1 : Images de la morphologie des composites PEHD/PEA à différents taux de charge et à différentes périodes.

	Avant l’enterrement	60 jours	90 jours	150 jours
A PEH D pur				
B				





L'analyse morphologique par microscope optique est l'une des méthodes courantes pour évaluer la dispersion et la tailles des agglomérats de la poudre **PEA** dans la matrice **PEHD**.

L'observation de la morphologie du polyéthylène haute densité pur à différents intervalles de temps révèle l'absence de changement, ce qui indique la stabilité du matériau **PEHD** pur sous les conditions naturelles dans lesquelles est exposé. Donc, on peut conclure que le **PEHD** n'a pas subi une biodégradation.

En revanche, la morphologie du matériau composite **PEHD/PEA** varie en fonction des ratios de remplissage du **PEA** et de l'agent de compatibilité, en particulier entre 60 et 90 jours. Ce changement survenu pendant cette période est dû à l'absorption d'eau par les particules de **PEA**, ce qui entraîne une augmentation de la taille des particules de remplissage.

On remarque également une augmentation de la couleur de la morphologie, due à la dissolution (gonflement) des particules de remplissage dans l'eau. De plus, on observe

que la distribution du remplissage n'est pas uniforme, avec des régions variées sous la forme de grappes dispersées dans la matrice, ainsi que la présence de vides (bulles d'air). À partir de 90 jours et au-delà, on observe le retour du matériau composite à son état initial en termes de couleur, de taille des particules de remplissage et de taille des molécules, ceci est observé surtout dans le cas des composites à 10% de PEA. Ceci est expliqué par le séchage des films en raison de l'absence de pluie et de la présence de la chaleur du climat qui les a asséchés. On observe également des fissures et une déformation apparente sur les surfaces des échantillons, ces déformations sont dues aux contraintes mécaniques du sol sur les films.

Dans l'échantillon de film du matériau composite (5% **PE-g-MA**/ (20% **PEA**), on trouve des bulles d'air de tailles variées tout au long de la période. De même, dans l'échantillon de film du matériau composite (7% **PE-g-MA**/ (30% **PEA**), on observe également la présence de bulles d'air. Ces changements morphologiques peuvent influencer les propriétés mécaniques, thermiques et chimiques du matériau composite **PEHD/PEA**.

On observe une amélioration de la morphologie et diminution de nombre des bulles d'air dans le composite E (7% de **PE-g-MA** et 20% de **PEA**) par rapport au composite C (5% de **PE-g-MA** et 20% de **PEA**), ceci peut être dû à l'effet de l'augmentation de la concentration de l'agent compatibilisant **PE-g-MA**.

