

# Thèse de Doctorat

\* (instructions page en annexe)

## Ghinwa EL HAJJ SLEIMAN

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
grade de Docteur de l'Université de Nantes  
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : SPI

Discipline : Science pour l'ingénieur

Spécialité : Génie de Procédé

Unité de recherche : Laboratoire GEPEA, UMR 6144

Soutenu le 25/04/2018

Thèse N° : (10)

### Aptitude à la mise en œuvre de thermoplastiques recyclés Analyse thermorhéologique de mélanges PP/PE

#### JURY

|                         |  |
|-------------------------|--|
| Président du jury       | Ahmed ALLAL, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour  |
| Rapporteurs :           | Ahmed ALLAL, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour<br>Michel VINCENT, Directeur de Recherches CNRS, Mines-ParisTech |
| Examineurs :            | Claire BARRES, Maître de conférences titulaire de l'HDR, INSA de LYON  |
| Directeur de Thèse :    | Rémi DETERRE, Professeur, Université de Nantes   |
| Co-encadrant de Thèse : | Isabelle PETIT, Maître de conférences, Université de Nantes  |
| Co-encadrant de Thèse : | Sofiane BELHABIB, Maître de conférences, Université de Nantes  |

# Remerciements

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon directeur de thèse Prof. Rémi Deterre et mes encadrants Madame Isabelle Petit et Monsieur Sofiane Belhabib qui m'ont accompagné durant toutes ces années de travail. J'aimerais les remercier pour leur soutien, leurs conseils et le temps conséquent qu'ils m'ont accordé. Grâce à eux, j'ai pu surmonter les difficultés de la langue afin de réussir la rédaction de la thèse.

Je voudrais remercier Messieurs Michel Vincent et Ahmed Allal d'avoir accepté de rapporter mon travail et leur intérêt pour celui-ci. Merci également à Madame Claire Barres pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Bien sûr, atteindre ces objectifs n'aurait pas été possible sans l'aide de nombreuses personnes à l'IUT de Nantes. En particulier je souhaite vivement remercier Madame Nadine Allanic, pour son intérêt pour mon travail et sa disponibilité, Yannick Madec et Julien Launay, Julien Grison, Christine Bouthet et toutes les personnes de l'IUT pour leur soutien logistique, technique et moral ainsi pour la très bonne ambiance. J'ai eu beaucoup de plaisir de travailler avec eux.

Ma reconnaissance va à ceux qui ont plus particulièrement assuré le soutien affectif de ce travail doctoral :

- Mes parents : Talal et Sanaa
- Mon frère Hussein et ma sœur Amani
- Ma belle-sœur Alaa et toute ma belle famille
- Tous mes amis, en particulier Wafaa, Ahmad, Hiba et Nasser

Enfin, j'adresse mille merci à mon mari, Ali, pour soutien au cours de ces années de thèse et pour son support durant les périodes difficiles de la thèse, et pour ma fille Bella qui était sage toute la période de rédaction et la préparation pour la soutenance.



# Table des matières

## Contenu

|  |     |
|--|-----|
| Remerciements.....   | i   |
| Table des matières .....   | iii |
| Nomenclature .....   | xi  |
| Introduction.....  | 1   |
| Chapitre I Etude bibliographique.....  | 5   |
| I.1 Généralités sur les polymères.....   | 7   |
| I.1.1 Thermodurcissables .....   | 7   |
| I.1.2 Thermoplastiques .....   | 8   |
| I.2 Comportement rhéologiques des polymères .....  | 8   |
| I.2.2 Effet de la température sur la comportement rhéologique.....                             | 11  |
| I.3 Comportement thermique des polymères.....  | 12  |
| I.4 Les différents procédés d'injection .....  | 13  |
| I.4.1 L'extrusion.....   | 13  |
| I.4.2 La presse à injecter.....  | 14  |
| I.5 Recyclage des matières plastiques .....  | 16  |
| I.5.1 Méthodes de recyclage.....   | 17  |
| I.5.2 Recyclage de Polypropylène.....  | 18  |
| I.5.3 Recyclage de Polyéthylène .....  | 20  |
| I.5.4 Recyclage des mélanges de polypropylène et polyéthylène .....                            | 22  |
| I.6 Développement de la morphologie de mélange immiscible des polymères .....                  | 22  |
| I.6.1 Ecoulement multiphasique stratifié.....  | 23  |
| I.6.2 Ecoulement multiphasique dispersé.....   | 24  |
| I.6.3 Phénomène de démixtion .....   | 25  |
| I.6.4 Rhéologie de l'écoulement de mélanges de polymères immiscibles.....                      | 25  |
| I.7 Conclusion.....  | 33  |
| Chapitre II Partie Expérimentale.....  | 35  |
| II.1 Propriétés thermo-physiques des polymères purs .....                                      | 37  |
| II.1.1 Caractérisation thermique .....   | 37  |
| II.1.2 Caractérisation rhéologique .....   | 41  |
| II.2 Etude des mélanges du type PP/PE .....  | 44  |
| II.2.1 Dispositif expérimental utilisé .....   | 45  |
| II.2.2 Déroulement des essais .....  | 47  |
| II.3 Conclusion.....   | 56  |
| Chapitre III Modélisation .....  | 57  |
| III.1 Modélisation numérique du développement morphologique du mélange de PP/PE .....          | 59  |
| III.1.1 Calcul de la vitesse d'un fluide pseudo-plastique dans un écoulement cylindrique ..... | 63  |
| III.1.2 Le comportement du PP dans PE.....   | 66  |

|                    |   |            |
|--------------------|---|------------|
| III.1.3            | Le comportement du PE dans PP.....  | 67         |
| III.1.4            | Introduction aléatoire des particules de la phase dispersée .....   | 68         |
| III.2              | Modèle analytique pour étudier le comportement thermo-rhéologique du mélange de PP/PE.....  | 71         |
| III.2.1            | L'étude rhéologique sur l'influence de la présence diluée du PE dans PP..   | 71         |
| III.3              | L'étude thermique concernant l'influence de la présence diluée du PE dans PP  | 81         |
| III.4              | Conclusion.....   | 85         |
| <b>Chapitre IV</b> | <b>Résultats et Discussions.....</b>  | <b>87</b>  |
| IV.1               | Effet de la fraction volumique sur le comportement rhéologique des mélanges PP/PE   | 89         |
| IV.1.1             | Sensibilité du comportement thermo-rhéologique du mélange PP/PE à faible concentration en PP en fonction de la fraction volumique ..... | 90         |
| IV.1.2             | Sensibilité du comportement thermo-rhéologique du mélange PP/PE à faible concentration de PE .....                                      | 92         |
| IV.1.3             | Sensibilité de la viscosité en fonction du diamètre du canal .....  | 99         |
| IV.2               | Conclusion.....   | 101        |
|                    | <b>Conclusion et perspectives.....</b>  | <b>103</b> |
|                    | <b>Annexe A Differential Scanning Calorimetry (DSC).....</b>  | <b>107</b> |
|                    | <b>Annexe B Melt Flow Index.....</b>  | <b>111</b> |
|                    | <b>Annexe C Buse Rhéométrique.....</b>  | <b>113</b> |
|                    | <b>Bibliographie.....</b>   | <b>115</b> |

## Table des figures

|   |    |
|---|----|
| Figure 1 : Demande de plastique par type de résine entre 2015 et 2016 [2].....  | 3  |
| Figure I-1 : la courbe de la viscosité des différents fluides newtoniens .....  | 9  |
| Figure I-2 : courbes des viscosités pour des polymères pseudo-plastiques .....  | 10 |
| Figure I-3 : (a) Profil de vitesse et (b) profil de température, dans un écoulement de Poiseuille laminaire.....  | 12 |
| Figure I-4 : Le procédé d'extrusion (a) : remplissage du trémie par les matières plastique, (b) : la matière pendant la mise en œuvre .....   | 13 |
| Figure I-5 : le procédé de mise en œuvre par une presse à injection ; (a) : La presse à injection, (b) : la phase de plastification, (c) : la phase de remplissage, (d) : la phase de maintien, (e) : la phase d'éjection .....   | 15 |
| Figure I-6 : Evolution de la production mondiale de plastiques dans le monde entre 1950 et 1960 [21] .....  | 16 |
| Figure I-7 : les différentes utilisations de polypropylène (a) : des tapis (b) : des couvercles (c) : des Sacs .....  | 18 |
| Figure I-8 : les courbes de viscosité du PP vierge et PP recyclé à T = 240°C.....   | 19 |
| Figure I-9 : Exemple de produits fabriqués à l'aide du PE.....  | 20 |
| Figure I-10 : les courbes de viscosité de HDPE vierge et recyclé (a) : extrudeuse bivis ; (b) : extrudeuse à monovis .....  | 21 |
| Figure I-11 : Influence de divers paramètres sur la morphologie du mélange .....  | 23 |
| Figure I-12 : Un schéma représentatif d'un écoulement cœur-peau dans un tube cylindrique (a) section longitudinal, (b) section radiale .....  | 23 |
| Figure I-13 : un composant dispersé comme particules dans un autre composant qui forme la phase continu.....  | 24 |
| Figure I-14 : un écoulement de poiseuille dans un tube cylindrique pour un fluide dont le comportement est décrit par une loi de puissance de n=0,3 .....   | 25 |
| Figure I-15 : le développement morphologique du PA-6/PP 30/70 sur toute la longueur du tube parallèle à la direction d'écoulement A : paroi, B : cœur (a) : L/D = 56 et (b) : L/D = 106 [55] .....  | 26 |
| Figure I-16 : le développement morphologique du PA-6/HDPE 30/70 sur toute la longueur du tube parallèle à la direction d'écoulement A : paroi, B : cœur (a) : L/D = 31 et (b) : L/D = 144 [55] .....  | 27 |
| Figure I-17 : La dépendance de la viscosité sur la composition des mélanges de PS/PE aux différentes contraintes de cisaillement (T = 170°C) : contrainte (dyn/cm <sup>3</sup> ) (∇) 0.5* x 10 <sup>5</sup> ; (O) 1 x 10 <sup>5</sup> ; (□) 5 x 10 <sup>5</sup> ; (Δ) 10 x 10 <sup>5</sup> [56] ..... | 28 |
| Figure I-18 : Comparaison de la dépendance de la composition observée avec les lois de mélange théoriques (T = 170°C) : (a) : contrainte 1 x 10 <sup>5</sup> dyn/cm <sup>3</sup> ; (b) : contrainte 1 x 10 <sup>6</sup> dyn/cm <sup>3</sup> [56].....   | 29 |
| Figure II-1 : filière instrumentée avec deux capteurs de pression et deux cellules de mesures de températures (CMT).....  | 37 |
| Figure II-2 : Aperçu de l'appareil DSC de marque Mettler Toledo utilisé dans ce travail 38  |    |
| Figure II-3 : Les températures de fusion et les enthalpies déterminées par la DSC pour (a) : PE Dowlex 2042E et (b) : PPC 9642 .....  | 39 |
| Figure II-4 : Aperçu de l'appareil utilisé pour la mesure du MFI (Melt Flow Index).....   | 40 |
| Figure II-5 : (a) Buse rhéométrique développée par E. Bonneau [75], (b) presse à injection hydraulique .....  | 42 |

|  |    |
|--|----|
| Figure II-6 : Evolution logarithmique de la viscosité du PE Dowlex 2042E en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes températures .....  | 43 |
| Figure II-7 : Evolution logarithmique de la viscosité du PPC 96422042E en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes températures .....  | 44 |
| Figure II-8 : représentation schématique de la filière utilisée dans ce travail .....  | 45 |
| Figure II-9 : Dimensions principales de la CMT (a) CMT entière, (b) partie intrusive [77] .....  | 46 |
| Figure II-10 : Aperçu de la filière utilisée montée sur l'extrudeuse [68] .....  | 47 |
| Figure II-11 : Profils de température de régulation du PE Dowlex 2042E dans la filière instrumentée pour N=10, 20 et 30 tr/min.....  | 48 |
| Figure II-12 : Profils de température de régulation du PPC 9642 dans la filière instrumentée pour N=10, 20 et 30 tr/mn.....  | 48 |
| Figure II-13 : Profils de températures relevées par la CMT de sortie pour le PE extrudé pour des vitesses de rotation de vis : N = 10, 20 et 30 tr/min.....  | 49 |
| Figure II-14 : Profils de températures relevées par la CMT de sortie pour le PP extrudé pour des vitesses de rotation de vis : N = 10, 20 et 30 tr/min.....  | 50 |
| Figure II-15 : Evolution de la perte de charge dans la filière de diamètre 10 mm à N = 10, 20 et 30 tr/min pour les polymères extrudés, (a) : PE Dowlex 2042E et (b) : PPC 9642.....                       | 50 |
| Figure II-16 : La perte de charge dans la filière de diamètre 5 mm à N = 10, 20, 30, 40 et 50 tr/min pour les polymères extrudés, (a) : PE Dowlex 2042E et (b) : PPC 9642...51                             | 51 |
| Figure II-17 : Pertes de charge mesurées dans la filière montée sur l'extrudeuse pour des mélanges PP/PE à différentes fractions volumiques et différentes vitesses de rotation de la vis d'extrusion..... | 52 |
| Figure II-18 : schéma de la presse à injecter MILACRON .....   | 53 |
| Figure II-19 : pertes de charge mesurées dans la filière pour des mélanges aux différentes fractions volumiques et à différentes vitesses d'injection .....  | 54 |
| Figure II-20 : viscosités des différents mélanges des polymères comparées aux viscosités du C2P en fonction de la vitesse de cisaillement.....   | 55 |
| Figure II-21 : La mesure de la température de fusion et l'énergie d'enthalpie du C2P par DSC.....  | 55 |
| Figure III-1 : un modèle sur Comsol représentant l'écoulement avec des particules de polymère mineur .....   | 61 |
| Figure III-2 : le modèle développé sur Comsol avec une distribution de fraction volumique pour le temps t=0 sec .....  | 62 |
| Figure III-3 : un élément d'un tube cylindrique.....   | 63 |
| Figure III-4 : l'évolution du comportement de PP dans PE.....  | 66 |
| Figure III-5 : L'évolution du comportement du PE dans PP .....   | 67 |
| Figure III-6 : La position d'entrée des gouttelettes donnée par une fonction aléatoire .....   | 68 |
| Figure III-7 : La courbe représentant la fonction d'introduction de PE pour avoir la forme sphérique .....   | 69 |
| Figure III-8 : l'introduction du PE dans PP d'une façon aléatoire .....  | 70 |
| Figure III-9 : le comportement du PE dans PP avec une introduction aléatoire des gouttelettes .....  | 71 |
| Figure III-10 : dispersion diluée de gouttelettes sphériques non-colloïdales du PE dans le PP .....  | 72 |
| Figure III-11 : Ecoulement de cisaillement simple.....   | 73 |
| Figure III-12 : schéma 2-D d'une sphère rigide de PE tournant autour de l'axe (z) .....  | 75 |
| Figure III-13 : diagramme 3-D de la sphère et l'anneau de liquide autour.....  | 76 |

---

|   |     |
|---|-----|
| Figure III-14 : (a) écoulement de couette classique ; (b) écoulement de couette infinitésimal considéré dans cette étude .....  | 77  |
| Figure IV-1 : La perte de charge des différents mélanges de PP/PE à différentes vitesses de cisaillement .....  | 89  |
| Figure IV-2 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et les modèles analytiques à différentes vitesses d'injection.....  | 92  |
| Figure IV-3 : l'évolution des différentes lois de mélanges en fonction de n pour différentes fractions volumiques.....  | 94  |
| Figure IV-4 : comparaison entre les différentes lois de mélange et les résultats expérimentaux pour (a) : $\phi = 0,1$ (b) $\phi = 0,15$ (c) $\phi = 0,2$ et (d) $\phi = 0,3$ .....   | 96  |
| Figure IV-5 : les résultats expérimentaux comparés avec les modèles décrivant le mieux ces résultats à trois différentes vitesses d'injection ; (a) : $V_{inj}=20$ mm/sec, (b) : $V_{inj}=30$ mm/sec, (c) : $V_{inj}=40$ mm/sec ..... | 97  |
| Figure IV-6 : La variation des pertes de charge (modèle Epl et modèle Lees) et la température en fonction de la fraction volumique du PE .....  | 98  |
| Figure IV-7 : variation de la perte de charge et de la température en fonction du rayon du canal d'écoulement .....   | 100 |



## Liste des tableaux

|  |    |
|--|----|
| Tableau I-1 : Les différentes lois décrivant des mélanges PP/PE avec une présence de PE diluée.....  | 33 |
| Tableau II-1 : la chaleur spécifique à 190°C de (a) : PE Dowlex 2042E et de (b) : PPC 9642.....  | 40 |
| Tableau II-2 : Densité des polymères PE Dowlex 2042E et PPC 9642 à 190°C .....   | 41 |
| Tableau II-3 : les mélanges de différentes fractions volumiques testés.....  | 51 |
| Tableau III-1 : Caractéristiques thermo-physiques des polymères étudiés nécessaires pour l'élément fini .....                                      | 61 |
| Tableau IV-1 : Les différentes lois trouvées dans la littérature décrivant la viscosité du mélange PP/PE avec une présence diluée de PP.....       | 90 |
| Tableau IV-2 : Les différentes lois trouvées dans la littérature décrivant la perte de charge du mélange PP/PE avec une présence diluée de PP..... | 91 |
| Tableau IV-3 : les différents modèles décrivant la viscosité du mélange PP/PE avec une présence diluée de PE .....                                 | 93 |
| Tableau IV-4 : les différents modèles décrivant la perte de charge de mélange PP/PE avec une présence diluée de PE.....                            | 95 |



# Nomenclature

## Symboles Latins

|                      |   |
|----------------------|---|
| <b>A</b>             | <b>Surface d'un anneau liquide</b>  |
| <b>a</b>             | <b>la largeur de la région entre la viscosité newtonienne et la région de comportement loi de puissance</b> |
| <b>a</b>             | <b>Diffusivité thermique</b>  |
| <b>a<sub>d</sub></b> | <b>Facteur d'amplification de la vitesse de cisaillement</b>  |
| <b>a<sub>s</sub></b> | <b>Facteur d'amplification de la contrainte</b>   |
| <b>C<sub>p</sub></b> | <b>Chaleur spécifique (J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>  |
| <b>Ca</b>            | <b>Nombre de Cameron</b>  |
| <b>D</b>             | <b>Diamètre du canal (m)</b>  |
| <b>E*</b>            | <b>Energie d'activation</b>   |
| <b>F</b>             | <b>Force de cisaillement (N)</b>  |
| <b>H<sub>f</sub></b> | <b>enthalpie de fusion (kJ.kg<sup>-1</sup>)</b>   |
| <b>I</b>             | <b>Matrice identité</b>   |
| <b>K</b>             | <b>Indice de consistance</b>  |
| <b>L</b>             | <b>Longueur de la conduite (m)</b>  |
| <b>M</b>             | <b>Couple (N.m)</b>   |
| <b>M<sub>w</sub></b> | <b>Masse molaire</b>  |
| <b>m</b>             | <b>nombres des sphères</b>  |
| <b>n</b>             | <b>Indice de pseudo-plasticité</b>  |
| <b>N</b>             | <b>Vitesse de rotation de vis (tr.min<sup>-1</sup>)</b>   |
| <b>p</b>             | <b>Pression (Pa)</b>  |
| <b>ΔP</b>            | <b>Perte de charge (Pa)</b>   |
| <b>Q<sub>v</sub></b> | <b>Débit volumique (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>   |
| <b>R</b>             | <b>diamètre du canal</b>  |
| <b>Q<sub>v</sub></b> | <b>débit volumique (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>   |
| <b>S</b>             | <b>Surface de contact (m<sup>2</sup>)</b>   |
| <b>T</b>             | <b>Température (K)</b>  |
| <b>T<sub>g</sub></b> | <b>Température de transition vitreuse (°C)</b>  |
| <b>T<sub>f</sub></b> | <b>Température de fusion (°C)</b>   |
| <b>TT</b>            | <b>Terme de Transport</b>   |

|                      |  |
|----------------------|--|
| <b>TS</b>            | <b>Terme de Source</b>   |
| <b>t</b>             | <b>temps (s)</b>   |
| <b>u</b>             | <b>Vitesse du fluide (m.s<sup>-1</sup>)</b>                                |
| <b>V</b>             | <b>Vitesse (mm.s<sup>-1</sup>)</b>   |
| $\bar{V}$            | <b>Vitesse moyenne (m.s<sup>-1</sup>)</b>                                  |
| <b>W</b>             | <b>Energie totale dissipée par les suspensions</b>                         |
| <b>W<sub>1</sub></b> | <b>Dissipation visqueuse dans le fluide matrice</b>                        |
| <b>W<sub>2</sub></b> | <b>Energie dissipée par une sphère tournant dans un fluide</b>             |
| <b>w(r)</b>          | <b>Vitesse du fluide dans la direction d'écoulement (m.s<sup>-1</sup>)</b> |
| <b>x</b>             | <b>Position de fluide</b>  |

### Symboles Grecs

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| $\dot{\gamma}$              | <b>Vitesse de cisaillement (s<sup>-1</sup>)</b>                          |
| $\dot{\gamma}_w$            | <b>Vitesse de cisaillement corrigée par la correction de Robinovitch</b> |
| $\delta$                    | <b>Fonction concentrée à l'interface entre les deux fluides</b>          |
| $\eta$                      | <b>Viscosité dynamique (Pa.s)</b>  |
| $[\eta]$                    | <b>Viscosité intrinsèque</b>   |
| $\eta_m$                    | <b>Viscosité du fluide matrice (Pa.s)</b>                                |
| $\eta_0$                    | <b>Viscosité du fluide à vitesse de cisaillement nulle (Pa.s)</b>        |
| $\eta_\infty$               | <b>Viscosité du fluide à vitesse de cisaillement infini (Pa.s)</b>       |
| $\eta^{\text{hom}}$         | <b>Viscosité de fluide de mélange (Pa.s)</b>                             |
| $\theta$                    | <b>Angle de rotation</b>   |
| $\kappa$                    | <b>Courbure de l'interface fluide</b>                                    |
| $1/\lambda$                 | <b>Vitesse de cisaillement critique (s<sup>-1</sup>)</b>                 |
| $\lambda_r$                 | <b>rapport de viscosité <math>\frac{\eta_d}{\eta_m}</math></b>           |
| $\rho$                      | <b>Masse volumique (Kg.m<sup>-3</sup>)</b>                               |
| $\sigma$                    | <b>Coefficient de la tension de surface</b>                              |
| $v$                         | <b>Vitesse tangentielle de l'anneau liquide (m.s<sup>-1</sup>)</b>       |
| $\xi$                       | <b>Coefficient de viscosité</b>  |
| $\phi$                      | <b>Fraction volumique</b>  |
| $\phi$                      | <b>Contour zéro de la fonction Level-Set</b>                             |
| $\tau$                      | <b>Contrainte de cisaillement (Pa)</b>                                   |
| $\Omega$                    | <b>Vitesse de rotation (rd.s<sup>-1</sup>)</b>                           |
| $\mathcal{E}_{fournisseur}$ | <b>Incertitude sur la mesure</b>   |

**Indices**

|            |                   |
|------------|-------------------|
| <b>e</b>   | <b>Entrée</b>     |
| <b>s</b>   | <b>sortié</b>     |
| <b>1</b>   | <b>Position 1</b> |
| <b>2</b>   | <b>Position 2</b> |
| $\infty$   | <b>Infini</b>     |
| <b>app</b> | <b>apparente</b>  |
| <b>eff</b> | <b>Effective</b>  |
| <b>inj</b> | <b>Injection</b>  |
| <b>m</b>   | <b>Matrice</b>    |
| <b>r</b>   | <b>Référence</b>  |
| <b>rel</b> | <b>Relative</b>   |

**Abréviations**

|             |  |
|-------------|--|
| <b>CMT</b>  | <b>Cellule de mesure de température</b>  |
| <b>DSC</b>  | <b>Differential Scanning Calorimetry</b> |
| <b>HDPE</b> | <b>Polyéthylène haute densité</b>        |
| <b>LDPE</b> | <b>Polyéthylène base densité</b>         |
| <b>MFI</b>  | <b>Melt flow index</b>                   |
| <b>PA-6</b> | <b>Polyamide-6</b>                       |
| <b>PE</b>   | <b>Polyéthylène</b>                      |
| <b>PET</b>  | <b>Polyéthylène téréphtalate</b>         |
| <b>PP</b>   | <b>Polypropylène</b>                     |
| <b>PS</b>   | <b>Polystyrène</b>                       |



# Introduction



Les polymères sont des matériaux largement utilisés, qui se retrouvent presque dans tous les produits finis utilisés dans notre vie quotidienne [1]. Cependant, la production de polymères a toujours été associée au défi de leur devenir après utilisation. Des dizaines de millions de tonnes de matériaux polymériques utilisés, sont jetés chaque année. Parmi eux, le Polypropylène (PP) et le Polyéthylène (PE) qui représentent plus de 40% [2] (Figure 1) de la consommation mondiale de plastiques sont concernés. Cela conduit à des problèmes écologiques et par conséquent sociaux. Le dépôt de déchets dans les décharges n'est plus une solution satisfaisante en raison de la durée de vie de la matière plastique, de l'augmentation des coûts et de la diminution de l'espace disponible. Ainsi, le recyclage peut être une solution aux problèmes mentionnés ci-dessus et peut être économiquement très avantageux car le prix du marché des déchets plastiques est actuellement particulièrement bas.

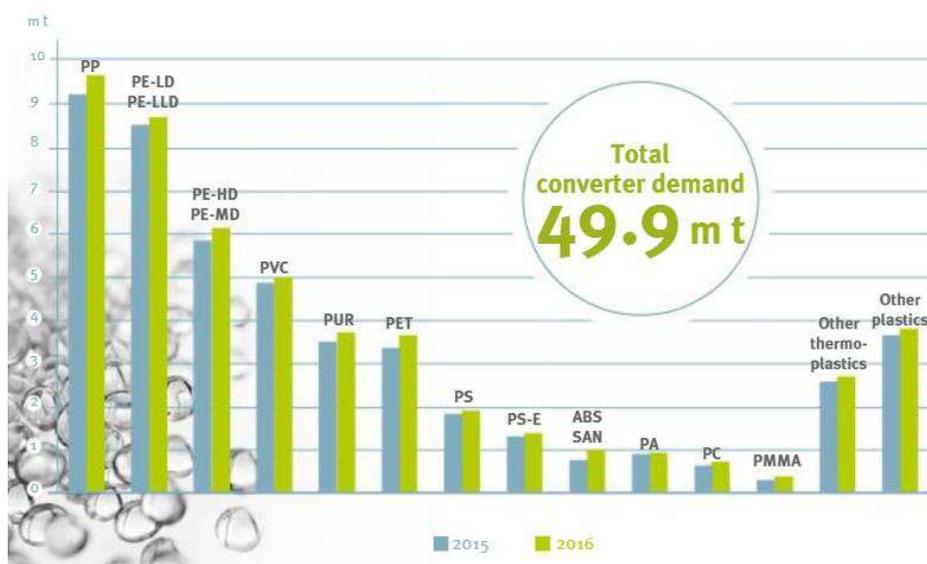


Figure 1 : Demande de plastique par type de résine entre 2015 et 2016 [2]

Parmi les différents types de recyclages, nous nous sommes intéressés au recyclage mécanique des déchets industriels. Malgré la séparation et le tri des matériaux plastiques, il n'est pas encore possible à ce jour d'atteindre 0% de résidu polluant dans un polymère recyclé. Le polymère issu de recyclage n'est pas véritablement modifié mais ses propriétés mécaniques peuvent changer du fait de sa contamination par d'autres polymères.

Quelle que soit la qualité du matériau recyclé, le transformateur doit garantir des propriétés d'usage du produit fini voisines de celles du matériau vierge. Il est donc nécessaire d'adapter les conditions de mise en œuvre à ces polymères mélangés de composition complexe et mal connue.

Ainsi, cette thèse vise à étudier l'effet de la présence d'impuretés sur le comportement thermo-rhéologique de polymères recyclés, en particulier le PP et le PE, dans le but de contrôler les paramètres de mise en œuvre.

Pour le PP recyclé, le PE a tendance à être son principal polluant [3] et inversement lorsque le PE tend à être le principal polluant du PP recyclé [4]. Notre étude s'intéresse à la compréhension du développement morphologique du PE dans le PP (un polymère plus visqueux dans un polymère moins visqueux) et celle du PP dans le PE (un polymère moins visqueux dans un polymère plus visqueux) afin de déduire une loi de mélange. Elle comporte deux parties : une partie expérimentale et une partie modélisation.

L'objectif de la partie expérimentale est d'étudier l'effet de la variation de la fraction volumique d'un polymère dans un autre sur la mesure de la perte de charge et sur la température de ce mélange pendant sa mise en œuvre. Pour cette raison, un polymère recyclé modèle a été réalisé par mélange de PP vierge et de PE vierge à différentes fractions volumiques. Une filière instrumentée développée dans un travail précédent a été montée en sortie d'une extrudeuse et d'une presse à injecter afin de mesurer des pertes de charge et des températures lors de l'écoulement du mélange. Ces mesures nous ont aussi servi à valider le modèle analytique développé.

Concernant la partie modélisation, son objectif est d'abord de valider les hypothèses faites sur le comportement morphologique de mélanges PP/PE à différentes fractions volumiques par un modèle numérique. Le logiciel Comsol Multiphysics [5] est utilisé pour les calculs par éléments finis. Puis, un modèle analytique a été développé pour prédire l'effet de la fraction volumique sur la viscosité du mélange et sur sa température.

La thèse est composée de quatre chapitres. On commence par présenter un état de l'art reprenant les généralités sur les thermoplastiques et les comportements rhéologiques et thermiques des polymères. L'accent a été mis sur l'effet de la variation de la fraction volumique d'un polymère dans un mélange sur le comportement thermo-rhéologique de celui-ci.

Le deuxième chapitre de cette thèse traite de la caractérisation des polymères utilisés. On y présente également le dispositif expérimental utilisé pour étudier le comportement thermo-rhéologique de mélanges PP/PE.

Dans le troisième chapitre, il s'agit de la modélisation numérique sur Comsol Multiphysics qui prédit le comportement morphologique du mélange. Par ailleurs, on y introduit notre modèle analytique qui propose une loi de mélange décrivant la viscosité de mélanges de PP/PE.

Dans le chapitre 4, la loi de mélange développée au chapitre 3 a été comparée à celles issues de la littérature. Notre développement analytique a également été confronté aux résultats expérimentaux en termes de pertes de charge et de températures du mélange lors de son écoulement.

# Chapitre I

## Etude bibliographique

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Chapitre I | Etude bibliographique.....  | 5  |
| I.1        | Généralités sur les polymères.....  | 7  |
| I.1.1      | Thermodurcissables .....  | 7  |
| I.1.2      | Thermoplastiques .....  | 8  |
| I.2        | Comportement rhéologiques des polymères .....                             | 8  |
| I.2.2      | Effet de la température sur la comportement rhéologique.....              | 11 |
| I.3        | Comportement thermique des polymères.....                                 | 12 |
| I.4        | Les différents procédés d'injection .....                                 | 13 |
| I.4.1      | L'extrusion.....  | 13 |
| I.4.2      | La presse à injecter.....   | 14 |
| I.5        | Recyclage des matières plastiques .....                                   | 16 |
| I.5.1      | Méthodes de recyclage.....  | 17 |
| I.5.2      | Recyclage de Polypropylène.....   | 18 |
| I.5.3      | Recyclage de Polyéthylène .....   | 20 |
| I.5.4      | Recyclage des mélanges de polypropylène et polyéthylène .....             | 22 |
| I.6        | Développement de la morphologie de mélange immiscible des polymères ..... | 22 |
| I.6.1      | Ecoulement multiphasique stratifié.....                                   | 23 |
| I.6.2      | Ecoulement multiphasique dispersé.....                                    | 24 |
| I.6.3      | Phénomène de démixtion.....   | 25 |
| I.6.4      | Rhéologie de l'écoulement de mélanges de polymères immiscibles.....       | 25 |
| I.7        | Conclusion.....   | 33 |



Dans ce chapitre, nous allons commencer par parler des polymères en général. La consommation croissante de polymères, en particulier les thermoplastiques, pousse les industries à recycler les déchets plastiques ayant des origines diverses tels que les déchets industriels et les déchets municipaux.

Parmi ces déchets, le polypropylène (PP) et polyéthylène (PE) représentent les plastiques les plus répandus. En raison de leurs caractéristiques similaires et du coût élevé de leur séparation, les polymères recyclés sont sujet à de la pollution due à la présence d'autre composants. De plus, le fait que le PP et le PE soient non miscibles, rend la prédiction du comportement rhéologique de leurs mélanges délicate. En effet, ce comportement dépend non seulement de la rhéologie des polymères, mais aussi du comportement morphologique du mélange. Il est donc important de comprendre la morphologie du mélange afin de pouvoir déterminer la loi de mélange qui est plus à même de décrire le comportement rhéologique de ces mélanges.

## **I.1 Généralités sur les polymères**

Il existe un grand nombre des polymères aux propriétés diverses. Ils peuvent être classés en deux catégories principales : les thermodurcissables et les thermoplastiques.

### **I.1.1 Thermodurcissables**

Une caractéristique distinctive d'un polymère thermodurcissable est qu'une macromolécule géante constituée d'unités répétitives liées par covalence est formée pendant le processus de polymérisation. Cette macromolécule géante lorsqu'elle percole tout au long de l'échantillon s'appelle un gel [6].

Les polymères thermodurcissables sont infusibles, ce qui signifie qu'ils subissent une réaction irréversible pour être transformés en forme rigide finale. Le processus de durcissement le transforme en une matière rigide ou caoutchoutique par un procédé de réticulation. Le processus de réticulation forme une molécule avec une masse moléculaire plus grande, conduisant à un matériau ayant un point de fusion plus élevé. Au cours de la réaction, le poids moléculaire est augmenté de sorte que le point de fusion est plus élevé que la température ambiante environnante, le matériau devient solide. Le chauffage à haute température du matériau permet d'atteindre la température de décomposition avant le point de fusion. Donc, le processus de réticulation élimine le risque de fusion du produit lors d'une exposition en température, ce qui rend le thermodurcissable idéal pour les applications à haute température.

Les thermodurcissables sont plus résistants aux températures élevées que les thermoplastiques, ils ont souvent une bonne résistance chimique et une intégrité structurale, c'est pourquoi ils sont souvent utilisés pour des produits scellés en raison de leur résistance à la déformation.

Malgré les nombreux avantages des thermodurcissables, ces polymères ne peuvent pas être recyclés facilement.

### **I.1.2 Thermoplastiques**

Le thermoplastique est constitué de chaînes linéaires ou ramifiées à liaisons covalentes. Ces chaînes sont liées entre elles par des interactions faibles de type Van der Waals ou hydrogène [7]. Les granulés thermoplastiques se ramollissent lorsqu'ils sont chauffés et deviennent plus fluides à mesure que la chaleur est appliquée. Le processus de durcissement est complètement réversible car aucune liaison chimique irréversible n'intervient. Cette caractéristique permet de remodeler et de recycler les thermoplastiques sans affecter négativement les propriétés physiques de la matière.

Il existe plusieurs thermoplastiques qui offrent divers avantages. En effet, ces derniers peuvent servir dans des applications très diverses : de faible technicité telles que les sacs en plastique ou des pièces mécaniques de haute technicité. Il existe, par ailleurs, un nombre très élevé de thermoplastiques qui se distingue par la densité et l'organisation cristalline des macromolécules les composants. Parmi ceux qui sont couramment utilisés, on peut citer le polypropylène, polyéthylène, chlorure de polyvinyle, polystyrène, polyéthylène-téréphtalate, polycarbonate...

Le recyclage et l'élimination des matières plastiques organiques revêtent une grande importance [8]. En effet, les matériaux plastiques sont omniprésents, utilisés dans les emballages, les sacs, les couvertures de film et le conteneur, ainsi que la construction. Ces matériaux pour leur grande majorité ne sont, cependant, pas bio-dégradables et leur élimination, en particulier dans les grandes villes, est devenue une grande préoccupation environnementale ces deux dernières décennies [9]. Ainsi, les polymères thermoplastiques représentent à eux seuls près de 80% [10] du total des matières plastiques organiques utilisées dans les emballages et sont donc très visibles dans les flux de déchets solides municipaux. A mesure que les matériaux polymériques continuent de remplacer les matériaux traditionnels, les déchets issus de la fabrication et de la consommation sont susceptibles d'augmenter, créant ainsi un risque qui peut menacer l'expansion de l'utilisation des plastiques organiques synthétiques sur le marché. Les travaux de recherche menés ces deux dernières décennies (2000-2020) ont été fortement axés sur la mise en place de procédés de recyclage des déchets plastiques solides en tant que matériaux ou produits chimiques.

Afin de comprendre le comportement des thermoplastiques pendant la mise en œuvre et pour étudier la possibilité de recyclage et ses effets sur les polymères recyclés, il est nécessaire de comprendre la rhéologie de ces polymères.

## **I.2 Comportement rhéologiques des polymères**

La rhéologie est la science traitant de la déformation et du flux de la matière. Ainsi, en fonction des types de matière qu'on traite, différentes branches de la rhéologie peuvent être envisagées : par exemple, rhéologie de polymères, rhéologie des lubrifiants, rhéologie des suspensions, rhéologie d'émulsion...

Les fluides polymères sont souvent classés en deux types : newtoniens et non-newtoniens suivant leur comportement rhéologique.

Le comportement est dit newtonien lors que la viscosité dynamique  $\eta$  représente le coefficient de proportionnalité entre la contrainte de cisaillement  $\tau$  et la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  (Équation I-1) [11]. Un développement détaillé est donné au chapitre 3.

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

*Équation I-1*

Lorsque la viscosité du fluide est indépendante de la vitesse de cisaillement, c'est-à-dire qu'elle ne change pas avec la variation de la vitesse de cisaillement, on dit que le fluide est newtonien (Figure I-1).

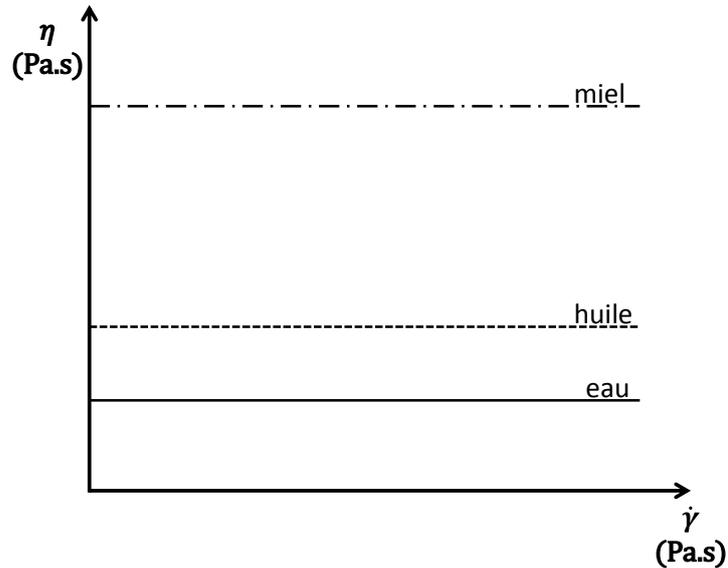


Figure I-1 : la courbe de la viscosité des différents fluides newtoniens

### Fluide non-newtonien

Pour les fluides non-newtoniens, la viscosité dépend de  $\dot{\gamma}$ . En effet, dans des circonstances appropriées, la viscosité de certains matériaux ne dépend pas seulement des conditions d'écoulement (géométrie, vitesse de cisaillement...) mais aussi de l'histoire cinématique du fluide considéré. Ces matériaux peuvent être regroupés en trois catégories [12]:

1. Des systèmes pour lesquels la valeur de  $\dot{\gamma}$  en un point dans le fluide est déterminée uniquement par la valeur de  $\tau$  à ce point. Ces fluides sont connus comme des fluides *purement visqueux, inélastiques* dont le comportement est *indépendant du temps*.
2. De systèmes qui présentent un mélange de comportement fluide visqueux et de comportement élastique de type solide. De tels fluides sont connus comme des *fluides visco-élastiques*.