III.3.Le contrôle de la masse des composites PEHD/PEA

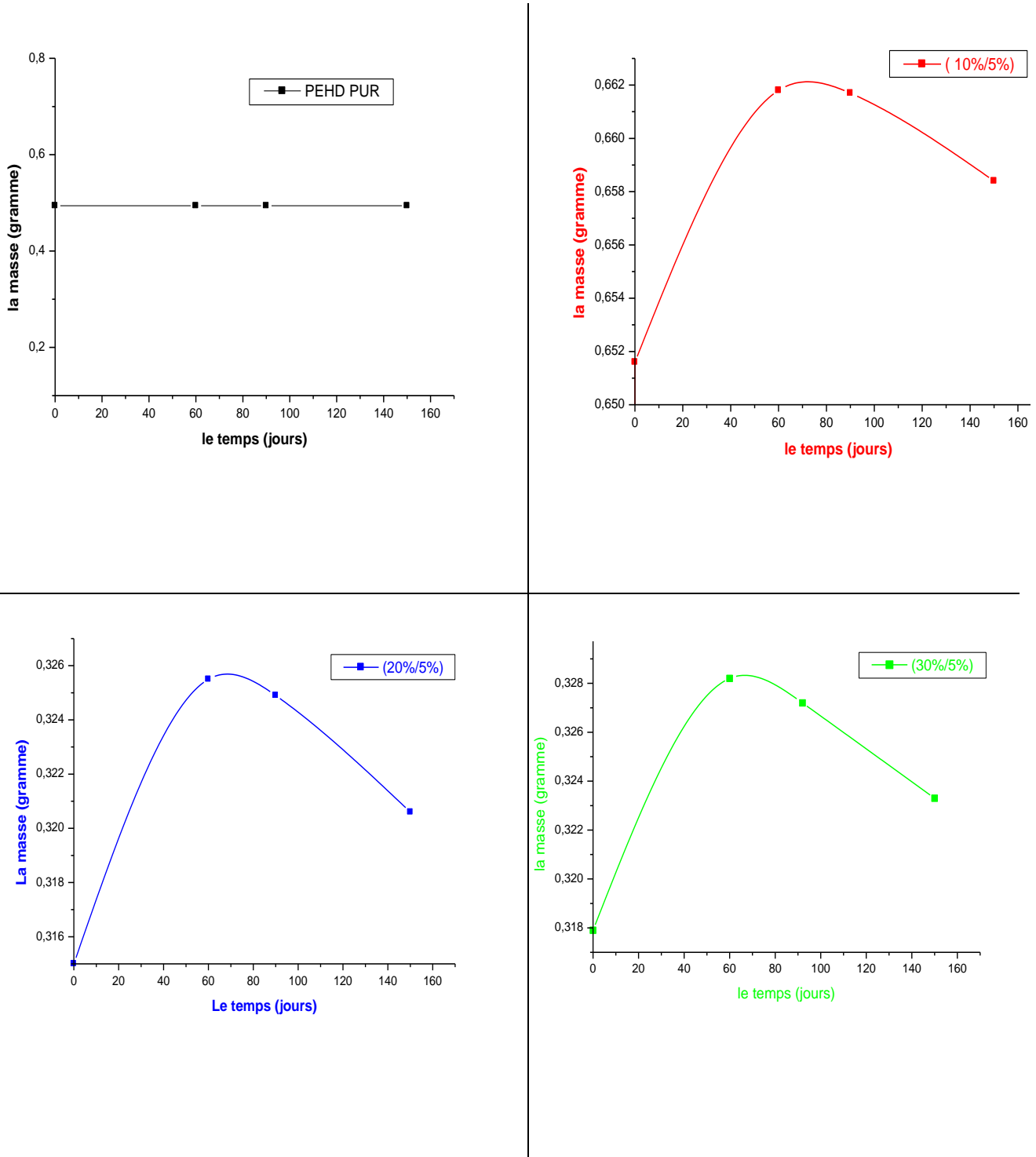


Figure III.1 : Courbes de variation des masses des composites PEHD/PEA avec 5% d'agent comptabilisant en fonction du temps.

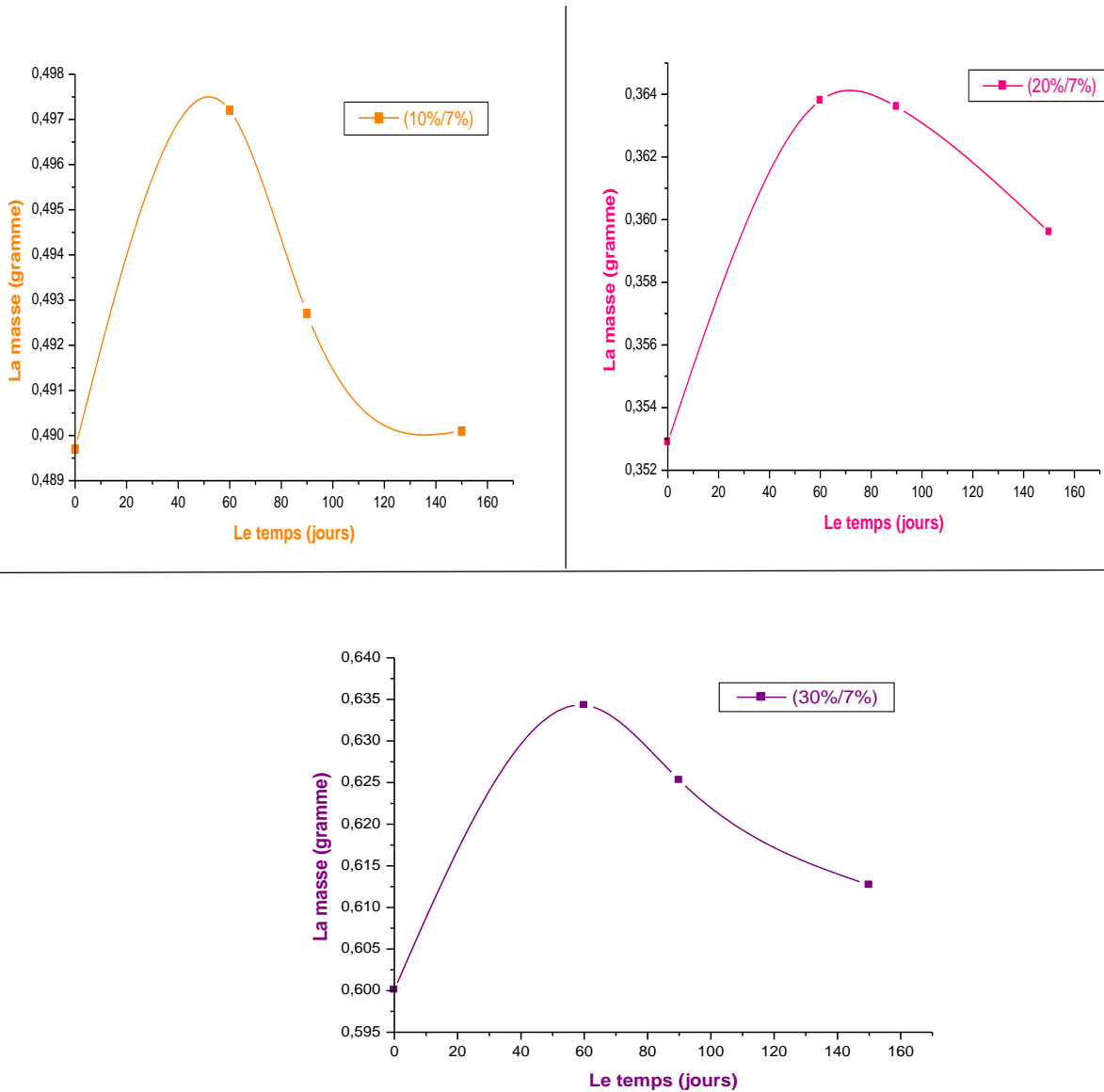


Figure III.2 : Courbes de variation des masses des composites **PEHD/PEA** avec 7% d'agent comptabilisant en fonction du temps.

À partir des résultats obtenus pour différents échantillons de films en **PEHD/PEA**, nous pouvons observer quelques remarques et fournir une analyse et une interprétation de ces résultats, ainsi que des conclusions.

Tout d'abord, en ce qui concerne le film de **PEHD** pur : nous avons remarqué une stabilité de la masse pendant la période étudiée (60 jours, 90 jours et 150 jours). Il ne semble pas y avoir eu de dégradation biologique de cet échantillon dans le milieu naturel. Cela indique que le **PEHD** pur présente une bonne résistance à la dégradation biologique et aux facteurs environnementaux tels que l'humidité, l'eau et la chaleur présents dans le sol.

Deuxièmement, en ce qui concerne les films en **PEHD/PEA** : Avec un taux de compatibilité chimique de 5%, Pour les échantillons de **PEHD/PEA** à 10%, 20% et 30% : Nous avons observé une légère augmentation accélérée de la masse au fil du temps, la masse augmentant entre 0 et 60 jours puis restant relativement stable avec une légère diminution par la suite. L'augmentation de masse est plus prononcée pour le film avec un taux de remplissage de 30% par rapport à ceux à 20% et 10%, et plus importante pour 20% que pour 10%. Cette augmentation de masse légère peut être expliquée par l'effet de la poudre de l'écorces d'arachide (**PEA**) et de l'agent de compatibilité chimique sur la vitesse de dégradation du **PEHD**. En effet, la poudre de l'écorces d'arachide végétale (**PEA**) peut absorber l'eau et certaines substances présentes dans le sol, accélérant ainsi le processus de biodégradation dû à l'eau et à l'humidité. Par conséquent, le taux d'absorption est plus élevé avec une plus grande proportion de remplissage de **PEA**, et la légère diminution de la masse s'explique par le séchage des films sous l'effet de la dégradation biologique, qui est la chaleur. La petite quantité de poudre d'écorces d'arachide n'affecte pas significativement la masse.

Troisièmement, en ce qui concerne les films en **PEHD/PEA** avec un taux de compatibilité chimique de 7%, Pour les films **PEHD/PEA** à 10%, 20% et 30% : À partir des résultats obtenus, nous pouvons observer que plus le taux de remplissage de la poudre d'écorces d'arachide (**PEA**) dans les films composés de **PEHD/PEA** est élevé, plus la masse des échantillons augmente sur des périodes de temps données. Pour le film **PEHD/PEA** à 10%, la masse a augmenté de manière accélérée entre 0 et 60 jours, plus que pour les films à 20% et 30%, puis a diminué de manière accélérée pour revenir à une valeur proche de la masse initiale (avant l'exposition au milieu). Pour le film **PEHD/PEA** à 20%, nous observons une légère augmentation normale de la masse, moins prononcée que pour le film à 10% et 30%, au fil du temps, avec une légère diminution par la suite. Pour le film **PEHD/PEA** à 30%, nous observons une augmentation plus accélérée qu'à 20%, entre 0 et 60 jours, suivis immédiatement d'une diminution de la masse. Nous expliquons cette augmentation de masse par l'effet de la biodégradation physique des films due à l'absorption de l'eau et de certaines substances présentes dans le sol par le remplissage végétal **PEA**. Nous expliquons également la diminution de la masse par le séchage des films sous l'effet de la dégradation biologique, qui est la chaleur. À partir de ces résultats avec un taux de compatibilité chimique de 7%, nous concluons que le film **PEHD/PEA** à 10% est le plus affecté par le processus de biodégradation.

Sur la base des résultats mentionnés, nous pouvons conclure que l'ajout de poudre de coques d'arachide augmente la masse des films sur différentes périodes de temps. Cet effet temporel peut être le résultat d'un processus de dégradation biologique qui se produit dans le matériau au fil du temps. La dégradation biologique est le processus de dégradation des polymères par des micro-organismes tels que les bactéries et les champignons. La dégradation biologique est considérée comme une méthode durable pour éliminer les déchets des matériaux plastiques et réduire leur impact environnemental. Dans ce cas, il semble que la poudre de l'écorces d'arachide agisse comme un catalyseur pour améliorer le processus de dégradation biologique du matériau **PEHD**.

III.4. La surveillance de la structure chimique par l'infrarouge

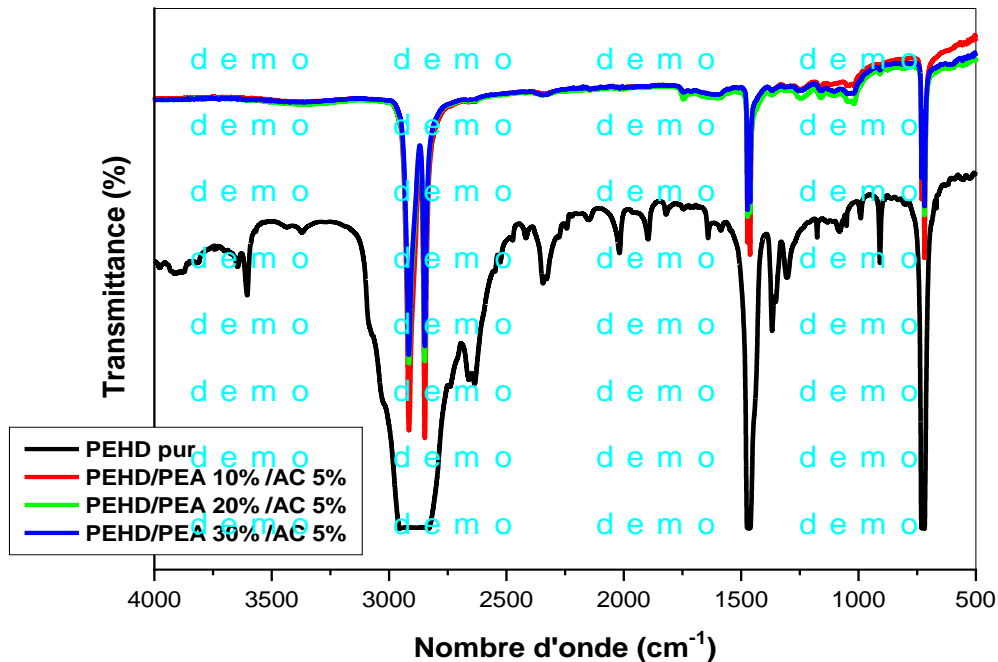


Figure III.3: Spectres IRTF du PEHD pur et des composites PEHD/PEA avant enterrement.