Dans ce travail, nous nous intéressons aux fluides purement visqueux, en particulier des polymères non-newtoniens ayant un comportement rhéofluidifiant. A faible vitesse de cisaillement, la viscosité apparente s'approche d'un plateau newtonien où la viscosité est indépendante de la vitesse de cisaillement (Figure I-2).

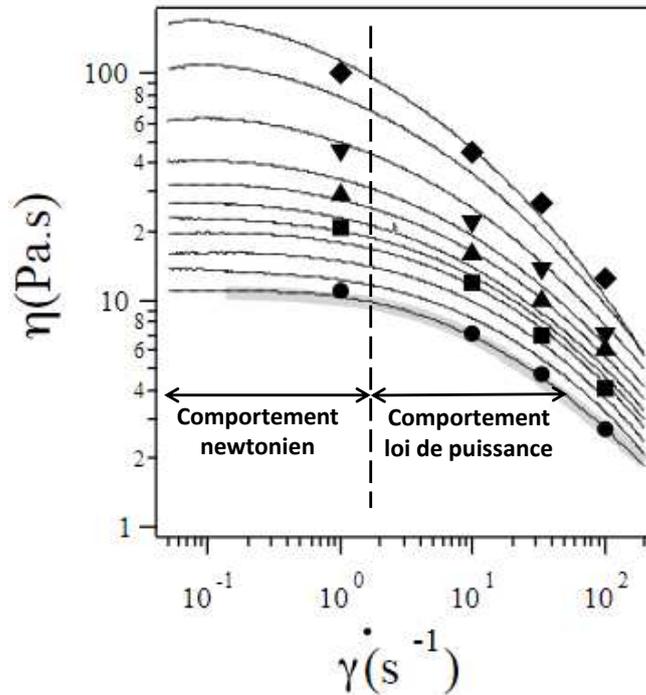


Figure I-2 : courbes des viscosités pour des polymères pseudo-plastiques [13]

### I.2.1.1 Fluides Pseudo-plastiques ou rhéofluidifiant

Ce fluide se caractérise par une viscosité qui diminue progressivement avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement.

Des listes détaillées des modèles de viscosité sont disponibles dans plusieurs ouvrages [14], [15], une sélection représentative d'expressions largement utilisées est rappelée ici.

#### *Loi de puissance ou Ostwald de Waele*

Un fluide de loi de puissance est un type de fluide non-newtonien pour lequel la contrainte,  $\tau$ , est donnée par (Équation I-2):

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad \text{Équation I-2}$$

où  $K$  et  $n$  représentent, respectivement, l'indice de consistance et l'indice de pseudo-plasticité.

Les liquides ayant un comportement pseudo-plastique sont caractérisés par une valeur  $n$  inférieure à 1. La plupart des polymères présentent une valeur de  $n$  comprise entre 0,3 et 0,7 en fonction de la masse moléculaire du polymère [16].

L'Équation I-2 permet une modélisation simple du comportement pseudo-plastique. Cependant, elle ne prédit pas le plateau newtonien quand  $\dot{\gamma}$  est très petit.

**Loi de Cross**

Afin de corriger certaines des faiblesses de la loi de puissance, Cross [17] a présenté la forme empirique suivante qui a été largement reprise dans la littérature, (Équation I-3):

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + \lambda|\dot{\gamma}|^{1-n}} \quad \text{Équation I-3}$$

Le paramètre  $\lambda$  est une constante avec des unités de temps, où  $\frac{1}{\lambda}$  est la vitesse de cisaillement critique à laquelle la viscosité commence à diminuer.

On voit facilement que pour  $n < 1$ , ce modèle prédit un comportement pseudo-plastique. En outre, ce modèle décrit un plateau newtonien quand  $\dot{\gamma}$  tend vers 0.

**Loi de Carreau-Yasuda [18]**

C'est un modèle qui décrit l'écoulement pseudo-plastique avec des viscosités asymptotiques lorsque  $\dot{\gamma}$  tend vers 0 (Équation I-4).

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta - \eta_{\infty}} = [1 + |\lambda\dot{\gamma}|^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad \text{Équation I-4}$$

Le paramètre  $a$  représente la largeur de la zone de transition entre la plage de comportement newtonien et la plage de comportement en loi de puissance.

**I.2.2 Effet de la température sur le comportement rhéologique**

La viscosité d'un polymère fondu dépend de la température [19]. D'une façon générale, la viscosité à cisaillement constant diminue lorsque la température augmente. On constate une différence selon que l'on se trouve dans le domaine newtonien (faible vitesse de cisaillement) ou dans la partie pseudo-plastique. L'effet de la température sur la viscosité est d'autant plus faible que la vitesse de cisaillement est grande, ce qui se traduit par une convergence des courbes à vitesse de cisaillement élevée.

Deux équations sont les plus utilisées pour exprimer le comportement de la viscosité en fonction de la température. La première équation est définie comme l'équivalent d'une équation d'Arrhenius (Équation I-5) :

$$\eta = Ae^{\frac{E^*}{RT}} \quad \text{Équation I-5}$$

où  $A$  est une constante,  $R$  est la constant de gaz parfait,  $T$  est la température absolue et  $E^*$  est l'énergie d'activation.

Fournissant un ajustement raisonnable pour une grande variété de données, ce modèle a été largement utilisé à des températures élevées pour exprimer le comportement viscosité-température des polymères fondus.

La deuxième équation est l'équation de WLF qui peut s'exprimer comme suit (Équation I-6):

$$\log \frac{\eta}{\eta_r} = \frac{C_1(T - T_r)}{C_2 + T - T_r} \quad \text{Équation I-6}$$

$C_1$  et  $C_2$  sont des constantes et l'indice  $r$  se réfère aux propriétés de référence.

L'équation de WLF est généralement applicable dans la gamme supérieure à  $T_g$  à environ  $T_g + 100^\circ\text{C}$ . A des températures plus élevées le modèle d'Arrhenius prédit un  $E^*$  petit et similaire pour tous les polymères.

### I.3 Comportement thermique des polymères

Pendant l'écoulement du polymère, une partie importante de l'énergie est fournie par travail mécanique (par une mise en rotation de la vis ou pression sur le piston). Une partie de cette énergie est convertie en énergie interne. Cette énergie interne, appelée dissipation visqueuse, cause une élévation de température au sein de la matière. Donc, la dissipation visqueuse est une résultante des contraintes  $\tau$  et des gradients de vitesse exercés dans le fluide [20].

L'élévation de température au sein de la matière par la dissipation visqueuse est concentrée près de la paroi où les vitesses de cisaillement sont les plus importantes.

Le profil thermique due à l'énergie dissipée dans l'écoulement évolue de la manière présentée dans la Figure I-3.

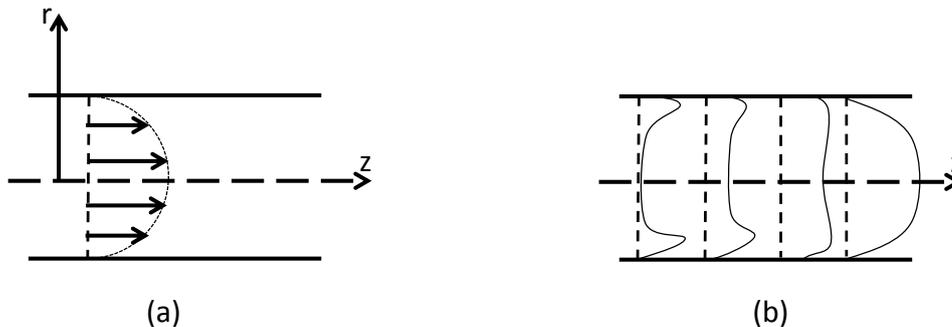


Figure I-3 : (a) Profil de vitesse et (b) profil de température, dans un écoulement de Poiseuille laminaire

Au début de l'écoulement, l'échauffement du polymère fondu est encore faible, ce qui nous permet de négliger les flux de pertes à la paroi par conduction. La puissance dissipée se retrouve intégralement dans l'échauffement du polymère. Dans ce cas, le régime est dit adiabatique.

Plus loin dans l'écoulement, l'échauffement devient tel que la conduction n'est plus négligeable; l'énergie dissipée est à l'origine d'un gradient de température entre la paroi et le fluide en écoulement. On parle d'un régime transitoire.

Enfin, très loin en aval dans l'écoulement (quand cela existe), le flux de chaleur éliminé par conduction s'équilibre avec la dissipation visqueuse dans le volume des fluides. Le régime atteint est dit d'équilibre où on ne distingue plus les pics de dissipation visqueuse et le profil de température n'évolue plus avec  $z$ .

Afin de déterminer le régime d'écoulement dans lequel nous sommes, nous pouvons utiliser le nombre de Cameron [21] (Équation I-7) qui représente le rapport entre la conduction radiale et la convection dans la direction de l'écoulement.

$$Ca = \frac{aL}{\bar{V}R^2}$$

Équation I-7

où  $a$  est la diffusivité thermique,  $\bar{V}$  est la vitesse moyenne de l'écoulement,  $L$  est la longueur de la conduite et  $R$  est le rayon de la conduite.

Pour une valeur de  $Ca < 10^{-2}$ , la conduction vers les parois peut être considérée négligeable devant la convection et donc le régime est considéré adiabatique. Une valeur de  $Ca > 1$  indiquera que l'évolution de la température dans le sens d'écoulement est faible devant la conduction, donc on parle d'un régime d'équilibre. Entre ces deux valeurs, le régime est considéré transitoire.

## I.4 Les différents procédés d'injection

La mise en œuvre des polymères consiste à transformer les polymères sous forme de poudre ou granulés en produits finis ou semi-finis. Il existe plusieurs procédés de mise en œuvre des polymères. Dans cette partie, on va décrire deux procédés de mise en œuvre, en particulier l'extrusion et la mise en œuvre par la presse à injecter qui sont utilisés dans ce travail.

### I.4.1 L'extrusion

Dans le procédé d'extrusion des matières plastiques, la vis est alimentée à partir d'une trémie montée sur le cylindre d'une extrudeuse (Figure I-4-a). Quand le matériau entre dans la gorge d'alimentation près de l'arrière du cylindre, il entre en contact avec la vis. La vis rotative force le thermoplastique vers l'avant du fourreau qui est chauffé à la température de fusion souhaitée en fonction du polymère.

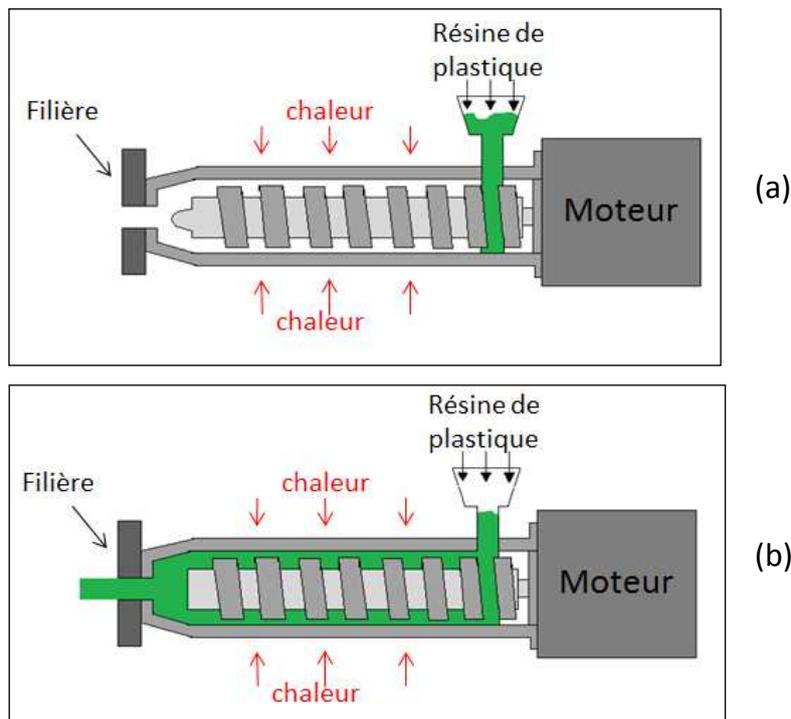


Figure I-4 : Le procédé d'extrusion (a) : remplissage du trémie par les matières plastique, (b) : la matière pendant la mise en œuvre

A l'avant du fourreau, le polymère sort de la vis et entre dans la filière (Figure I-4-b). La filière est l'outil qui donne au produit final son profil ou sa forme et doit être conçue de manière à ce que le plastique fondu s'écoule de manière uniforme d'un profil cylindrique en sortie de vis à la forme du profil.

Les techniques d'extrusion sont employées par les sociétés de recyclage de déchets pour recycler le plastique agricole ou industriel.

#### **I.4.2 La presse à injecter**

Le moulage par injection est un procédé de fabrication pour produire des pièces en injectant le polymère dans un moule (Figure I-5-a). Il consiste en une injection à haute pression de la matière première dans un moule qui forme le polymère dans la géométrie souhaitée.

Le procédé commence par une phase de plastification (Figure I-5-b). Dans cette phase, la matière première (typiquement les granulés) est alimentée par une trémie dans un fourreau chauffé avec une vis à mouvement alternatif. Des températures croissantes sont appliquées le long du fourreau vers la buse pour que le polymère se plastifie progressivement. A la fin de cette phase, le volume requis de polymère fondu (dépendant de la taille de pièce à injecter) est recueilli à la tête du fourreau. La vitesse de rotation de la vis et le volume des matières injectés sont des paramètres à régler sur la presse.

Lorsque suffisamment de matériau a été plastifié, le matériau est forcé de s'écouler à haute pression dans le moule par translation de la vis qui se comporte comme un piston. Cette phase s'appelle la phase de remplissage (Figure I-5-c).

Quand la cavité de moule est remplie, la vis passe d'un contrôle en vitesse constante à un contrôle à pression constante. Une fois que la vis atteint la position de transfert, une pression de maintien est appliquée (Figure I-5-d), ce qui complète le remplissage du moule et compense le retrait volumique de matière.

Après le temps de maintien et refroidissement imposés, la partie mobile du moule recule et la pièce est éjectée pour finir de se refroidir jusqu'à la température ambiante (Figure I-5-e).

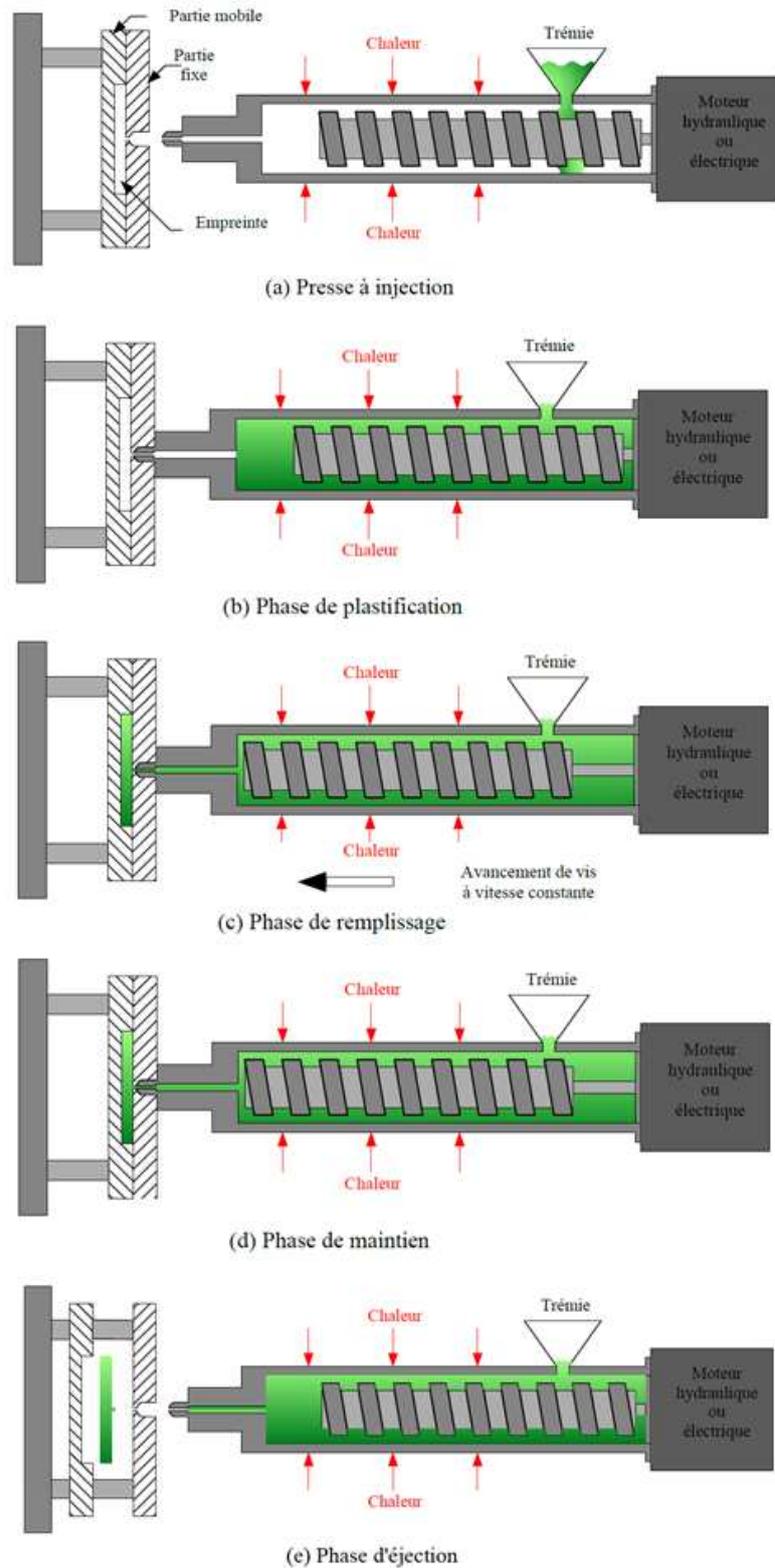


Figure I-5 : le procédé de mise en œuvre par une presse à injection ; (a) : la presse à injection, (b) : la phase de plastification, (c) : la phase de remplissage, (d) : la phase de maintien, (e) : la phase d'éjection

## I.5 Recyclage des matières plastiques

La production mondiale de plastique augmente chaque année. La production est de l'ordre de 300 millions tonnes par an (Figure I-6). Cette augmentation de la consommation de plastique entraîne une augmentation des rejets plastiques en tant que déchets.

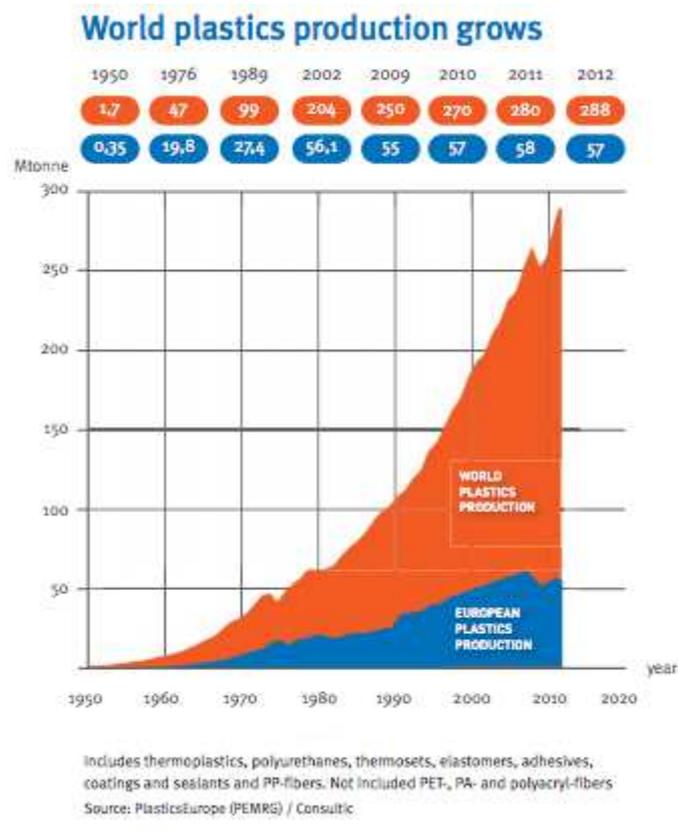


Figure I-6 : évolution de la production mondiale de plastiques dans le monde entre 1950 et 2012 [22]

Les déchets peuvent être divisés en déchets industriels et déchets post-consommation [23]. Les déchets industriels sont générés pendant la production et le recyclage lors de la mise en œuvre industrielle. En ce qui concerne les déchets post-consommation, ils consistent en des produits présents dans les déchets solides municipaux.