La figure III.3 montre les spectres **IRTF** du polyéthylène haute densité (**PEHD**) pur et des composites **PEHD/PEA** avec 5% de l'agent compatibilisant : **PE-g-MA** (**AC**) avant enterrement. L'analyse des spectres des composites **PEHD/PEA** à trois taux de **PEA** montre l'apparition d'une large bande située entre 3250 cm^{-1} à 3600 cm^{-1} , elle est due principalement aux groupements (OH) liés existants dans la structure de la poudre de **PEA**. Une bande d'intensité moyenne à 2870 cm^{-1} traduit les vibrations d'élongation des

liaisons -CH du groupe -CH₂ des segments de la cellulose ou de la lignine et on observe aussi cette bande dans le spectre du **PEHD**.

Les bandes d'absorption se trouvant entre 1453 cm⁻¹ et 1412 cm⁻¹ et à 1383 cm⁻¹ sont essentiellement dues aux vibrations de déformation des groupements -CH₂ et -CH₃ contenus dans la structure de la lignine et l'hémicellulose.

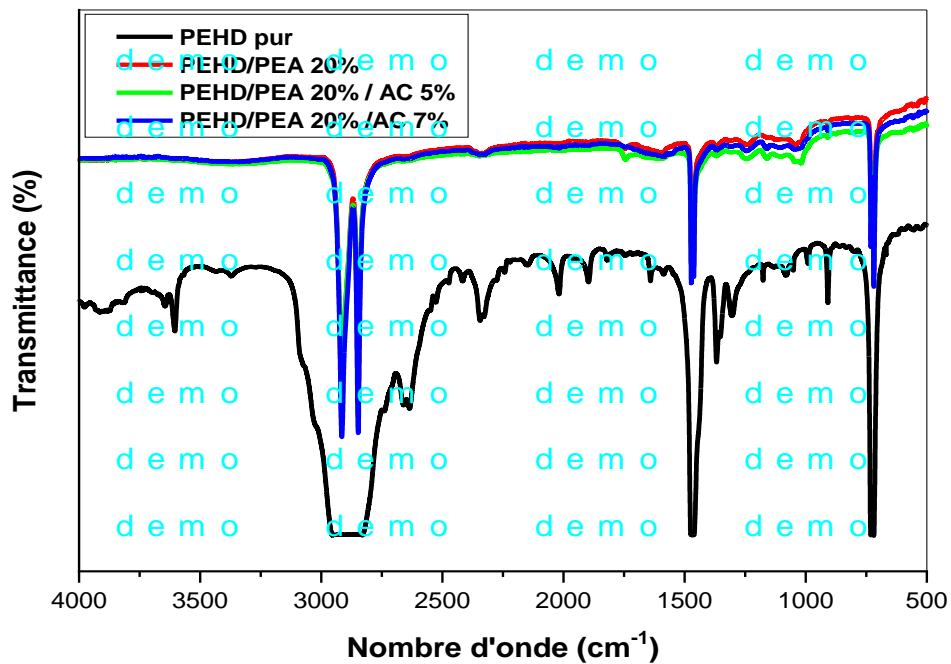


Figure III.4: Spectres IRTF du PEHD pur et des composites PEHD/PEA 20% avant enterrement

La figure III.4 montre les spectres **IRTF** du polyéthylène haute densité (**PEHD**) pur et du composite **PEHD/PEA** avec 20% de **PEA** dans les deux cas : 5% et 7% de l'agent compatibilisant (**AC**) avant enterrement.

L'augmentation de la concentration de l'agent compatibilisant **PE-g-MA** n'a pas d'effet sur la structure des composites, ceci est observé sur les spectres.

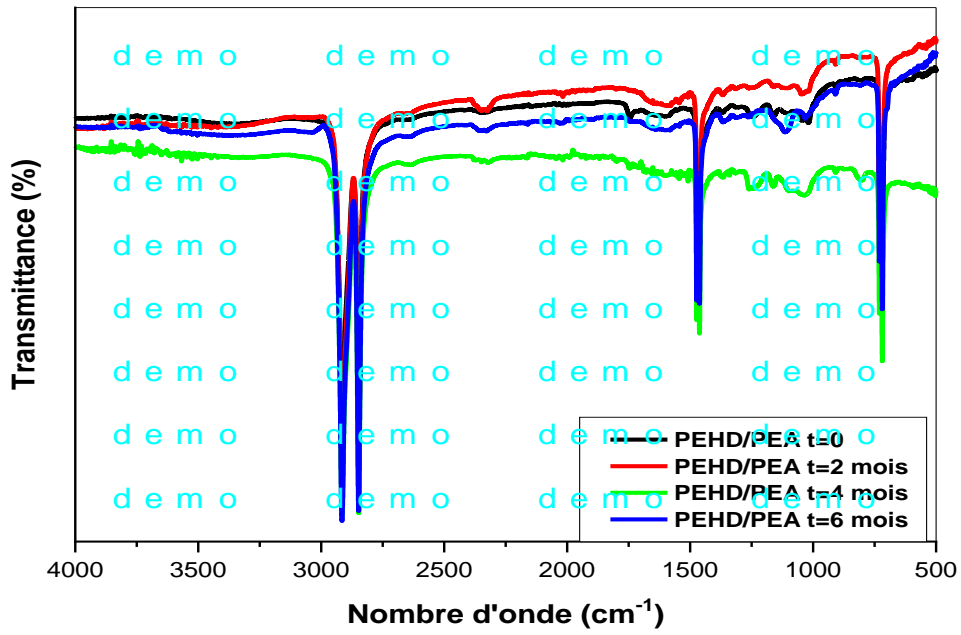


Figure III.5: Spectres IRTF des composites PEHD/PEA 20% /AC 5% à quarte périodes de temps

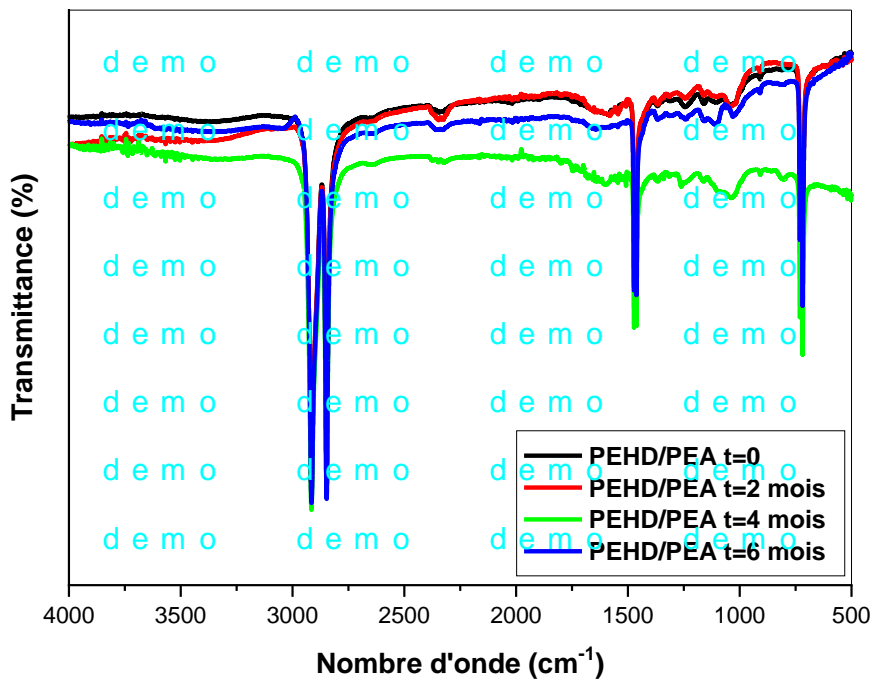


Figure III.6: Spectres IRTF des composites PEHD/PEA 20% /AC 7% à quarte périodes de temps.

Les figures III.5 et III.6 représentent les spectres **IRTF** des composites **PEHD/PEA 20%** à deux concentrations de **PE-g-MA 5%** et **7%** respectivement à quatre périodes de temps : 0, 2, 4 et 5 mois. L'analyse de ces spectres montre une superposition des spectres de tous les composites. Ainsi on n'a pas remarqué l'apparition de nouveaux pics, donc on peut conclure qu'il y a absence de réactions chimiques entre les matériaux (**PEHD** et poudre **PEA**) avec les substances existantes dans la terre. Dans ce cas la on a pas une dégradation chimique de nos matériaux, la dégradation qui peut être effectuée est physique telle que l'absorption d'une quantité d'eau (gonflement des échantillons).

La variation de la quantité de la poudre **PEA** dans la matrice **PEHD** n'a pas d'effet sur la structure chimique du composite **PEHD/PEA** après enterrement pendant 5 mois. Ceci est observé sur la figure III.7.

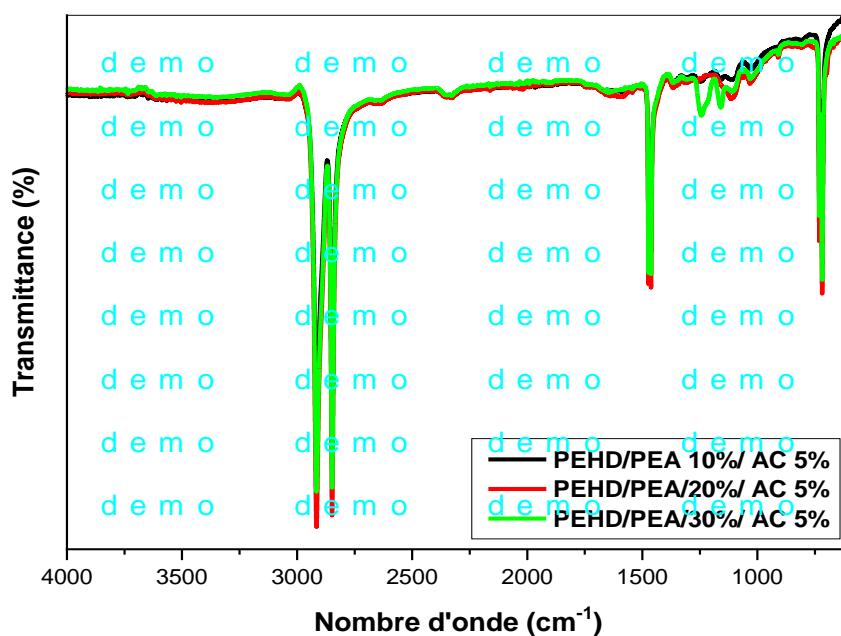


Figure III.7: Spectres IRTF des composites PEHD/PEA après 5 mois d'enterrement.

Conclusion générale

Dans cette étude, qui se concentre sur la préparation et la dégradation d'un matériau composite à matrice organique, plus précisément le polyéthylène haute densité (**PEHD**) chargé de poudre d'écorce d'arachide végétale (**PEA**), des résultats prometteurs ont été obtenus quant à la biodégradation du **PEHD** avec l'aide de la poudre d'écorce d'arachide (**PEA**) dans le matériau composite (**PEHD/PEA**).

La capacité d'absorption d'eau du matériau composite (**PEHD/PEA**) a été étudiée, révélant une variation de l'absorption en fonction de la concentration de la charge (**PEA**) ajoutée.

Cette étude a montré que le polyéthylène haute densité (**PEHD**) est un polymère difficile à dégrader en raison de sa structure chimique simple et répétitive, de sa stabilité thermique élevée et de son ordre cristallin. Ces facteurs le rendent résistant à la décomposition chimique et à la dégradation biologique.

De plus, l'utilisation de la poudre d'écorce d'arachide (**PEA**) comme charge dans le polyéthylène haute densité (**PEHD**) peut contribuer à renforcer le processus de dégradation biologique.