Un recyclage efficace devrait donner de nouvelles opportunités pour la réinsertion des matériaux jetés dans le cycle économique, augmenter la valeur ajoutée des produits en matériaux recyclés, créer une solution durable au problème des déchets des polymères et diminuer la dépendance sur des matières premières et de l'énergie. Les méthodes de recyclage principales sont le recyclage mécanique, le recyclage chimique et la combustion.

## **I.5.1 Méthodes de recyclage**

### ***Recyclage mécanique primaire***

Le recyclage mécanique primaire est la réutilisation directe du polymère rejeté non-contaminé dans un nouveau produit sans perte de propriétés. Dans la plupart des cas, le recyclage mécanique primaire est effectué par le fabricant lui-même pour les déchets post-industriels [24].

Les déchets post-consommation peuvent également être soumis à un recyclage primaire; cependant, dans ce cas, un certain nombre de complications supplémentaires peuvent apparaître comme la nécessité d'une collecte sélective et un tri manuel brut. De tels problèmes peuvent augmenter considérablement les coûts des produits recyclés.

Les méthodes les plus connues de ce type de traitement des recyclages mécanique sont le moulage par injection, l'extrusion, le rotomoulage et le pressage à chaud. Par conséquent, les polymères thermoplastiques seuls tels que PP, PE, PET... peuvent a priori être recyclés mécaniquement.

### ***Recyclage mécanique secondaire***

Le contenu exact des déchets industriels et post-consommation ne sont souvent pas connus et ils sont ainsi traités par recyclage mécanique secondaire ; ce qui implique une séparation/purification contrairement au recyclage primaire.

Le polymère n'est pas modifié pendant le recyclage secondaire, mais ses propriétés mécaniques peuvent chuter après recyclage en raison de la contamination du polymère principal (matrice) par d'autres polymères.

### ***Recyclage tertiaire***

Le recyclage chimique ou tertiaire est un type de recyclage des polymères où les chaînes des polymères sont converties par des procédés chimiques en molécules plus petites.

Certains impacts environnementaux tels que l'émission de dioxines [25] et la consommation intensive d'énergie [26] expliquent pourquoi le recyclage tertiaire est principalement limité à des projets pilotes à petite échelle ou à des projets industriels à grande échelle dans des conditions très strictes.

### ***Dégradation biologique***

Certains polymères peuvent être dégradés en présence d'air et d'eau [27] en molécules plus petites par des bactéries, des champignons et d'autres microorganismes [28] qui biosynthétisent des enzymes appropriées. Cette forme de dégradation est considérée par certains chercheurs [29], [30] comme une forme de recyclage car elle préserve la valeur intrinsèque des déchets et les renvoie dans leur cycle biologique.

Malgré le fait que cette méthode semble être facile, elle reste malheureusement très lente, ce qui rend son utilisation à une échelle industrielle rédhibitoire.

### ***Incinération ou recyclage quaternaire***

L'incinération comme moyen de récupérer l'énergie est également considérée comme une forme de recyclage.

L'incinération reste une méthode très populaire pour la réduction du volume des déchets et pour la récupération de l'énergie. Cette méthode est spécialement utilisée pour le

traitement de déchets mélangés et fortement contaminés, qui ne peuvent pas être recyclés facilement.

Le recyclage quaternaire réduit le volume des déchets à environ 1% [31] du volume initial et décompose les déchets contaminants. Il est donc idéal pour le recyclage des applications médicales et des emballages de produits dangereux.

Différentes configurations et méthodes sont utilisées pour effectuer l'incinération. Les déchets plastiques sont utilisés comme combustible énergétique pour les procédés à haute température; le pouvoir calorifique des polymères synthétiques est généralement supérieur à celui du charbon [32].

## I.5.2 Recyclage de Polypropylène

Le polypropylène est un polymère thermoplastique qui fait partie de la famille des « polyoléfines ». Il est largement utilisé dans de nombreuses applications (Figure I-7), y compris les composants automobiles, l'emballage et l'étiquetage, haut-parleurs, textiles...



Figure I-7 : les différentes utilisations de polypropylène (a) : des tapis (b) : des couvercles (c) : des Sacs

Malgré le fait que PP soit le plus souvent contaminé par des autres polymères, la plupart des études réalisées sur le recyclage portent sur le recyclage primaire des PP[33] [34] [35]. Ces auteurs ont étudié les propriétés rhéologiques et mécaniques du polypropylène recyclé en lui faisant subir de multiples extrusions ou injections.

Incarnato et al. [36] ont analysé dans leur étude, l'effet de nombreux cycles de recyclage sur les propriétés rhéologiques du PP. Ces auteurs ont également étudié la réponse rhéologique des mélanges préparés à partir de PP recyclés plusieurs fois avec divers pourcentages de PP vierge. Les résultats ont été analysés en fonction de la composition du mélange et du nombre de retraitement de la fraction recyclée. Le PP a été retraité par une extrudeuse où après chaque cycle d'extrusion, le matériau a été granulé avec un broyeur à lames. Ensuite, une partie du polymère granulé a été utilisée pour des tests rhéologiques

tandis que le reste a été ré-extrudé. Cette séquence a été répétée sept fois. Les viscosités de la matière vierge et de la matière recyclée obtenue après différents cycles sont montrées par la Figure I-8. On constate que la viscosité complexe du PP recyclé diminue avec l'augmentation des cycles de recyclage.

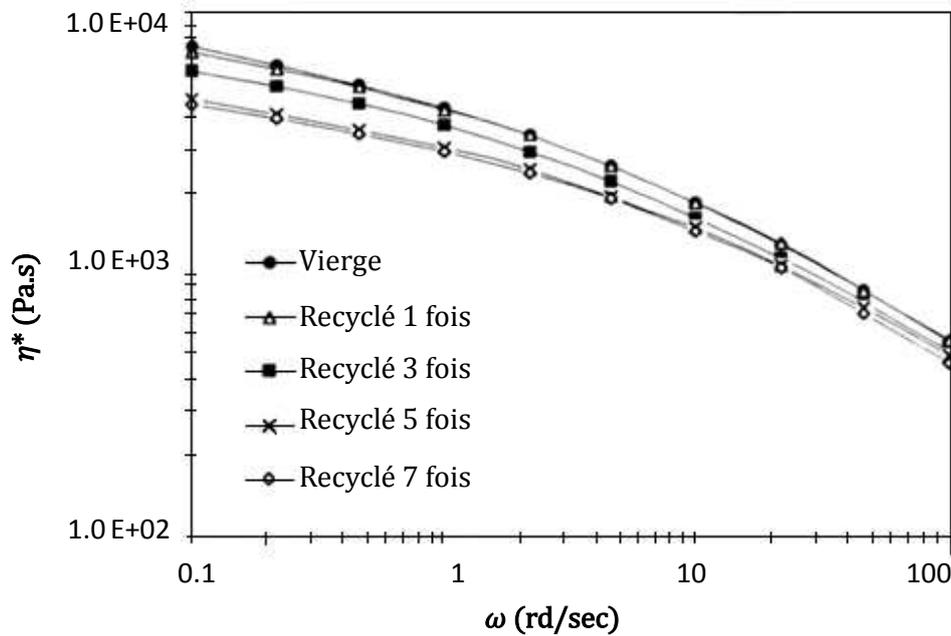


Figure I-8 : les courbes de viscosité du PP vierge et PP recyclé à  $T = 240^{\circ}\text{C}$ .

L'effet de diminution de la viscosité a été expliqué par le fait que la masse molaire  $M_w$  du PP recyclé diminue après chaque cycle, réduisant ainsi la viscosité mesurée qui dépend de la masse molaire et de la distribution de la masse molaire du matériau.

Aurrekoetxea et al. [33] ont également étudié l'effet du recyclage sur les propriétés rhéologiques et mécaniques du PP. Ils ont moulé du PP jusqu'à 10 fois à l'aide d'une presse à injection. Les résultats ont montré une augmentation de l'indice de fluidité (MFI) [37] en raison de la scission des chaînes macromoléculaires. La réduction de la masse molaire qui a également été observée avec le recyclage a permis la formation de lamelles plus épaisses et un degré de cristallinité plus élevé.

### I.5.3 Recyclage de Polyéthylène

Le polyéthylène (PE) existe sous différentes formes, mais la plus commune est le polyéthylène basse densité (LDPE) et le polyéthylène haute densité (HDPE).

D'une certaine manière, le LDPE et HDPE sont assez similaires. Heureusement pour l'environnement, les deux matériaux sont également recyclables à 100%. Malgré leurs différences, les deux polymères ont des densités voisines.

Cependant, la structure moléculaire non ramifiée du HDPE lui confère une résistance à la traction et une rigidité nettement plus élevée que celle du LDPE. Le HDPE offre également une résistance supérieure à la chaleur et aux produits chimiques. En outre, il tend à être plus opaque que le LDPE (du fait de sa cristallinité).

Voici quelques exemples d'utilisation du PE (Figure I-9) : sacs plastiques, flacons, réservoirs de carburant pour automobiles...

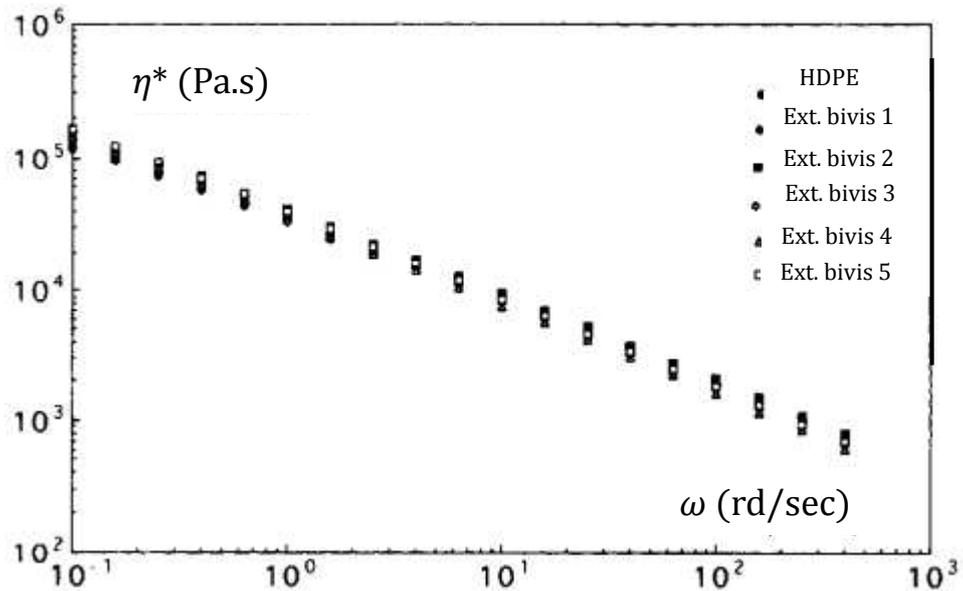


Figure I-9 : Exemple de produits fabriqués à l'aide du PE

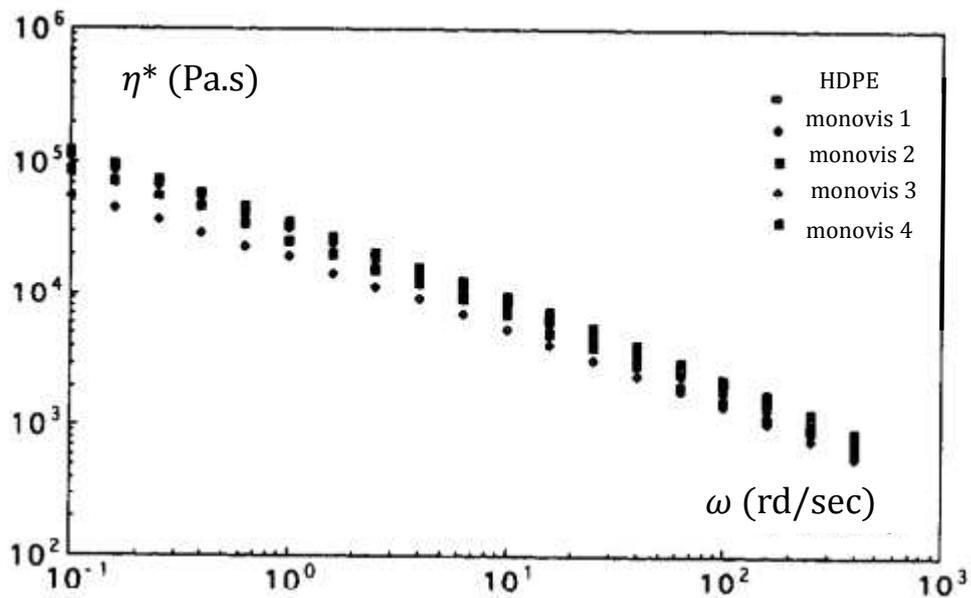
De nombreuses études ont été menées sur le recyclage des PE. Comme nous l'avons mentionné précédemment dans la partie concernant le recyclage des PP, la plupart de ces études portent sur le PE pur recyclé.

Loultcheva et al. [38] ont étudié le recyclage du HDPE, à partir de grands conteneurs, dans deux machines différentes afin d'étudier la modification des propriétés mécaniques et rhéologiques en fonction du nombre d'étapes de recyclage et de l'appareil. Le recyclage a été effectué dans une extrudeuse bivi et dans une extrudeuse à une seule vis.

Les courbes de viscosité sont présentées sur la Figure I-10. À partir de la Figure I-10-a, on peut voir que les courbes de viscosité du polymère recyclé avec une extrudeuse bivi sont très proches les unes des autres, tandis que les échantillons retraités dans une extrudeuse monovis (Figure I-10-b) montrent une réduction de la viscosité sur toute la gamme de la vitesse de cisaillement quand le nombre de cycles de recyclage augmente.



(a)



(b)

Figure I-10 : les courbes de viscosité de HDPE vierge et recyclé (a) : extrudeuse bavis ; (b) : extrudeuse à monovis

Les auteurs de cette étude ont conclu que les propriétés rhéologiques et mécaniques de HDPE recyclé dépendent fortement de conditions de mise en œuvre.

#### **I.5.4 Recyclage des mélanges de polypropylène et polyéthylène**

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les polyoléfinés sont les principaux composants des déchets plastiques ménagers (environ 60 à 70% en masse). La séparation des déchets plastiques en un seul type de polymère individuel par différentes méthodes est coûteuse et le tri complet est probablement impossible. Par conséquent, dans le domaine du recyclage de matières plastiques, nous constatons que les polymères recyclés contiennent un minimum d'impuretés.

Le LDPE représente un pourcentage important de masse des polyoléfinés trouvées dans les flux de déchets.

La combinaison du PP et du PE se retrouve fréquemment dans les déchets des polymères; ils sont souvent utilisés ensemble dans la fabrication de produits et ne peuvent pas être facilement séparés l'un de l'autre.

Malgré le fait que PP et PE aient beaucoup de propriétés similaires, les deux polymères sont immiscibles. Le comportement rhéologique de mélanges de PP/PE a été étudié de manière approfondie par Utracki et al. [39].

Le comportement rhéologique de mélange des polymères multiphasiques est généralement très complexe. En particulier, la rhéologie des mélanges immiscibles est fortement affectée par les propriétés des composants respectifs, la tension interfaciale et les caractéristiques morphologiques telles que la taille, la forme et la répartition des phases [40].

Ainsi, afin de pouvoir prédire le comportement rhéologique des mélanges de différents polymères, nous avons dû étudier leur comportement morphologique.

#### **I.6 Développement de la morphologie de mélange immiscible des polymères**

Un mélange de polymères est un mélange d'au moins deux polymères qui ont été fondus ensemble. De tels mélanges peuvent être miscibles ou immiscibles selon la valeur de l'énergie de Gibbs du mélange [41]. Comme cela a été montré, la plupart des polymères forment des mélanges immiscibles et leur mélange à l'état fondu conduit à la formation de systèmes dans lesquels la phase mineure est dispersée dans la phase majoritaire qui joue le rôle de matrice.

Des études assez approfondies sur l'écoulement multiphasique ont été rapportées dans la littérature, portant sur des mélanges de liquides newtoniens, des suspensions de particules solides dans un liquide newtonien et le mouvement des bulles de gaz dans un liquide newtonien. Cependant, une étude relativement moins fondamentale a été rapportée dans la littérature sur des mélanges de deux ou plusieurs liquides non-newtoniens ou des suspensions dans un liquide non-newtonien. Des systèmes multiphasiques contenant au moins un liquide non-newtonien apparaissent dans de nombreuses opérations de traitement de polymères, comme dans le traitement de matières plastiques renforcées, dans le traitement de mousse structurale et dans le traitement de mélanges et copolymères.

La morphologie du mélange peut être influencée par la manière dont les deux composants évoluent pendant la mise en œuvre, par les propriétés rhéologiques des polymères, par la méthode de préparation des mélanges et par ses propriétés mécaniques (Figure I-11).

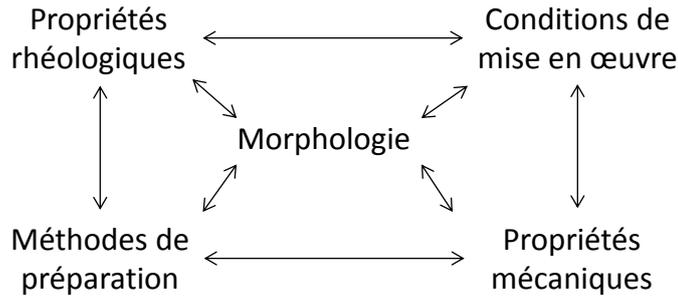


Figure I-11 : influence de divers paramètres sur la morphologie du mélange

Dans les paragraphes suivants, nous allons parler de l'importance des morphologies des mélanges multiphasiques de polymères. En particulier, nous discuterons d'un écoulement multiphasique dispersé et d'un écoulement multiphasique stratifié, afin de mieux comprendre leurs comportements rhéologiques.

### I.6.1 Ecoulement multiphasique stratifié

Un écoulement multiphasique est connu pour être stratifié lorsque les deux polymères mélangés forment des phases continues séparées l'une de l'autre par des frontières continues [42]. L'écoulement stratifié peut être séquentiel ou simultané « côte à côte ».

Plusieurs auteurs ont étudié l'extrusion simultanée « côte à côte », ou coextrusion, de deux polymères [43], [44], [45]. Dans ces études, il a été démontré expérimentalement que le polymère le moins visqueux tend toujours à se déplacer vers la région à forte vitesse de cisaillement, ce qui permet de favoriser l'écoulement de polymère le plus visqueux. Si l'écoulement est suffisamment long, ce phénomène entraîne une configuration de type cœur-peau avec le composant moins visqueux « encapsulant » le composant plus visqueux, comme illustré dans la Figure I-12.