Les analyses ont montré des variations des propriétés chimiques et physiques des films du matériau composite (**PEHD/PEA**) préparés, avec une augmentation de la masse des films et des groupes OH, confirmant ainsi la capacité du matériau composite à absorber l'eau. Des changements dans sa structure chimique n'ont pas été observés, ceci est confirmé par des analyses infrarouges, changement dans les propriétés physiques sont observés par la surveillance des variations de masse et de morphologie.

Ces résultats suggèrent la possibilité d'utiliser ce matériau composite dans diverses applications, avec des effets positifs sur l'environnement et la durabilité. Cette étude ouvre la voie à de futures recherches pour explorer les possibilités de biodégradation d'autres matériaux et améliorer les performances.

Cependant, le temps imparti pour cette étude n'a pas été suffisant pour atteindre une biodégradation complète. Il est donc nécessaire de poursuivre les recherches futures en orientant les étudiants vers l'obtention de résultats plus complets et une meilleure compréhension du processus de biodégradation du polyéthylène haute densité en utilisant la poudre d'écorce d'arachide.

Références Bibliographique :

- [1] M.B, Jean, « Mécanique et analyse des structures », 4^{ème} édition, Lavoisier, Paris, 1999.
- [2] B. Saber, « Caractérisation du comportement micromécanique d'un matériau composite par différentes approches mathématiques », Mémoire de Magister en génie mécanique , Université Mentouri Constantine, 2010.
- [3] G. Laurent, « Généralités sur les matériaux composites », Engineering School. 2008.
- [4] « Glossaire des Matériaux Composites », Centre d'Animation Régional en Matériau Actives - carma-
- [5] « Comportement des matériaux composites » Cours des Propriétés des matériaux, chapitre 4, Technologue pro ,2013.
- [6] Y. Ledru, « Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques », Thèse doctorat en génie mécanique, mécanique et matériaux, l'université de toulouse , 2009.
- [7] H. Khadija, «Etude du comportement mécanique en flexion 3_{point} d'un matériau composite par les éléments finis», Mémoire de Magister en matériaux avancés, université, Badji mokhtar annaba, 2009.
- [8] M. Ragoubi , « Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles / matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne », Thèse de doctorat en transformation, université henri poincaré nancy i, 2010.
- [9] M.B. Jean, «Mécanique et analyse des structures», 5^{ème} édition, Lavoisier, Paris, 1999.
- [10] B. Chahinez, B. Marwa, « Etude de la biodégradation des films à base de pehd et charges végétales (cyprès et coquille de noix) » mémoire de master en génie polymères, universite de 20 aout 1955 skikda, 2021.
- [11] D. Youcef, « Cours architecture des matériaux composites » [en ligne], disponible sur : <http://www//thesis.univ-biskra.dz>.
- [12] Stephen W. Tsai << Introduction aux matériaux composites >>, Un livre de la maison d'édition Technomic Index inclus p.453 .Congress Card n° 80-51965 Lancaster, Pennsylvania 17604 U.S.A, 1980
- [13] J.Pastor , J.Ohayon et Disdier C 6 « homogénéisation périodique et composites à fibres actives », .laboratoire lamaco, esigec, université de savoie, 73376 le bourget-du-lac cedex, france d 8 2002.
- [14]B.Nadia,« Cours Composites » [en ligne], disponible sur : <http://www//ipst.ustrasbg.fr/cours/materiaux-composites> .

- [15] F.Ruch, « Cours Les procédés de mise en œuvre des matériaux composites » [en ligne], disponible sur : <https://www.campus-industrie.eu>-
- [16] B. S.Hocine, «Vérification et contrôle des fonctions des bandes transporteuses en caoutchouc et en pvc utilisées dans l'industrie », Mémoire de Master en mécanique des matériaux, Université de Badji Mokhtar Annaba, 2016.
- [17] M.Noureddine, «Contribution à l'étude du comportement d'un matériau composite à base de fibres de carbone pour la réalisation de prothèses orthopédiques (ONAAPH Annaba)»,Mémoire de Master en Construction mecanique, universite badji mokhtar annaba ,2018.
- [18] C.Penu, « ARTICLE De Polyéthylène haute densité PE-HD », [en ligne], disponible sur :<https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/matieres-thermoplastiques-monographies-42147210/polyethylene-haute-densite-pe-hd-am3315/>.
- [19] H.Djamel eddine , « Synthèse et caractérisation de NANOBLEND Polyéthylène haute densité- Polystyrène/monmorillonite(PEhd- PS/MMT) et Polyéthylène basse densité- Polystyrène/monmorillonite(PEbd-PS/MMT) », Mémoire de Magister en Physicochimie Analytique, universite mentouri constantine, 2009.
- [20] B.Manel, « Cours des Sciences des matériaux plastiques » [en ligne], disponible sur :<https://www.technologiepro.com> .
- [21] S. Houria, «Préparation et caractérisation thermique de polyéthylène bas densité modifié par réticulation », Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle en matériau polymères, Université Ferhat Abbas de Sétif 1, 2017.
- [22] L. Piché, « Synthèse et caractérisation de nouveaux catalyseurs à base de palladium et de ruthénium pour la polymérisation de l'éthylène et sa co-polymérisation avec des monomères polaires », Thèse de Doctorat en chimie , Chimie, Université du Québec à Montréal, 2011.
- [23] C. Dubrocq-Baritaud, « Mécanismes d'action de - polymer processing aids- fluores durant l'extrusion d'un polyéthylène basse densité linéaire: Etudes expérimentales et interprétations », Thèse de Doctorat, Sciences et Génie des Matériaux, L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.
- [24] L. Douminge, «Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence», Thèse de doctorat, Sciences des Matériaux, Université de La Rochelle, 2010.
- [25] D, Kotta. « Architerture et construction », Le plastique . s. l. : Link, 1996.