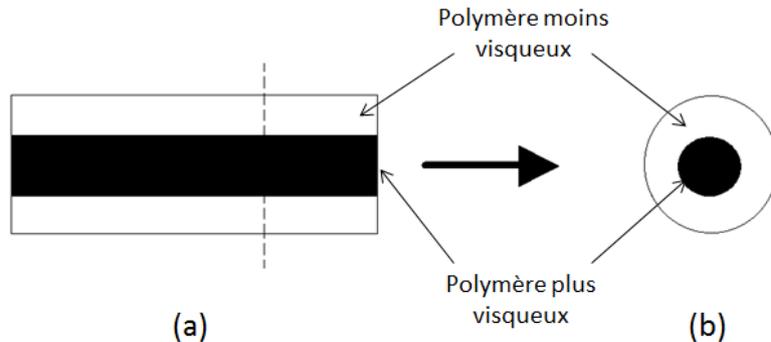


Figure I-12 : un schéma représentatif d'un écoulement cœur-peau dans un tube cylindrique (a) section longitudinale, (b) section radiale

Cette configuration est souvent attribuée au concept de la minimisation de l'énergie du système.

Everage [46] a étudié l'effet du rapport de viscosité et la longueur d'écoulement sur l'encapsulation. Il a montré que lorsque le rapport de viscosité augmente, il y a une augmentation de l'encapsulation. Il a également montré que ce phénomène est très lent, donc une filière très longue est nécessaire pour que l'encapsulation complète ait lieu.

## I.6.2 Ecoulement multiphasique dispersé

L'écoulement multiphasique dispersé est un mélange de deux phases distinctes ou plus dans la phase fondue, donnant lieu à une phase dispersée où une phase discrète est suspendue dans l'autre composant, qui forme la phase continue (Figure I-13).

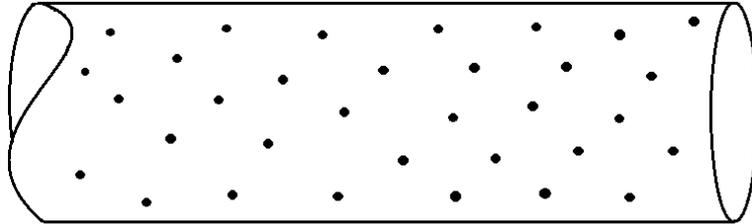


Figure I-13 : un composant dispersé comme particules dans un autre composant qui forme la phase continue

La morphologie est alors principalement déterminée par la déformation des gouttelettes, leur rupture et leur coalescence. Plusieurs auteurs [47], [48] ont étudié l'effet du rapport de viscosité ( $\lambda_r = \frac{\eta_d}{\eta_m}$ ) sur la déformation et le rupture des gouttelettes. Ils ont montré qu'il y a une limite supérieure et une limite inférieure de  $\lambda_r$  au-delà de laquelle aucune rupture de gouttelette ne se produit. Pour des valeurs de  $\lambda_r$  très grandes, la contrainte exercée par la phase matrice ne peut pas surmonter la force interfaciale. Cependant, pour des valeurs de  $\lambda_r$  très faibles, la gouttelette est déformée mais ne se rompt pas.

Lorsque la concentration des gouttelettes augmente, la coalescence ne peut plus être négligée et doit être prise en compte en raison de son effet sur la morphologie finale. Fortenley et al. [49] ont constaté que la quantité de coalescence dans un mélange diminue de manière significative si la viscosité de la matrice est supérieure à une valeur critique et la fraction volumique de la phase dispersée est inférieure à une valeur critique.

Le comportement rhéologique des systèmes de polymères hétérogènes est influencé par de nombreux facteurs tels que la taille des gouttelettes, la forme des particules, la fraction volumique et l'état de dispersion.

Dans des mélanges de polymères incompatibles, un composant forme la phase discrète (sous forme de gouttelettes) dispersée dans l'autre composant formant la phase continue. La question est de savoir lequel des deux fluides constitue la phase dispersée dépendamment, entre autres, de la fraction volumique de chaque composant, du rapport de viscosité et de la tension interfaciale entre les deux fluides.

L'état de dispersion (morphologie) d'un mélange de polymères bi-phasique est influencé par les conditions de mise en œuvre (température de mise en œuvre, perte de charge...) qui, à leur tour, influencent les propriétés rhéologiques. Il devient donc essentiel de relier les propriétés rhéologiques des mélanges de polymères à leur état de dispersion dans l'écoulement.

Willis et al. [50] ont montré que pendant le mélangeage de polymères immiscibles, la phase dispersée sous forme de gouttelette subit des phénomènes de rupture ou de coalescence. Ils ont montré quantitativement que la taille des particules augmente avec la concentration de la phase minoritaire. Cet effet est dû à la grande probabilité des interactions entre les particules.

### I.6.3 Phénomène de démixtion

La « démixtion » ou la « migration induite par cisaillement » est la migration des composants de mélange sous écoulement pour augmenter l'hétérogénéité.

Pendant l'écoulement dans un tube, la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement ne sont pas homogènes ; elles varient en fonction du rayon du tube. La région à haute vitesse de cisaillement se trouve près de la paroi du tube tandis que la région à faible vitesse de cisaillement est située au centre du tube (Figure I-14).

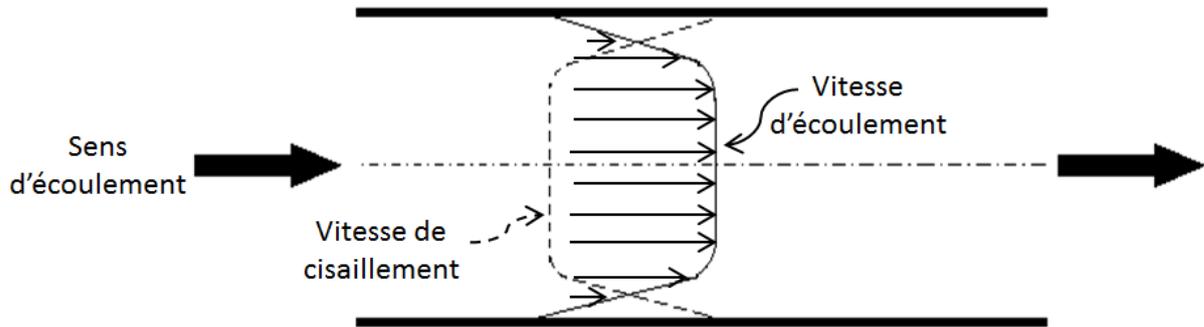


Figure I-14 : un écoulement de poiseuille dans un tube cylindrique pour un fluide dont le comportement est décrit par une loi de puissance de  $n=0,3$

Il n'existe que quelques publications dans la littérature concernant la migration induite par le cisaillement pendant l'écoulement dispersé d'un mélange bi-phasique immiscible dans un écoulement capillaire.

White et al. [51] ont étudié les écoulements bi-phasiques dispersés des mélanges de HDPE/PS dans un capillaire de diamètre 1,37 mm et un rapport L/D (Longueur/Diamètre) = 50. Ils ont montré qu'il y avait une plus grande quantité du polymère moins visqueux dans la région de surface que dans le cœur en utilisant l'analyse de la chromatographie par Perméation de Gel.

D'après la littérature citée ci-dessus, l'explication la plus courante pour la migration du polymère moins visqueux dans un mélange vers la région à haute vitesse de cisaillement est que le système tend à minimiser son énergie. Cependant, ce phénomène est très lent et nécessite un écoulement très long ce qu'on ne trouve quasiment pas dans nos conditions de mise en œuvre. Ainsi, l'effet de migration sera négligé dans notre travail.

### I.6.4 Rhéologie et morphologie de l'écoulement de mélanges de polymères immiscibles

La rhéologie des mélanges de polymères immiscibles a été largement étudiée [52], [53]. Afin de prédire les propriétés rhéologiques du mélange à partir des propriétés rhéologiques connues des composants, différentes lois de mélange ont été proposées [54], [55]. Il a été démontré que la plupart des courbes d'écoulement des mélanges se situent généralement entre celles des homopolymères purs. Cependant, il a été également observé que la viscosité des mélanges est souvent inférieure ou supérieure à celles des deux composants purs.

Askar [56] a étudié dans sa thèse la migration et le développement morphologique de mélange de polymères immiscibles dans un long tube pour trois mélanges différents (HDPE/PP, PP/PA-6 et HDPE/PA-6). Il a montré que pour un rapport de viscosité proche de l'unité, il n'y a aucune différence significative dans la composition de la région du

cœur et de la région de surface à toutes vitesses de cisaillement. Cependant, il a constaté une différence de composition entre les deux régions à des vitesses de cisaillement élevées lorsque le rapport de viscosité est loin de l'unité. De plus, cet auteur a présenté dans ses résultats la morphologie du mélange PA-6/PP avec une composition 30/70 et un rapport de viscosité  $\lambda_v = \frac{\eta_{PA6}}{\eta_{PP}} \simeq 6$  (Figure I-15). Les résultats montrent que pour de tels rapports de viscosité, il y a que la morphologie de dispersion qui se développe dans les deux régions (la paroi et le cœur).

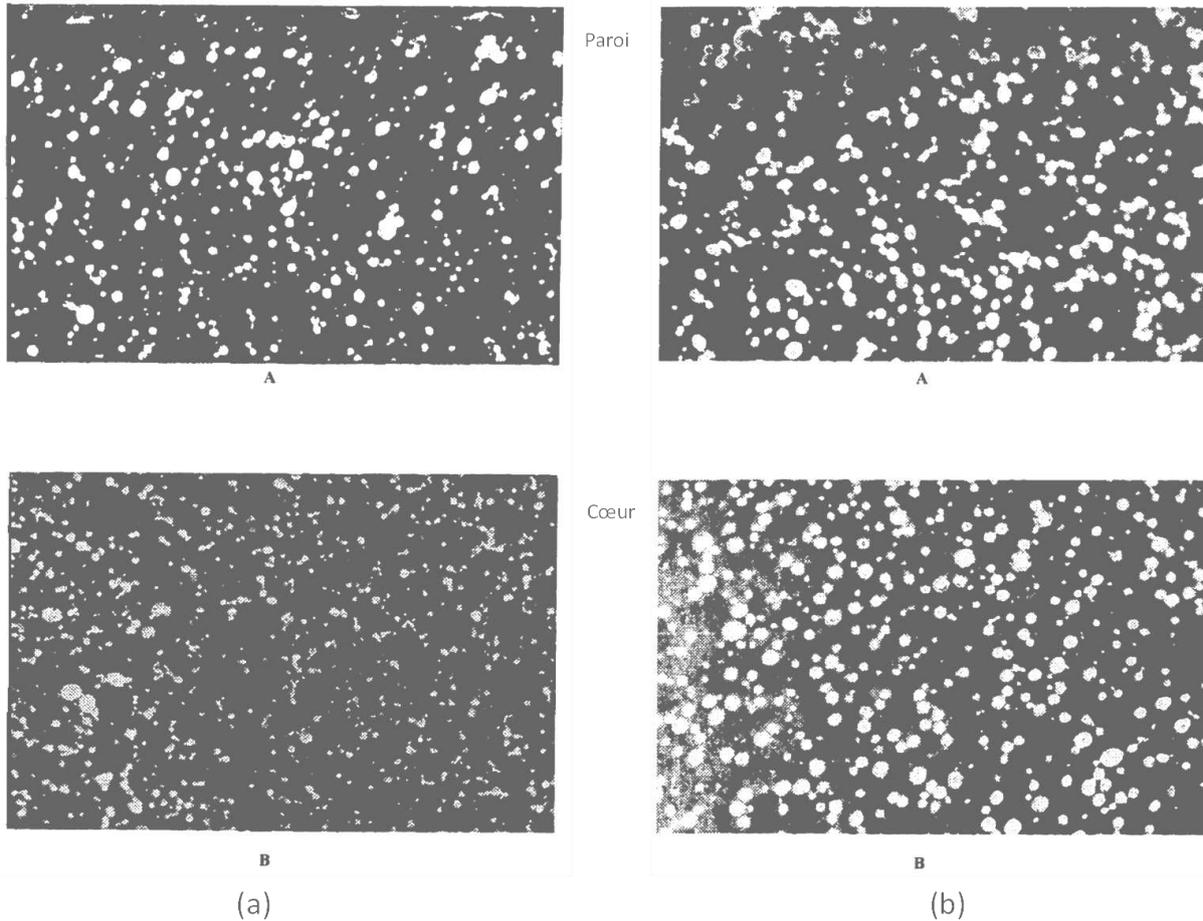


Figure I-15 : le développement morphologique du PA-6/PP 30/70 sur toute la longueur du tube parallèle à la direction d'écoulement A : paroi, B : cœur (a) :  $L/D = 56$  et (b) :  $L/D = 106$  [56]

S'agissant toujours de la même étude, une autre expérience a été effectuée pour analyser la morphologie du mélange PA-6/HDPE. Le rapport de viscosité de la phase dispersée PA-6 à la phase matrice HDPE est 0,64. Les résultats (Figure I-16) montrent que l'écoulement dans le tube tend à changer la morphologie de la phase dispersée, en particulier dans la région de la paroi. La taille des couches de PA-6, en particulier à un rapport L/D plus élevé, a confirmé que le cisaillement induit avait eu lieu pendant l'écoulement dans le tube.

Le même comportement a été observé par Van Oene [57] avec un mélange de 10% de polyéthylène et 90% d'Ionomère, où la phase d'Ionomère est la phase de viscosité plus élevée. La phase dispersée forme une morphologie lamellaire indépendante de la valeur de la vitesse de cisaillement ou de la contrainte de cisaillement.

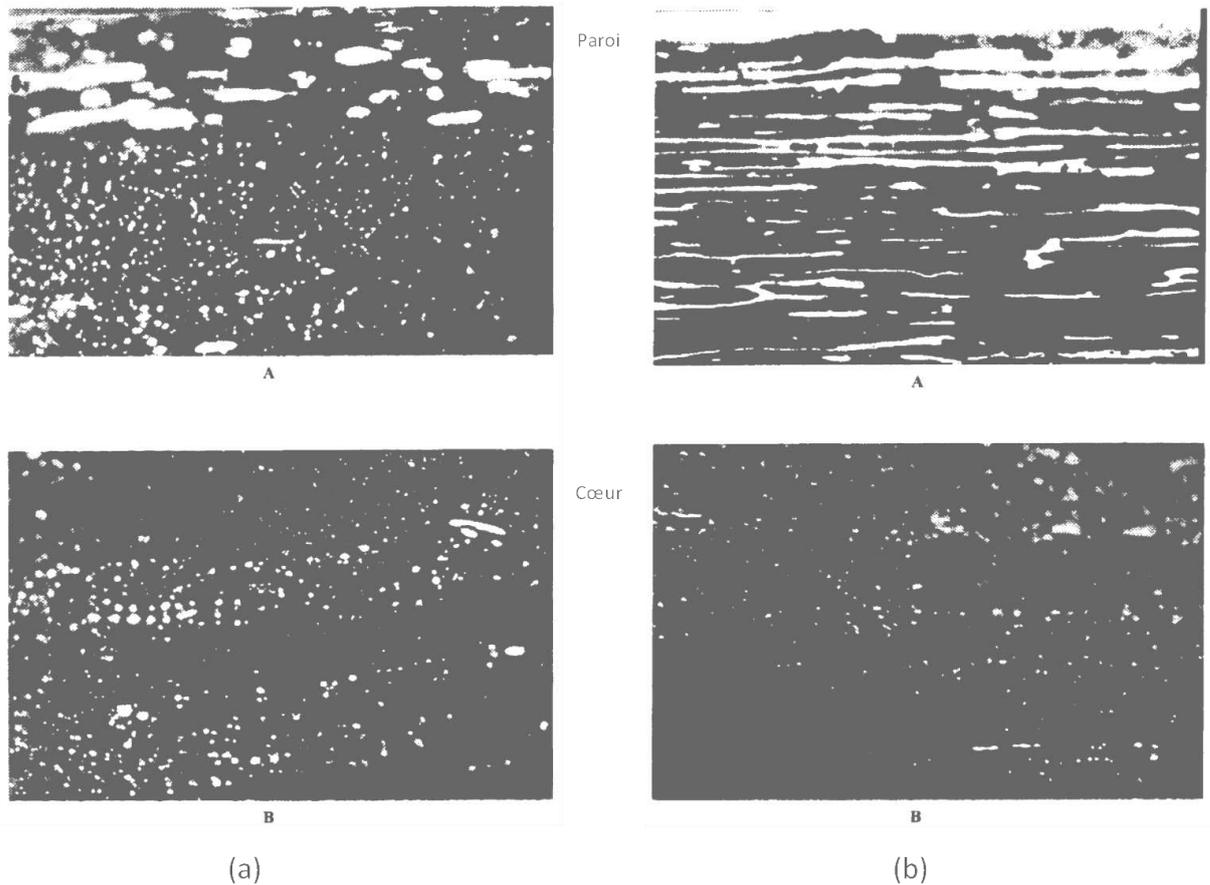


Figure I-16 : le développement morphologique du PA-6/HDPE 30/70 sur toute la longueur du tube parallèle à la direction d'écoulement A : paroi, B : cœur (a) :  $L/D = 31$  et (b) :  $L/D = 144$  [56]

L'effet des rapports de viscosité et des concentrations massiques sur le développement morphologique ont été étudiés dans des travaux précédents [58] [57] [59] [60]. Ils ont montré que, pour un rapport de viscosité élevé, on obtient une structure de type « phase dispersée ». Tandis que, dans le cas d'un rapport de viscosité faible, il se produit simultanément une déformation induite par cisaillement et une coalescence induite par cisaillement. C'est ainsi qu'on obtient une structure multi-couche dans la région de la paroi.

En outre, quand la concentration de la phase dispersée augmente, la taille des particules augmente, ce qui augmente la déformation des particules et aide à la formation d'une structure multi-couche.

### I.6.4.1 Lois de mélange

Van Oene [57] a rapporté la dépendance à la concentration de la viscosité du mélange polystyrène/polyéthylène à  $T=170^{\circ}\text{C}$  pour diverses contraintes de cisaillement (Figure I-17). Il a montré que les mélanges contenant 10 et 30% de PE sont stratifiés alors que les mélanges avec 10 et 30% de PS sont des dispersions de gouttelettes de PS dans du PE.

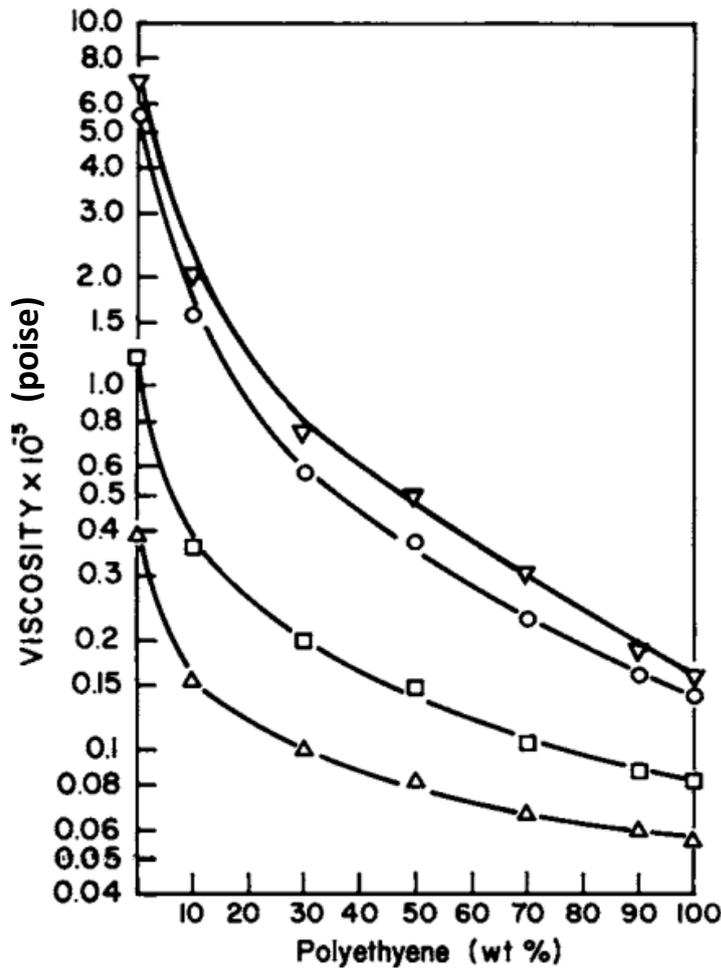


Figure I-17 : la dépendance de la viscosité sur la composition des mélanges de PS/PE aux différentes contraintes de cisaillement ( $T = 170^{\circ}\text{C}$ ) : contrainte ( $\text{dyn}/\text{cm}^2$ ) (▽)  $0.5 \times 10^5$ ; (O)  $1 \times 10^5$ ; (□)  $5 \times 10^5$ ; (Δ)  $10 \times 10^5$  [57]

Afin de prédire la viscosité des mélanges, il a comparé différentes lois de mélange avec les résultats expérimentaux qu'il a obtenus.

La première loi de mélange étudiée est celle développée par Hashin [61], qui a utilisé le concept de principes variationnels pour la prédiction de la limite supérieure (Équation I-8) et de la limite inférieure (Équation I-9).

$$\text{borne supérieure : } \eta^{hom} = \eta_2 + \frac{\phi_1}{\frac{1}{\eta_1 - \eta_2} + \frac{2\phi_2}{5\eta_2}}$$

Équation I-8

$$\text{borne inférieure : } \eta^{hom} = \eta_1 + \frac{\phi_2}{\frac{1}{\eta_2 - \eta_1} + \frac{2\phi_1}{5\eta_1}}$$

Équation I-9

Pour les fluides non-newtoniens, le coefficient 2/5 dans les dénominateurs doit être remplacé par 1/2.

Une autre loi de mélange comparable, connue comme la sommation inverse ou loi de Lees, est également définie comme dans l'Équation I-10.

$$\frac{1}{\eta^{hom}} = \frac{\phi}{\eta_1} + \frac{1 - \phi}{\eta_2} \quad \text{Équation I-10}$$

La Figure I-18 montre une comparaison détaillée obtenue à deux contraintes de cisaillements différentes entre les différentes prédictions théoriques et les résultats expérimentaux.

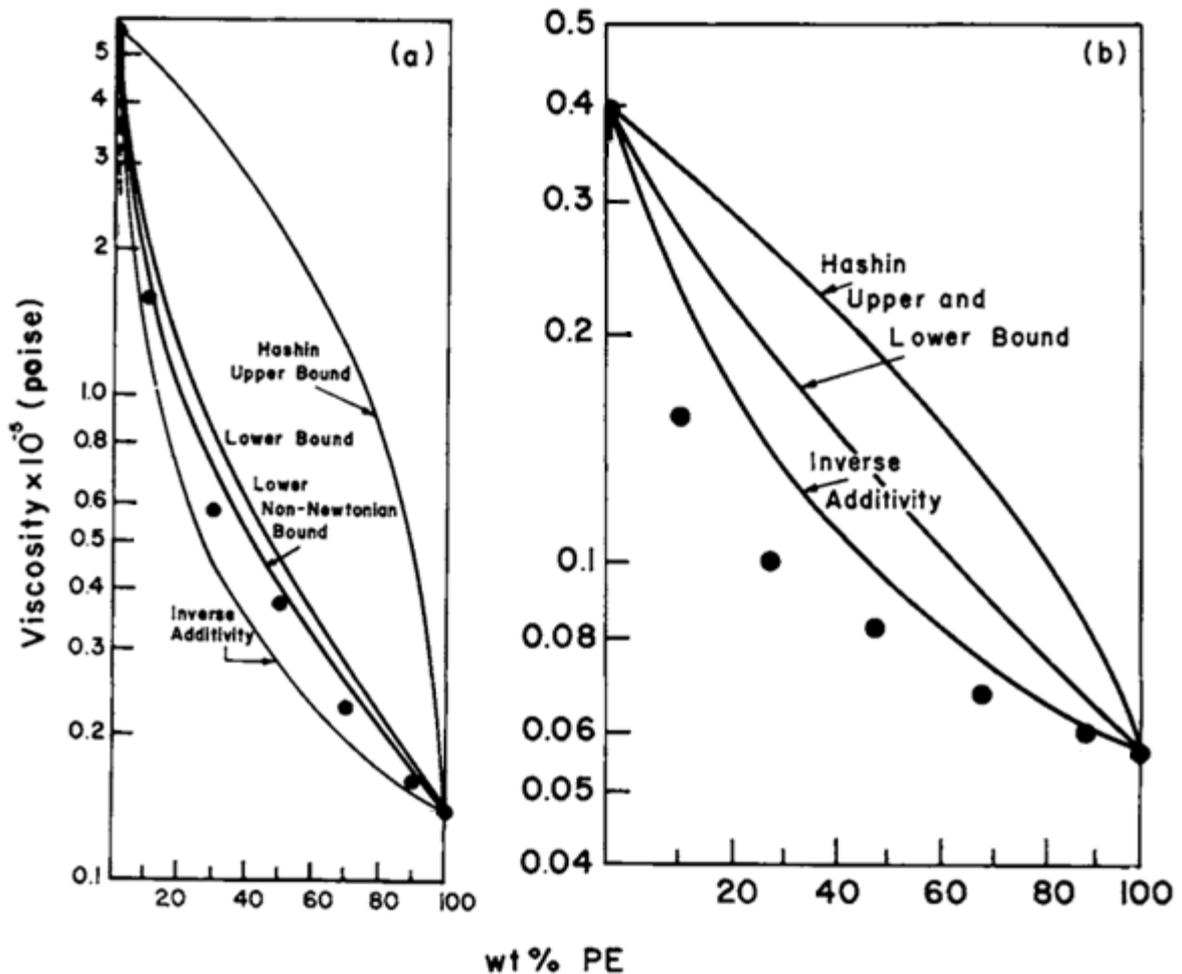


Figure I-18 : comparaison de la dépendance de la composition observée avec les lois de mélange théoriques ( $T = 170^\circ\text{C}$ ) : (a) : contrainte  $1 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$  ; (b) : contrainte  $1 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$  [57]

On peut voir que les données obtenues à basse contrainte de cisaillement (Figure I-18-a) se situent sur la limite inférieure de Hashin pour les fluides non-newtoniens. Pour des contraintes de cisaillements élevées (Figure I-18-b), les données expérimentales sont bien inférieures à la limite inférieure de Hashin et à la relation de la sommation inverse (modèle de Lees).

Dans un autre travail, Utracki [62] a présenté différentes relations qui décrivent les viscosités à cisaillement nul de mélanges liquides de polymères. Parmi ces lois, nous retiendrons la loi dite « additivité logarithmique » (Équation I-11) :

$$\log \eta^{hom} = \sum \phi_i \log \eta_i \quad \text{Équation I-11}$$

Cette expression semble bien décrire la viscosité de mélanges de polymères immiscibles. Cependant, les viscosités des polymères purs sont des viscosités à vitesse de cisaillement nulle, ce qui correspond à la viscosité d'un polymère de comportement newtonien.

Afin de prédire la viscosité équivalente de PP recyclé, on a supposé, basés sur des études mentionnées précédemment, que le PE formant la phase minoritaire dans le mélange, qui a la viscosité la plus élevée, se disperse sous forme de gouttelettes dans le PP, de viscosité plus faible.

Les suspensions correspondent à une morphologie où les sphères de viscosité infinie se dispersent dans un fluide, newtonien ou non-newtonien. Puisque le PE ne se déforme pas dans l'écoulement constitué du PP, nous considérons que PE se comporte comme des suspensions dans PP.

Les propriétés rhéologiques d'une suspension dépendent de la forme et de la taille des particules, de l'interface entre les particules (colloïdale ou non-colloïdale), de l'interaction entre les particules et le fluide de suspension (hydrodynamique), les propriétés du fluide de suspension (newtonien ou non) et le type d'écoulement auquel la suspension est soumise.

La technique d'homogénéisation vise à identifier les propriétés macroscopiques d'un matériau modélisé en tant qu'un milieu continu à partir de celles de ses constituants. Le premier résultat dans ce domaine a été obtenu par Einstein [63] pour la viscosité d'une suspension diluée.

Einstein définit une région G qui est très étendue autour d'une sphère suspendue et étudie comment cette sphère affecte le mouvement du liquide. Il a alors supposé que la région G contient d'innombrables sphères de rayon égal réparties au hasard et que ce rayon est si petit que le volume combiné de toutes les sphères est très faible par rapport à celui de la région G. Comme la concentration est diluée et la distance entre les particules est grande, il a négligé l'interaction entre les particules. Finalement, Einstein a abouti à l'équation suivante (Équation I-12) :

$$\eta^{hom} = \eta_m(1 + \xi\phi) \quad \text{Équation I-12}$$

où  $\eta_m$  est la viscosité du fluide de la phase matrice.

Pour de très petites sphères rigides suspendues dans un fluide Newtonien, la valeur du coefficient de viscosité  $\xi$  est de 2,5. Ce résultat est valable pour des fractions volumiques très faibles. On parle d'une concentration  $\phi$  comprise en 0 et 3%.

Quand  $\phi$  augmente ( $\phi > 3\%$ ), l'effet des interactions hydrodynamiques ne peut plus être négligé. Lorsque l'interaction hydrodynamique est significative, il en va de même du mouvement Brownien. Ceci a été étudié par Batchelor [64] dont le travail est valable dans le régime semi-dilué ( $0,1 < \phi < 0,25$ ). Il a abouti à une équation de viscosité

équivalente en fonction de  $\phi$  jusqu'à l'ordre 2, en prenant en compte l'interaction entre les particules. L'équation prend la forme suivante (Équation I-13):

$$\eta^{hom} = \eta_m(1 + \xi\phi + \alpha\phi^2) \quad \text{Équation I-13}$$

Les valeurs de  $\alpha$  peuvent varier entre 5,2 et 7,3.

Les équations précitées sont dérivées pour un fluide ayant un comportement newtonien. Certains auteurs [65] ont essayé d'appliquer les relations calculées pour une matrice newtonienne aux fluides non-newtoniens. Ainsi, en 2008, Château et al. [66] ont étudié les propriétés rhéologiques des suspensions constituées de particules non-colloïdales dispersées dans un écoulement de cisaillement.

Il a fait des estimations sur le comportement de la suspension dans un fluide pseudo-plastique. La première hypothèse s'énonce comme suit : si la suspension est isotrope à l'échelle macroscopique, le comportement macroscopique se caractérise par une viscosité macroscopique proportionnelle à la viscosité du fluide (Équation I-14) :

$$\eta^{hom} = \eta_m g(\phi) \quad \text{Équation I-14}$$

Où  $g(\phi)$  est le coefficient de proportionnalité liant la viscosité de suspension à celle de matrice.

La deuxième hypothèse considère le taux de cisaillement effectif en fonction de la valeur moyenne du taux de cisaillement dans la phase fluide (Équation I-15).

$$\tilde{a}_l^{eff} = \sqrt{\langle \tilde{a}_l^2 \rangle_l} \quad \text{Équation I-15}$$

Enfin, il a établi l'équation de la viscosité équivalente comme suit (Équation I-16):

$$\eta^{hom} = \eta_m g(\phi) \left[ \frac{g(\phi)}{1 - \phi} \right]^{\frac{n-2}{2}} \quad \text{Équation I-16}$$

Pour les suspensions diluées, il a remplacé  $g(\phi)$  par la relation d'Einstein ( $g(\phi) = 1 + 2.5\phi$ ) et n'a conservé que le premier ordre de  $\phi$ . Équation I-16 devient (Équation I-17) :

$$\eta^{hom} = \eta_m \left( 1 + \frac{7n + 3}{4} \phi \right) \quad \text{Équation I-17}$$

En 2012, Domurath et al. [67] ont décrit le comportement des polymères en suspension en proposant une nouvelle approche d'amplification des contraintes et des vitesses de cisaillement.

Concernant le facteur d'amplification de la vitesse de cisaillement ( $a_d$ ), il a abouti à l'Équation I-18 en calculant le rapport entre la vitesse de cisaillement macroscopique appliquée sur le système et la vitesse de cisaillement locale.

$$a_d = \frac{1}{1 - \phi}$$

*Équation I-18*

Ce résultat est généralement indépendant du type d'écoulement parce qu'il est basé uniquement sur des considérations géométriques, notamment par la diminution du volume déformable en raison de la présence de particules non-déformables.

En ce qui concerne le facteur d'amplification de la contrainte ( $a_s$ ), ils ont calculé ce terme à partir de l'équation d'Einstein pour les suspensions diluées. Il aboutit à l'expression (Équation I-19):

$$a_s = 1 + 0,5\phi$$

*Équation I-19*

Dans le cas d'un fluide visqueux non-newtonien, et en égalisant l'énergie macroscopique avec l'énergie microscopique, ils ont déterminé la relation (Équation I-20):

$$\eta^{hom}(\dot{\gamma}_0) = a_s a_d^2 \eta_m(a_d \dot{\gamma}_0)$$

*Équation I-20*

Plus tard en 2015, Domurath et al. [68] ont effectué une étude numérique d'une suspension diluée à base d'un fluide matrice non-newtonien et de particules sphériques rigides. Ils ont simulé un écoulement élongationnel d'un fluide de type Bird-Carreau [69] autour d'une sphère et ont utilisé une homogénéisation numérique pour obtenir la viscosité effective de la suspension diluée aux différentes vitesses de cisaillement appliquées pour différents indices de pseudo-plasticités.

Dans la même étude, ils ont calculé un développement en série de Taylor en fonction des résultats des simulations. En assimilant la puissance macroscopique avec la densité de puissance moyenne, ils ont pu établir l'équation suivante (Équation I-21) :

$$1 + [\eta]\phi = 1 - \phi + \left(1 + \frac{n-1}{2}\right) I_A + \frac{n-1}{4} \left(1 + \frac{n-1}{2}\right) I_B$$

*Équation I-21*

$I_A$  a été calculé en tenant compte de la limite d'Einstein avec  $n=1$ , tandis que  $I_B$  a été déterminé à partir des données de simulation de calcul de la dynamique des fluides en utilisant un résultat numérique particulier.

Enfin, ils ont exprimé la viscosité intrinsèque en fonction de  $n$  comme suit (Équation I-22) :

$$[\eta] = 2,5 + \frac{47}{20}(n-1) + \frac{3}{10}(n-1)^2$$

*Équation I-22*

Malgré le fait que Château et al. et Domurath et al. ont étudié le comportement des suspensions diluées dans un polymère pseudoplastique, leurs relations pour décrire la viscosité des suspensions sont basées sur l'équation d'Einstein Équation I-12.

## I.7 Conclusion

La consommation des thermoplastiques augmente chaque année. En raison des nouvelles législations environnementales, les industries sont obligées de travailler de plus en plus avec des thermoplastiques recyclés. Parmi les déchets thermoplastiques, PP et PE sont les deux polymères les plus présents. Ainsi, l'étude de mélange PP/PE présente un intérêt pour la plupart des auteurs.

Malgré les différents types de recyclage, le recyclage mécanique est encore la méthode la plus efficace, mais nécessite le tri des déchets plastiques. Quel que soit le type de tri, des résidus sont susceptibles d'être présents dans le polymère recyclé affectant ainsi leurs propriétés rhéologiques et mécaniques. La présence de PP dilué dans du PE conduit à un comportement stratifié de la phase du PP, ce qui apporte un effet de lubrification. Il existe plusieurs lois pour décrire la viscosité de tels mélanges. Par ailleurs, la présence de PE dilué dans du PP conduit à un comportement morphologique dispersé du PE qui nécessite d'étudier les différentes lois de mélange concernant les suspensions.

Einstein et Batchelor ont été les premiers à étudier la viscosité de suspension dans un fluide newtonien. Plus récemment, d'autres auteurs tels que Château et Domurath ont étudié la viscosité de suspensions diluées dans un fluide matrice non-newtonien. Mais les différentes lois décrites par Château et Domurath ont été établies à partir de l'équation d'Einstein c'est-à-dire en faisant une approximation de comportement newtonien pour le fluide matrice.

Dans ce travail, on va développer une loi pour prédire la viscosité du mélange de PP/PE avec une présence minoritaire de PE sans faire d'approximation de comportement newtonien pour le fluide matrice (PP). Cette nouvelle relation sera désignée sous le nom d'Einstein power-law (Epl).

|                      |   |
|----------------------|---|
| Einstein (1906) [63] | Prédire la viscosité des suspensions dans un fluide newtonien   |
| Château (2008) [66]  | Prédire la viscosité des suspensions dans un fluide non-newtonien avec une approximation newtonien    |
| Domurath (2012) [67] | Prédire la viscosité des suspensions dans un fluide non-newtonien avec une approximation newtonien    |
| Domurath (2015) [68] | Prédire la viscosité des suspensions dans un fluide non-newtonien basé sur un calcul numérique        |
| Epl                  | Prédire la viscosité des suspensions dans un fluide non-newtonien sans aucune approximation newtonien |

*Tableau I-1 : les différentes lois décrivant des mélanges PP/PE avec une présence de PE diluée*

Le Tableau I-1 résume les différentes lois pour décrire la viscosité des mélanges PP/PE avec une phase PE minoritaire.



# Chapitre II

## Partie Expérimentale

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Chapitre II | Partie Expérimentale.....                            | 35 |
| II.1        | Propriétés thermo-physiques des polymères purs ..... | 37 |
| II.1.1      | Caractérisation thermique .....                      | 37 |
| II.1.2      | Caractérisation rhéologique .....                    | 41 |
| II.2        | Etude des mélanges du type PP/PE .....               | 44 |
| II.2.1      | Dispositif expérimental utilisé .....                | 45 |
| II.2.2      | Déroulement des essais .....                         | 47 |
| II.3        | Conclusion.....                                      | 56 |



L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la présence de matière résiduelle dans des polymères recyclés sur la perte de charge et la variation de température dans un écoulement lors de la mise en œuvre. Ces mesures permettent également d'obtenir des valeurs de référence pour la validation du modèle analytique développé dans le chapitre suivant. Dans ce but, un dispositif expérimental développé dans notre laboratoire au cours d'un travail antérieur a été utilisé [70]. Ce dernier se compose d'une filière instrumentée, (Figure II-1) qui a été montée sur une extrudeuse et sur une presse à injecter. Nous avons extrudé et injecté des mélanges polypropylène (PP)/polyéthylène(PE) à différentes fractions volumiques ( $\phi$ ) de PE. Des mesures de pression à l'aide de capteurs piézoélectriques présents dans la filière ont été effectuées pour chaque mélange, des mesures de température ont également été réalisées à l'aide de cellules de mesures de températures (CMTs) (Figure II-1).

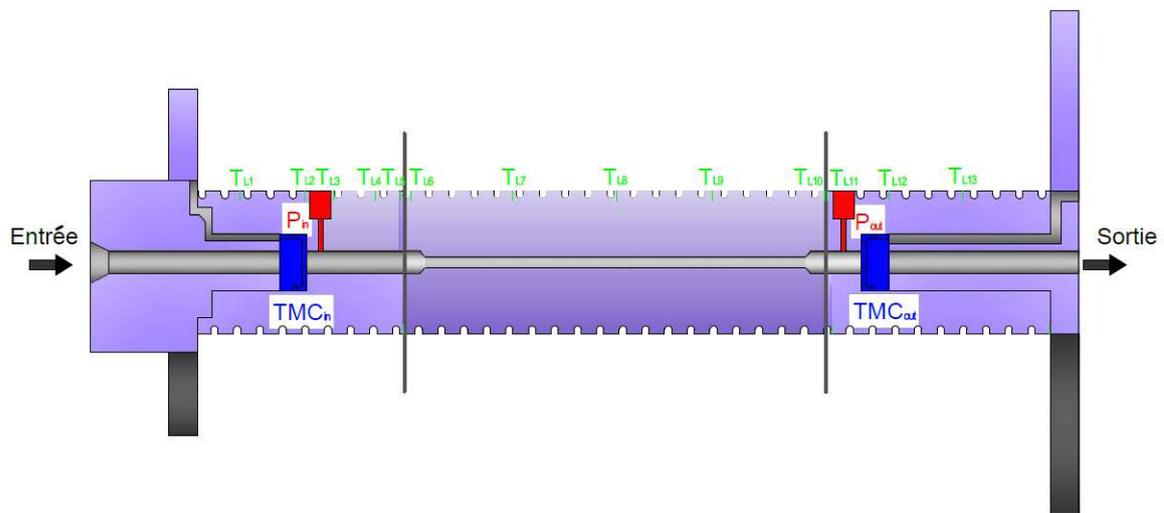


Figure II-1 : filière instrumentée avec deux capteurs de pression et deux cellules de mesures de températures (CMT)

Par ailleurs, les caractéristiques thermo-physiques de chaque polymère pur ont été déterminées à l'aide de moyens de mesures traditionnels de laboratoire : DSC (Differential Scanning Calorimetry), Hot Disk et MFI (Melt Flow Index). Cette caractérisation était nécessaire pour effectuer les simulations numériques par éléments finis de l'écoulement des mélanges PP/PE.