- [26] D.C.Miles et J.H.Briston « Technologie des polymères », Paris : Dunod Edition , 1968.
- [27] S.Sofiane, « Contribution à L'etude experimentale d'un polyéthylène à haute densité (PEHD) - Effet de la temperature et de la vitesse de deformation », Mémoire de Magister en materiaux avances ,université badji mokhtar-annaba,2007.
- [28] A.Sana, « Effet de la régénération d'un polyéthylène sur les propriétés physico-chimiques des tubes plastiques PEHD », Mémoire de Master en Technologie Des Matériaux, Université de Blida 1, 2015.
- [29] A. Thinhinane , A. Chahinaz, « Elaboration et caractérisation d'un composite à base de polyéthylène chargé d'une fibre végétale », Mémoire de Master en Génie des Polymères, université a. mira – bejaia, 2020.
- [30] M.B.Chadia, « effet du traitement de surface sur les proprietes physico-mecaniques et thermiques des composites polyethylene haute densite / farine de grignon d'olive », Mémoire de Magister en Génie des Polymères , universite abderrahmane mira bejaia, 2009.
- [31] B.Meriem, « etude de la determination du parametre d'interaction entre deux polymeres par voie mecanique "effet du compatibilisant sur ce parametre », Mémoire de Magister en Génie des Polymères, universite ferhat abbas setif, 2011.
- [32] S.Djamal , O.Atmane, « Etude Du Comportement Du PEHD En Traction-Torsion », Mémoire de Master en Fabrication Mécanique Et Productique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2017.
- [33] D. Reynald, «polyéthylène Haute Densité, PE-HD», Technique de l'ingénieur, A3315, Paris, 2003.
- [34] M.L. Aragon, « chapitre les procédés de mise en forme » , [en ligne], disponible sur :<http://gerard.moreau14.free.fr>.
- [35] K.Sarah, « Vieillissement thermique du polyéthylène haute densité : Comportement mécanique et structurale », Mémoire de Master en Système macromoléculaire et leurs applications, universite abou bekr belkaïd -tlemcen-, 2014.
- [36] P.Frantz roby, « Etude de la filière arachide en haïti» Mèmoire d'ingénieur-agronome, Universite laval , 2017.
- [37] T. Wided , «Effets comparés des champignons mycorhiziens arbusculaires et des Rhizobia isolés d'un sol algérien avec ceux du commerce, sur le rendement de l'arachide Arachis hypogaea (L.)» Thés de Doctorat En Biologie Végétale ,UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA,2017.

- [38] Fernand Batude, « *L'arachide au Sénégal* », Paris, Librairie du Recueil Sirey, 1941, 184 p. (Thèse de Droit) [en ligne], disponible sur : <https://www/fr.wikipedia.org/wiki/Arachide>.
- [39] A.Zineb ,B.MESSAI«Valorisation des arachides(*Arachis hypogea L.*)» Mémoire de Master en Biologie et valorisation des plantes , UNIVERSITÉ UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR D'EL-OUED,2015 .
- [40] « Production mondiale d'arachides par pays », [en ligne], disponible sur : <https://www.atlasbig.com/fr-fr/pays-par-production-d-arachide>.
- [41] K.Nour el houda , M. Djamel Eddine , « Modélisation et programmation du calcul des déplacements par la méthode des éléments finis dans les matériaux composites », mémoire de master en construction mécanique , université Larbi ben m'hidi oum El-bouaghi , 2020.
- [42] E.Rachid , «effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en e-ptfe/nomex® utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies »,thèse doctorat en génie Ph.D ,Ecole de technologie supérieure ,école de technologie supérieure université du québec,2012 .
- [43] B.Samai , «Vieillesmement et dégradation des Polymères», Génie polymère, Université 20 Août1955 Skikda.
- [44] B.Abir ,«Influence du vieillissement sur l'effet mémoire des polymères / Modélisation du mécanisme de mémoire de forme », Thèse pour obtenir le grade de Docteur d'HESAM Université préparée à École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers,École Doctorale : Sciences Des Métiers De L'ingénieur,2020.
- [45] N.Faiza, « Etude des propriétés thermiques d'un matériau composite à matrice polymère », Mémoire de Master en physique des matériaux , Université de Mohamed Seddik Ben Yahia-Jijel.2020.
- [46] F.IDIR ,«Etude de la biodégradation des mélanges PBAT/PLA et de leurs nano composites ternaires PBAT/PLA/Argiles »,memoire de fin d'etudes en Génie des Procédés , université a.mira- bejaia,2015.
- [47] K.fatma ,« élaboration et caractérisation d'un composite à base d'amidon /charge naturelle»,mémoire de master,génie chimique,université mohamed khider de biskra,2020.
- [48] Dr.D.Youcef , « Matériaux pour l'aéronautique » cours en Génie Mécanique, Universities batna2 .

[49] Appcomposite le composite au service des professionnels et particuliers « Article L'utilisation du composite » [en ligne] disponible sur <https://www.amp-composite.com/le-composite/> .

[50] B.Amina , L.Souhila , « Elaboration et caractérisation d'un nouveau matériau composite à base d'un matrice thermoplastique et un renfort végétal », mémoire de master en génie polymères, universite de 20 aout 1955 skikda, 2021.