## II.1 Propriétés thermo-physiques des polymères purs

En ce qui concerne la caractérisation thermo-physique des polymères purs, le protocole expérimental ainsi que les principaux résultats obtenus sont décrits ci-dessous.

### II.1.1 Caractérisation thermique

#### II.1.1.1 Capacité calorifique

La capacité calorifique  $C_p$  rend compte de la capacité d'un matériau à stocker la chaleur, pour une masse donnée, quand sa température augmente. La DSC (calorimétrie différentielle à balayage) est une technique d'analyse thermique. Elle se base sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, une certaine

quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenu à la même température que la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transformation. En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et un matériau de référence, une DSC peut déterminer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition de phase ou d'un changement de température.

La capacité calorifique ( $C_p$ ), la température de fusion ( $T_f$ ) et l'enthalpie de fusion ( $H_f$ ) de polymères sont mesurées au laboratoire à l'aide d'un appareil DSC du fabricant Mettler Toledo (Figure II-2) (annexe A).



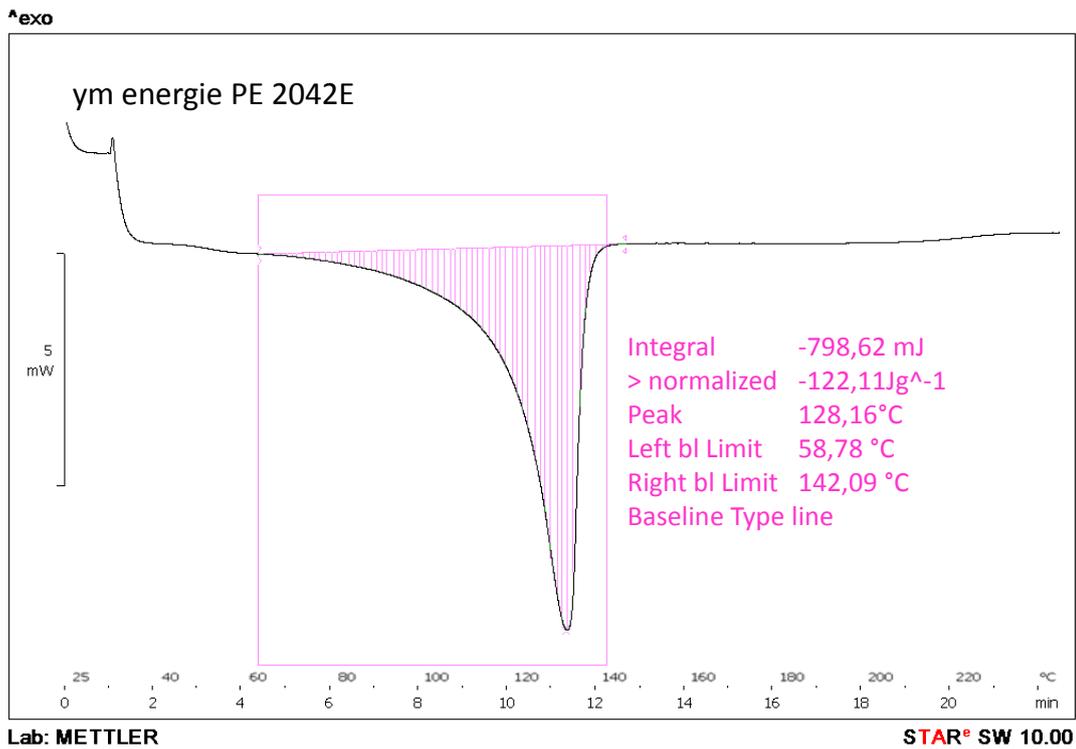
Figure II-2 : aperçu de l'appareil DSC de marque Mettler Toledo utilisé dans ce travail

Les propriétés mentionnées ci-dessous ont été déterminées pour les polymères purs qui composent nos polymères recyclés modèles, le polypropylène PPC 9642 [71] et le polyéthylène PE Dowlex 2042<sup>E</sup> [72].

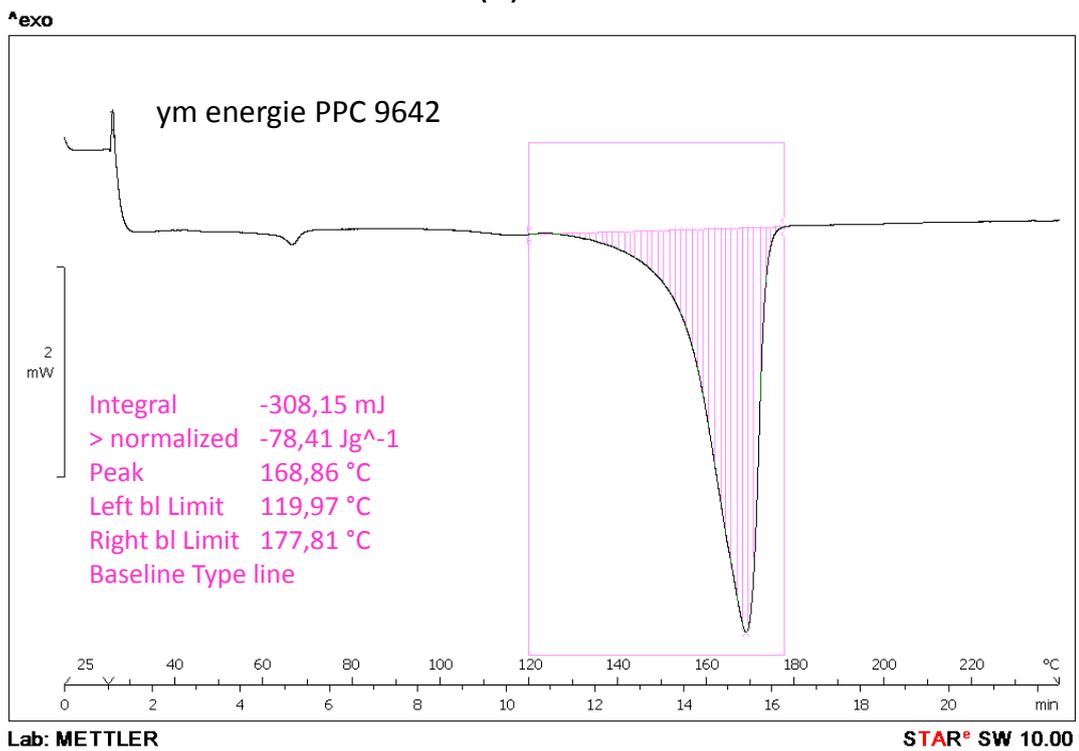
Les températures de fusion mesurées par DSC (Figure II-3) donnent des valeurs qui sont très proches de celles données par les fournisseurs de matière [71], (Tableau II-1):

|                                   | $T_f$ (°C) |
|-----------------------------------|------------|
| <b>PPC 9642</b>                   | 168        |
| <b>PE Dowlex 2042<sup>E</sup></b> | 128        |

Tableau II-1 : la température de fusion des matériaux étudiés



(a)



(b)

Figure II-3 : les températures de fusion et les enthalpies déterminées par la DSC pour (a) : PE Dowlex 2042E et (b) : PPC 9642

Concernant la capacité calorifique  $C_p$  du PP et du PE, les résultats mesurés ainsi que les résultats de référence sont présentés dans le tableau suivant (Tableau II-2) :

| matériau        | Chaleur Spécifique $C_p$ (J/kg/K) |                        |
|-----------------|-----------------------------------|------------------------|
|                 | Résultats mesurés                 | Résultats de référence |
| PPC 9642        | 2480                              | 2860 [73]              |
| PE Dowlex 2042E | 3050                              | 2650 [74]              |

Tableau II-2 : la chaleur spécifique à 190°C de (a) : PE Dowlex 2042E et de (b) : PPC 9642

En comparant les chaleurs spécifiques déterminées dans ce travail et les chaleurs spécifiques trouvées dans la littérature pour les polymères concernés, on constate que nos résultats expérimentaux sont compatibles avec les valeurs de référence (un écart de l'ordre 15%).

### II.1.1.2 Masse volumique

Nous savons que la masse volumique peut varier en fonction de la température et de la pression. Ne disposant pas d'un matériel approprié pour mesurer la masse volumique sous pression (dilatomètre), nous l'avons mesurée à pression atmosphérique à une température de 190°C. Comme nous allons le voir dans les parties à venir, les pressions atteintes dans les expériences montrent un effet négligeable de la variation de pression sur la masse volumique ce qui nous permet de conserver les valeurs mesurées. Les masses volumiques du PP et PE purs sont déterminées à l'aide d'un appareil MFI (Melt Flow Index) [37] (Figure II-4). Les masses volumiques des polymères proviennent d'une mesure simultanée du débit massique et du débit volumique (Annexe B).



Figure II-4 : Aperçu de l'appareil utilisé pour la mesure du MFI (Melt Flow Index)

Les valeurs de masse volumique exprimées en  $\text{g/cm}^3$  sont données dans le Tableau II-3 :

| Essais                | Masse volumique PE ( $\text{g/cm}^3$ ) | Masse volumique PP ( $\text{g/cm}^3$ ) |
|-----------------------|--|--|
| 1                     | 0,790                                  | 0,908                                  |
| 2                     | 0,803                                  | 0,903                                  |
| 3                     | 0,792                                  | 0,904                                  |
| <b>valeur moyenne</b> | 0,795                                  | 0,905                                  |

Tableau II-3 : Densité des polymères PE Dowlex 2042E et PPC 9642 à  $190^\circ\text{C}$

Dans ce travail, on utilisera les valeurs moyennes de la masse volumique mesurée pour les deux polymères PP et PE.

### II.1.1.3 Conductivité thermique

La conductivité thermique exprimée en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  est une grandeur physique caractérisant le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction. Il existe plusieurs façons de mesurer cette propriété thermo-physique [75]. Chacune de celles-ci convient à une gamme limitée de matériaux, en fonction des propriétés thermiques de ces derniers et de la température de mesure souhaitée. Les différentes méthodes peuvent être classées en deux catégories : méthodes de mesure en régime thermique permanent et méthodes de mesure en régime thermique transitoire.

Pour ce travail, nous avons utilisé les valeurs de la conductivité thermique trouvées dans la littérature à  $190^\circ\text{C}$ . Pour PPC 9642, la conductivité thermique est  $0,17 \text{ W/m/K}$ , valeur issue de la base de données du logiciel MoldFlow à une température de  $200^\circ\text{C}$  [76]. Concernant le polyéthylène PE Dowlex 2042E, Mustafa karkri [74] a trouvé une conductivité thermique de  $0,3 \text{ W/m/K}$  à l'aide d'une procédure d'identification.

## II.1.2 Caractérisation rhéologique

### II.1.2.1 Mesures rhéométriques

Pour étudier la viscosité dynamique des polymères, plusieurs appareils de mesure rhéométrique peuvent être utilisés, tels que le rhéomètre rotationnel qui mesure la viscosité à faible vitesse de cisaillement. Un autre appareil connu sous le nom de rhéomètre à capillaire est utilisé pour mesurer la viscosité à des vitesses de cisaillement élevées.

Pendant l'injection, les vitesses de cisaillement peuvent atteindre des valeurs allant jusqu'à  $10000 \text{ s}^{-1}$ . Pour mesurer les viscosités du PP et PE purs à haute vitesse de cisaillement, nous avons utilisé une buse rhéométrique (Figure II-5) qui est montée sur une presse à injection hydraulique. Exploité de la même façon qu'un rhéomètre à capillaire, cet appareil permet de mesurer la viscosité dynamique ( $\eta$ ) à partir de la vitesse de cisaillement et de la contrainte en paroi [77].



Figure II-5 : (a) Buse rhéométrique développée par E. Bonneau [77], (b) presse à injection hydraulique

La buse rhéométrique est composée de différentes parties : la partie mécanique (l'ensemble composé du barillet à filières, de son support et du distributeur), l'instrumentation (le capteur de pression, de température et de déplacement) et le système d'acquisition et de traitement des données.

La buse rhéométrique est montée à la place de la buse de la presse à injecter. La mesure de viscosité est effectuée lors de purges à vitesse de piston contrôlée,  $V_{inj}$ . Comme dans le cas d'une mesure sur rhéomètre à capillaire, la vitesse de cisaillement apparente  $\dot{\gamma}_{app}$  est calculée en fonction du débit (Équation II-1). Dans le cas du rhéomètre à capillaire, l'utilisation d'une seule filière restreint la gamme de vitesse de cisaillement à la gamme de débit pouvant être générée par la presse à injecter. Afin de remédier à cette limitation, la buse rhéométrique autorise l'utilisation de 8 canaux de longueurs et de diamètres différents pour intégrer la correction de Bagley [78] et augmenter la gamme de vitesses de cisaillement (Annexe C).

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{32Q_v}{\pi D^3} \quad \text{Équation II-1}$$

Où  $Q_v$  et  $D$  représentent, respectivement, le débit volumique exprimé en  $m^3/s$  et le diamètre du canal exprimé en m.

Pour calculer le débit volumique d'un fluide incompressible dans un canal, on utilise le principe de la conservation du débit entre la partie presse et la partie buse (Équation II-2) :

$$Q_v = S_{fourreau} \cdot V_{inj} = \pi \frac{D_{presse}^2}{4} \cdot V_{inj} \quad \text{Équation II-2}$$

Avec la mesure de la perte de charge lors de l'écoulement dans un canal, la contrainte de cisaillement  $\tau$  est déterminée à partir de l'Équation II-3,

$$\tau = \frac{\Delta P \cdot R}{2L} \quad \text{Équation II-3}$$

Où  $\Delta P$  est la perte de charge mesurée,  $R$  est le diamètre intérieur du canal et  $L$  sa longueur.

La courbe représentant l'évolution logarithmique de la contrainte de cisaillement  $\tau$  en fonction de la vitesse de cisaillement donne les coefficients  $n$  (indice de pseudo-plasticité) et  $K$  (constante de pseudo-plasticité). L'indice de pseudo-plasticité nous permet de corriger la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}_w$ , par le facteur  $\frac{3n+1}{4n}$  appelé correction de Rabinovitsch (Équation II-4).

$$\dot{\gamma}_w = \frac{32Q_v}{\pi D^3} \left( \frac{3n+1}{4n} \right) \quad \text{Équation II-4}$$

La viscosité dynamique  $\eta$  exprimée en Pa.s (Équation II-5) s'obtient en divisant la contrainte de cisaillement par la vitesse de cisaillement corrigée.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_w} \quad \text{Équation II-5}$$

La viscosité des polymères PP et PE purs a ainsi été déterminée à deux températures différentes afin d'analyser leur thermodépendance. Les courbes de viscosité mesurées pour PE Dowlex 2042<sup>E</sup> [72] et le PPC 9642 TOTAL [71] à 190°C et 230°C, sont présentées sur les Figure II-6 et Figure II-7.

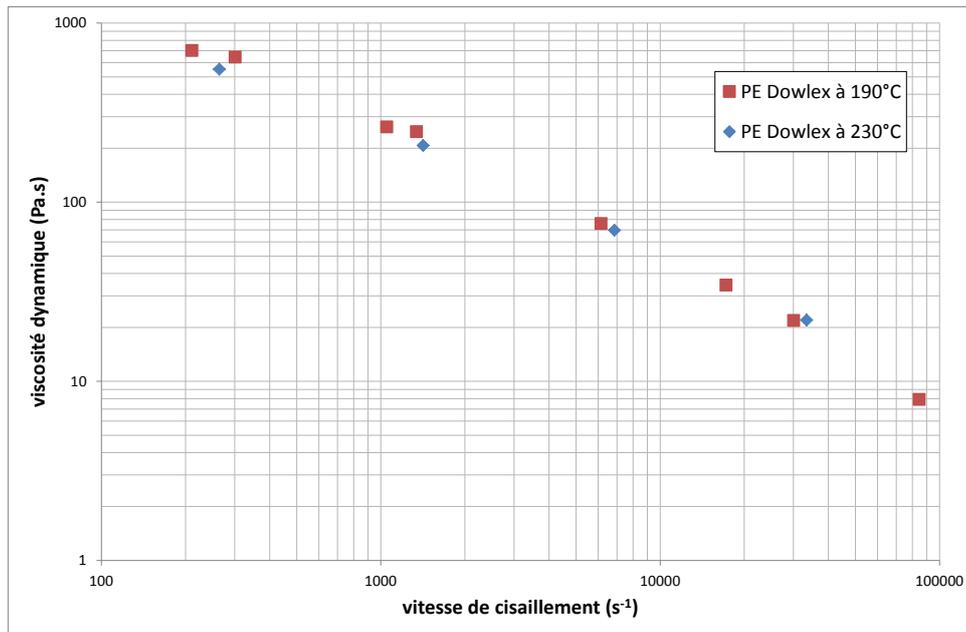


Figure II-6 : évolution logarithmique de la viscosité du PE Dowlex 2042E en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes températures

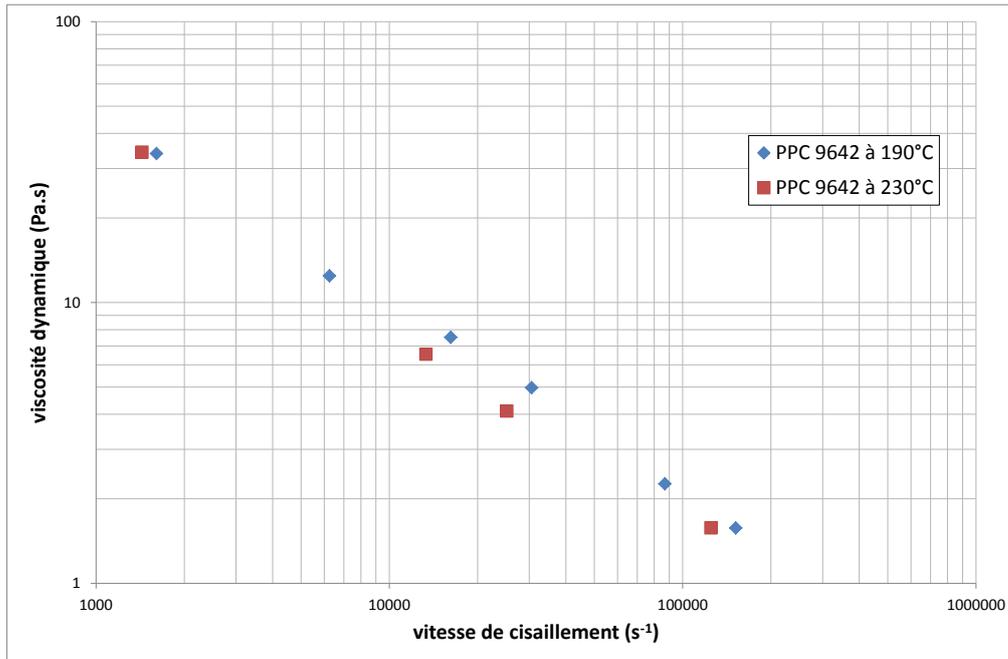


Figure II-7 : évolution logarithmique de la viscosité du PPC 96422042E en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes températures

Comme on pouvait s’y attendre, les mesures réalisées montrent une très forte dépendance des viscosités à la vitesse de cisaillement. Par ailleurs, ces résultats mettent en évidence une faible thermodépendance de ces viscosités, ce qui nous permet par conséquent d’utiliser la loi de puissance afin de décrire la viscosité des polymères.