Annexe :

	A	B	C	D	E	F	G
PORCENTAGE	PEHD PURE	10%/5%	20%/5%	30%/5%	10%/7%	20%/7%	30%/7%
LA MASSE APRES 30 JOURS	0.4941	0.6516	0.3150	0.3179	0.4897	0.3529	0.6001
LA MASSE APRES 90 JOURS	0.4941	0.6618	0.3255	0.3282	0.4972	0.3638	0.6343
LA MASSE APRES 120 JOURS	0.4941	0.6617	0.3249	0.3272	0.4927	0.3636	0.6253
LA MASSE APRES 150JOURS	0.4941	0.6584	0.3206	0.3233	0.4901	0.3596	0.6127

Résumé:

Cette étude a été réalisée selon une méthodologie expérimentale, où des échantillons de PEHD et de poudre d'écorces d'arachide ont été préparés sous forme de films, et placés dans un environnement naturel exposé à des facteurs de biodégradation tels que l'eau de pluie, l'humidité et la chaleur du soleil... Les échantillons ont été surveillés et contrôlés pendant des périodes de temps variables, et les différentes propriétés des échantillons utilisés ont été analysées à l'aide de techniques d'analyse infrarouge et de microscopie optique. La masse des échantillons a également été mesurée à différents moments.

Les résultats ont montré que l'utilisation de la poudre d'écorces d'arachide améliore la biodégradabilité du PEHD. Une augmentation de la masse des échantillons a été enregistrée, variant selon la concentration de la charge et les réactions de décomposition ont été observées dans les échantillons grâce à la microscopie, ce qui indique l'effet positif d'écorces d'arachide sur le processus de biodégradation.

Les résultats de la biodégradation ont été analysés à l'aide de techniques d'analyse avancées. Il a été constaté que la température et l'humidité appropriées ont un impact significatif sur la vitesse et l'efficacité de la biodégradation.

Cette note de recherche a abouti à des conclusions importantes qui confirment l'efficacité de l'utilisation de la poudre d'écorce d'arachide pour améliorer le processus de biodégradation du PEHD.

Mots-clés : déchets plastiques, biodégradation, polyéthylène haute densité, poudre d'écorce d'arachide, biocomposite.

Abstract:

The study employed an experimental methodology, wherein samples of HDPE and peanut shell powder were prepared in the form of films and exposed to natural environmental factors such as rainwater, humidity, and heat. The samples were monitored and controlled for varying periods of time, and the different properties of the used samples were analyzed using infrared analysis and scanning electron microscopy. The mass of the samples was also measured at different time points.

The results demonstrated that the use of peanut shell powder enhances the biodegradability of HDPE. An increase in the mass of the samples was recorded, varying with the concentration of the additive (peanut shell powder). Decomposition reactions were observed in the samples through microscopy, indicating the positive effect of peanut shells on the biodegradation process.

Advanced analysis techniques were employed to analyze the biodegradation results. It was found that appropriate temperature and humidity have a significant impact on the speed and efficiency of the biodegradation process.

This research paper draws important conclusions that confirm the effectiveness of peanut shell powder in improving the biodegradation process of HDPE.

Keywords: Environmental pollution, plastic waste, biodegradation, high-density polyethylene, peanut shell powder, biocomposite.

ملخص

تعد مشكلة التلوث البيئي نتيجة لتراكم النفايات البلاستيكية أحد التحديات الرئيسية التي تواجه المجتمع العالمي في الوقت الحاضر. تناولت هذه المذكرة دراسة التحلل الحيوي لمادة المركبة من بولي إيثيلين عالي الكثافة باستخدام مسحوق قشور الفول السوداني (الذي يعتبر فضلات زراعية وهي الطبقة الخارجية التي تحمي البذور الداخلية). تتميز باللون البني الفاتح والملمس الخشن. تحتوي هذه القشور على نسبة عالية من الألياف والأحماض الدهنية الصحية. ويتم استخدامها في بعض الحالات كأعلاف للحيوانات أو تحويلها إلى سماد عضوي)، لكون بولي إيثيلين عالي الكثافة (PEHD) ذو طبيعة كيميائية مستقرة غير قابلة لتحلل وبالإضافة لكونه ذو استخدام واسع جداً في جميع المجالات (كإحدى الطرق البديلة المحتملة للتخلص من النفايات البلاستيكية وتقليل التأثير البيئي لها).

تم تنفيذ هذه الدراسة باستخدام منهجية تجريبية، حيث تم تحضير عينات من مادة المركبة من بولي إيثيلين عالي الكثافة ومسحوق قشور الفول السوداني بتركيزات مختلفة على شكل أفلام. وتم وضعها في وسط طبيعي ملائم معرض لعوامل التحلل الحيوي من مياه الأمطار والرطوبة والحرارة... وتم متابعة ومراقبة العينات خلال فترات زمنية متفاوتة، وتحليل خصائص العينات المختلفة المستخدمة باستخدام تقنيات تحليل الأشعة تحت الحمراء والميكروسكوب الإلكتروني الماسح. تم أيضاً مراقبة كتلة العينات من خلال قياس وزنها خلال فترات زمنية متفاوتة.

أظهرت النتائج أن استخدام مسحوق قشور الفول السوداني يؤدي إلى تحسين قابلية التحلل الحيوي لمادة المركبة من بولي إيثيلين عالي الكثافة. تم تسجيل زيادة في كتلة العينات حيث تختلف باختلاف تركيز الحشو (مسحوق قشور الفول السوداني) ولحظ تفاعلات الانحلال في العينات بواسطة الميكروسكوب، مما يشير إلى تأثير إيجابي لقشور الفول السوداني على عملية التحلل الحيوي. حيث تم تحليل النتائج الناتجة عن عملية التحلل الحيوي باستخدام تقنيات التحليل المذكورة سلفاً.

تم تحديد أن درجة حرارة التفاعل المناسبة والرطوبة المناسبة تؤثر بشكل كبير على سرعة التحلل الحيوي وفعالته. توصلت هذه المذكرة إلى استنتاجات هامة تؤكد فعالية استخدام مسحوق قشور الفول السوداني في تحسين عملية التحلل الحيوي لمادة المركبة من بولي إيثيلين عالي الكثافة.

الكلمات المفتاحية : مشكلة التلوث البيئي، النفايات البلاستيكية، التحلل الحيوي، بولي إيثيلين عالي الكثافة، مسحوق قشور الفول السوداني، مركب حيوي.