## II.2 Etude des mélanges du type PP/PE

Comme cela a été rappelé dans l’introduction de ce chapitre, l’objectif principal de ce travail était de mesurer les comportements thermo-rhéologiques des mélanges constitués de PP/PE pendant leur mise en œuvre, mélanges préparés dans le laboratoire. Pour ce faire, nous avons utilisé une filière instrumentée qui a été développée par J. Launay [70] au cours de sa thèse.

## II.2.1 Dispositif expérimental utilisé

Le principe de ce dispositif expérimental est de permettre l'étude du comportement thermo-rhéologique de polymères en écoulement et en particulier la dissipation visqueuse. Ce dispositif, représenté schématiquement sur la Figure II-8, est une filière cylindrique de 300 mm de longueur et un diamètre extérieur de 50 mm. Il se compose de trois éléments qui s'assemblent. Le premier et le troisième sont de géométrie fixe (10 mm de diamètre intérieur), tandis que la géométrie de l'élément central est interchangeable. Ce dernier permet d'avoir un diamètre intérieur de 10 mm ou de 5 mm donnant lieu à une modification de la perte de charge qui peut être mesurée. Des résistances chauffantes de diamètre 2 mm sont utilisées pour réguler la température de la filière. Le système de chauffage est divisé en cinq zones (zone 1 et 2 en élément d'entrée, zone 3 en élément centrale et zone 4 et 5 en élément de sortie) afin d'assurer un meilleur contrôle de la température. La filière est équipée de deux capteurs de pression de type KISTLER 6159A placés à l'entrée et à la sortie de la filière. Les capteurs de pression sont de 8 mm diamètre de corps et 2,5 mm de diamètre au niveau de l'empreinte limitant ainsi l'effet intrusif sur les valeurs mesurées.

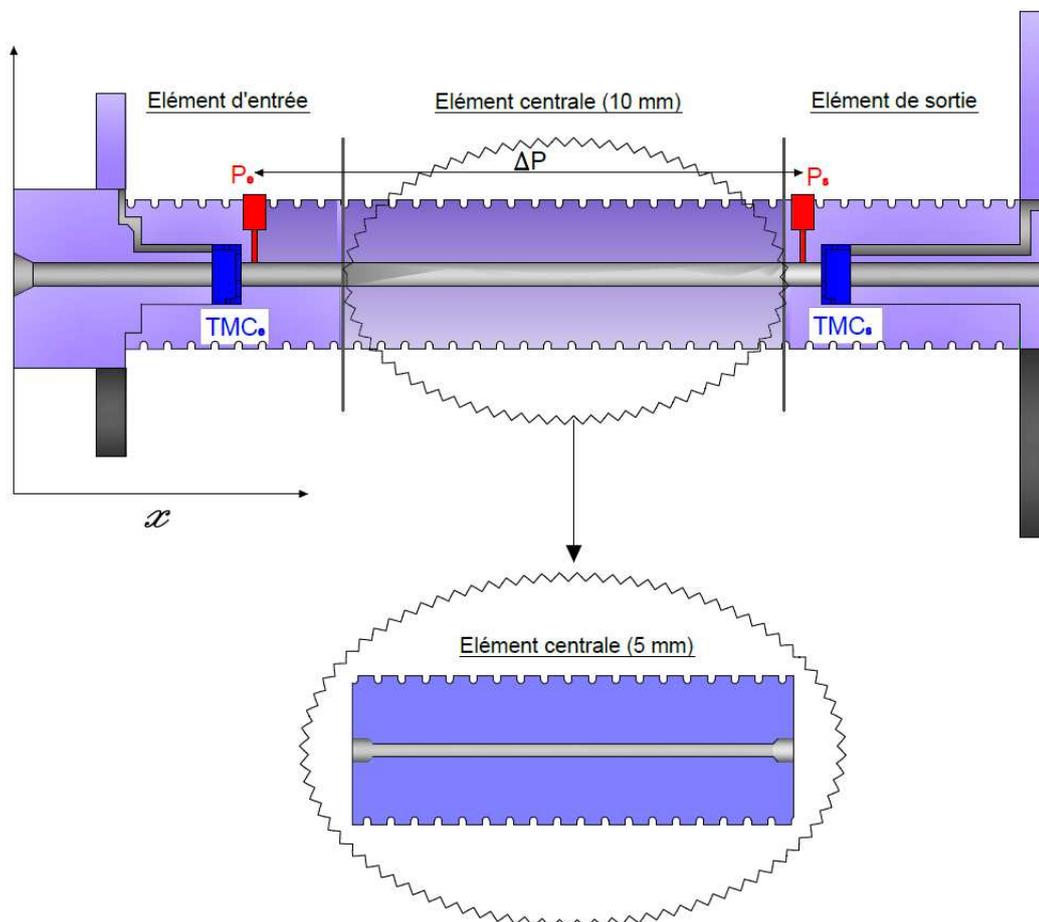


Figure II-8 : représentation schématique de la filière utilisée dans ce travail

La pression exercée sur la surface du capteur est convertie en charge électrique. La valeur mesurée est ensuite relevée par un amplificateur de charge de type ICAM 5073A. Un conditionneur développé dans le laboratoire est utilisé pour l'alimentation des capteurs et le réglage de la pression mesurée (0-200 bars / 0-2000 bars).

Malgré les multiples avantages d'un capteur de pression piézoélectrique, ce dernier présente deux sources de dérive qui doivent être prises en compte :

- La première dérive est une dérive du signal en fonction du temps, liée à la nature du capteur.
- La deuxième dérive est liée à la température de la filière.

Pour déterminer l'incertitude sur les mesures de pressions, on a considéré l'incertitude des capteurs donnée par le fournisseur : 0,23%. On a également tenu compte de l'erreur due à l'amplificateur : 0,5%. Ainsi, l'incertitude sur la mesure de pression est donnée par Équation II-6 :

$$\varepsilon_{fournisseur}(\%) = \sqrt{\varepsilon_{capteur}^2 + \varepsilon_{amplificateur}^2} \quad \text{Équation II-6}$$

On obtient alors une erreur de l'ordre 0,55%. Cependant, cette valeur est sous-estimée car elle ne tient pas compte d'une dérive croissante des capteurs de pression que nous avons pu observer quand la température augmente.

On a donc décidé de considérer l'incertitude sur la répétabilité des mesures. En faisant plusieurs tests avec les mêmes conditions d'essai sur le polymère PPC 9642. La variation de pression peut atteindre une valeur de l'ordre 4,8% sur le capteur d'entrée et 2,3% sur le capteur de sortie. En fonctionnant en différences de pression entre l'entrée et la sortie, les variations peuvent atteindre 6%.

Le dispositif expérimental a été développé afin de mesurer l'évolution de la température du polymère pendant l'écoulement. Deux cellules des mesures de température (CMT) peuvent être implantées dans la filière [79], à l'entrée et à la sortie. Les dimensions caractéristiques d'une CMT sont données dans la Figure II-9.

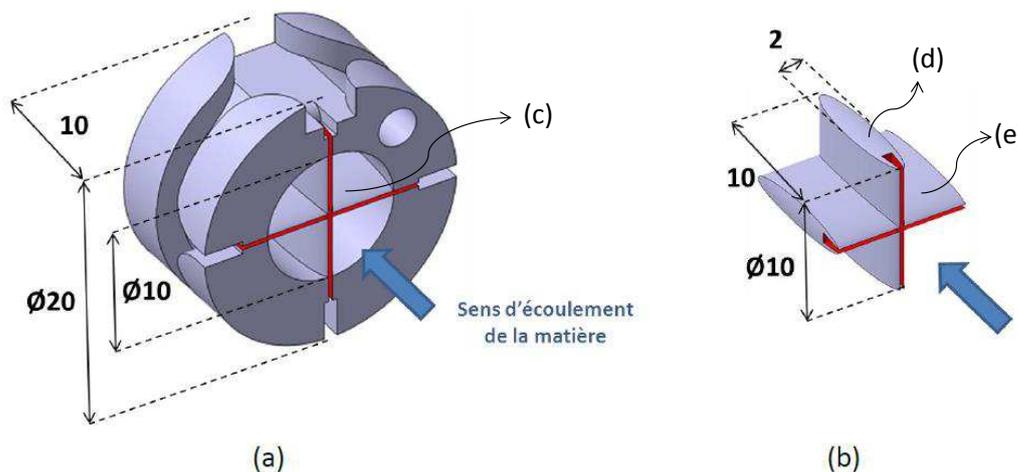


Figure II-9 : dimensions principales de la CMT  
(a) CMT entière, (b) partie intrusive [79]

La CMT est réalisée en céramique de type zircone blanche. Elle se compose d'une partie intrusive (croisillon) (Figure II-9 (a)-(c)) conçue de manière à minimiser la perturbation de la mécanique et la thermique de l'écoulement. Ce croisillon se compose d'une partie horizontale (Figure II-9 (b)-(e)) et d'une partie verticale (Figure II-9 (b)-(d)) qui

permettent d'étudier l'axisymétrie des profils de températures mesurées. Des thermocouples de type K et de diamètres  $50\ \mu\text{m}$  sont fixés dans des gorges usinées dans le croisillon. Un contrôle de ces thermocouples a été réalisé pour déterminer leur incertitudes de mesures [70]. A cet effet la cellule a été plongée entièrement dans un bain de glace fondante et les températures relevées durant 25 min ont été moyennées. L'écart maximal des températures moyennes est de  $0,064\ ^\circ\text{C}$ , tandis que la précision de mesure donnée par la documentation des boitiers pour le branchement des thermocouples National Instrument est de  $0,3\ ^\circ\text{C}$ . Ainsi dans notre travail, on considèrera une incertitude de  $0,3\ ^\circ\text{C}$  sur les mesures de température.

## II.2.2 Déroulement des essais

### II.2.2.1 Montage sur extrudeuse

Le dispositif avec une section de canal de diamètre 10 mm a été monté sur une extrudeuse (Figure II-10) avec une seule CMT implantée à la sortie en évitant ainsi l'effet intrusif en entrée. L'extrudeuse utilisée à l'IUT de Nantes (Figure II-10) possède une vis de plastification (de diamètre 30 mm et de longueur 780 mm). Le tableau de commande permet de régler la température du fourreau en trois zones de chauffage et de définir la vitesse de rotation de la vis qui a une valeur maximale de 100 tr/min. Les premiers essais réalisés ont été consacrés à l'étude de l'effet de la vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse sur la température de régulation. Nous avons commencé en passant les matériaux purs PP et PE dans l'extrudeuse. La température de mise en œuvre des polymères a été fixée à  $190^\circ\text{C}$  ce qui correspond à la valeur maximale atteignable avec le système de régulation utilisé. On a imposé cette température progressivement dans le fourreau de l'extrudeuse en partant de  $180^\circ\text{C}$ . Avant de commencer l'extrusion, une durée d'environ 1 heure a été observée afin d'atteindre une température stable dans la filière. Les vitesses de rotation de la vis choisies étaient 10, 20 et 30 tr/min. Malgré le fait que la vitesse de rotation maximale atteignable est de 100 tr/min, la fragilité des thermocouples de la CMT ne permettait pas d'aller au-delà d'une vitesse de rotation de 30 tr/min.

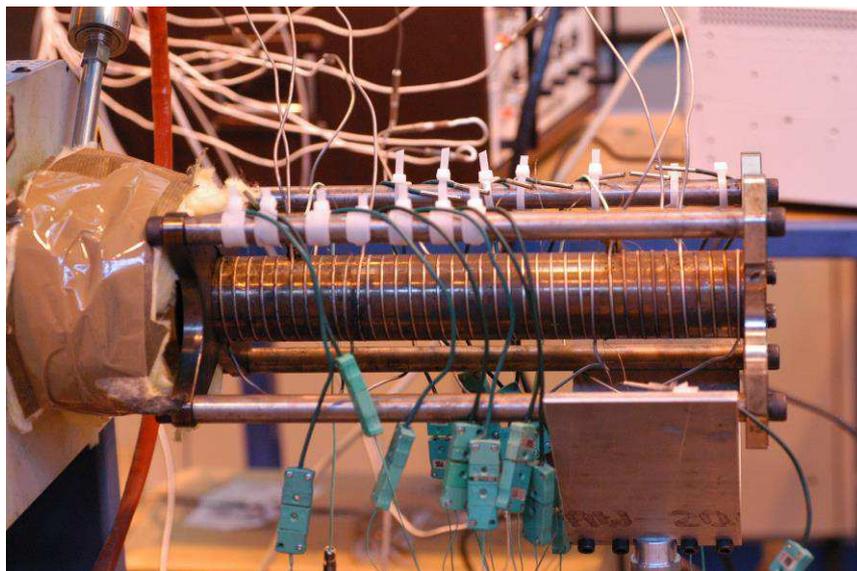


Figure II-10 : aperçu de la filière utilisée montée sur l'extrudeuse [70]

Des profils de températures mesurées par les thermocouples de régulation lors de l'extrusion du PE et du PP sont présentés dans les Figure II-11 et Figure II-12, respectivement pour des vitesses de rotation de vis  $N = 10, 20$  et  $30$  tr/min.

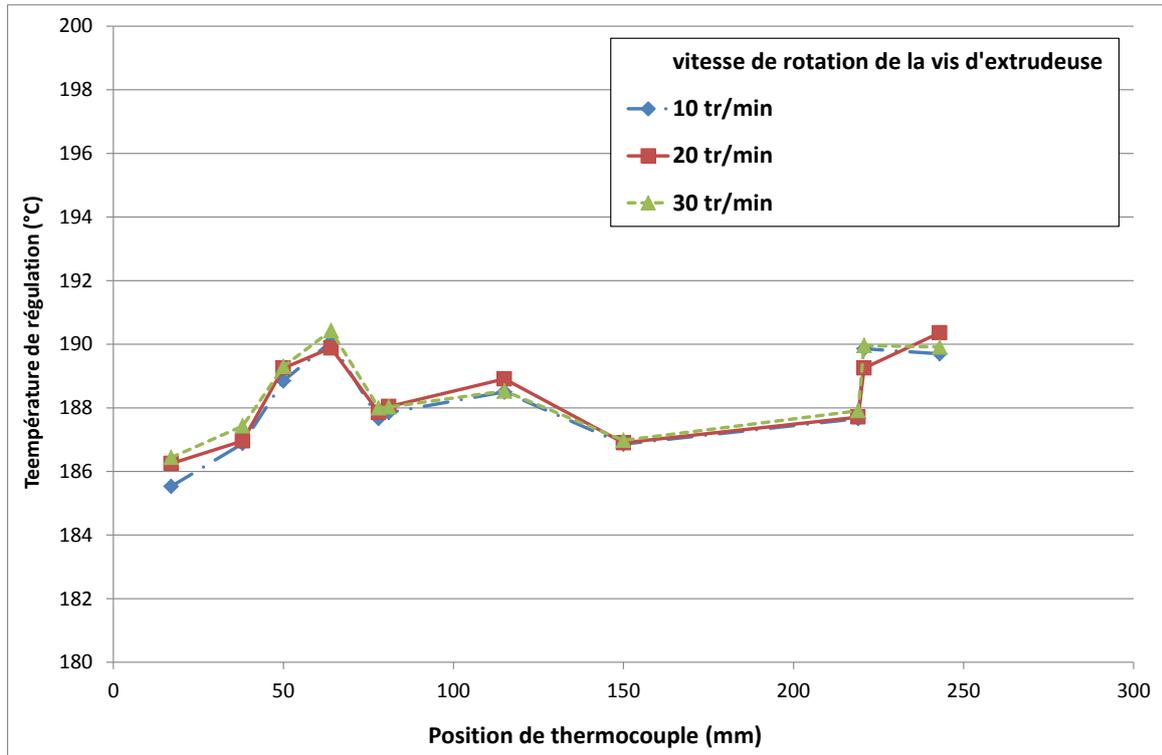


Figure II-11 : profils de température de régulation du PE Dowlex 2042E dans la filière instrumentée pour  $N=10, 20$  et  $30$  tr/min

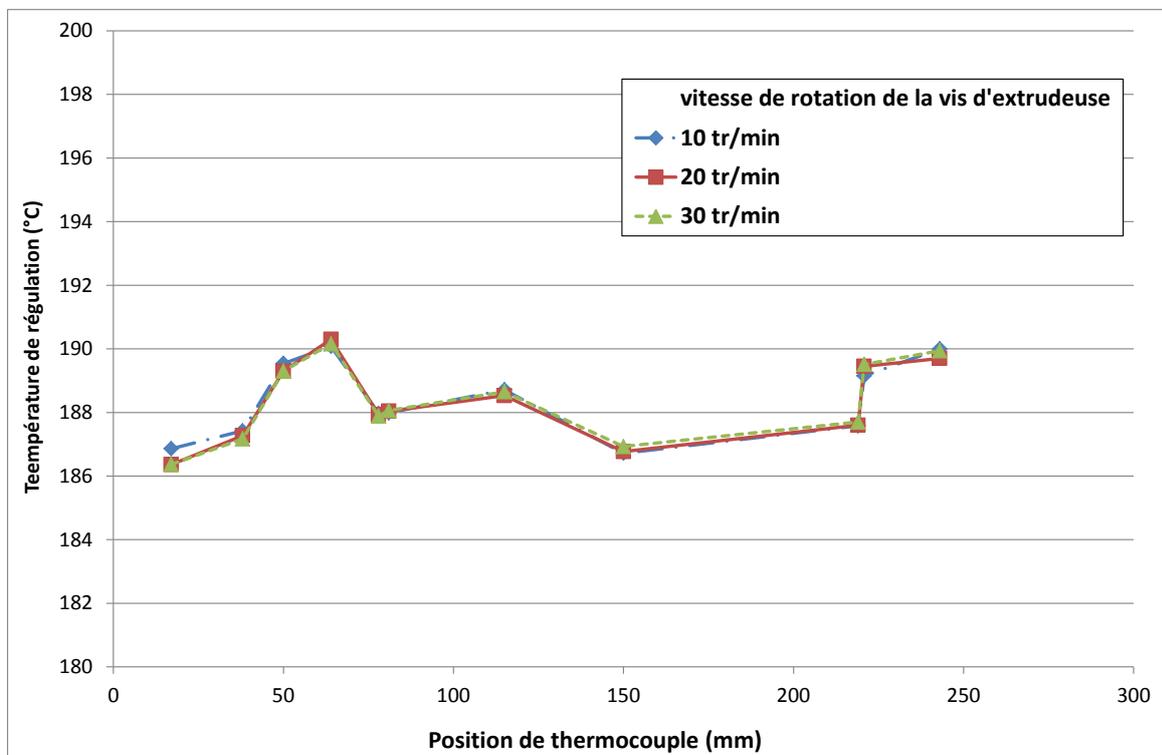


Figure II-12 : profils de température de régulation du PPC 9642 dans la filière instrumentée pour  $N=10, 20$  et  $30$  tr/min

Ces mesures montrent que la température à l'entrée de la filière est inférieure de 5°C environ par rapport à la consigne visée. Cette différence peut être imputée au système de régulation de la partie adaptateur entre la filière et l'extrudeuse qui n'arrive pas à compenser les échanges thermiques entre l'élément d'entrée de la filière et l'environnement.

Concernant l'effet de la vitesse de rotation sur la température de régulation, on constate que son effet est négligeable. Par conséquent, le recours à un système de refroidissement n'était pas nécessaire pour assurer une véritable régulation.

Afin d'étudier l'effet de la dissipation visqueuse, les températures dans l'écoulement ont été mesurées par la CMT dans l'élément de sortie de la filière. Les résultats obtenus pour le PE et le PP purs extrudés sont présentés sur la Figure II-13 et la Figure II-14.

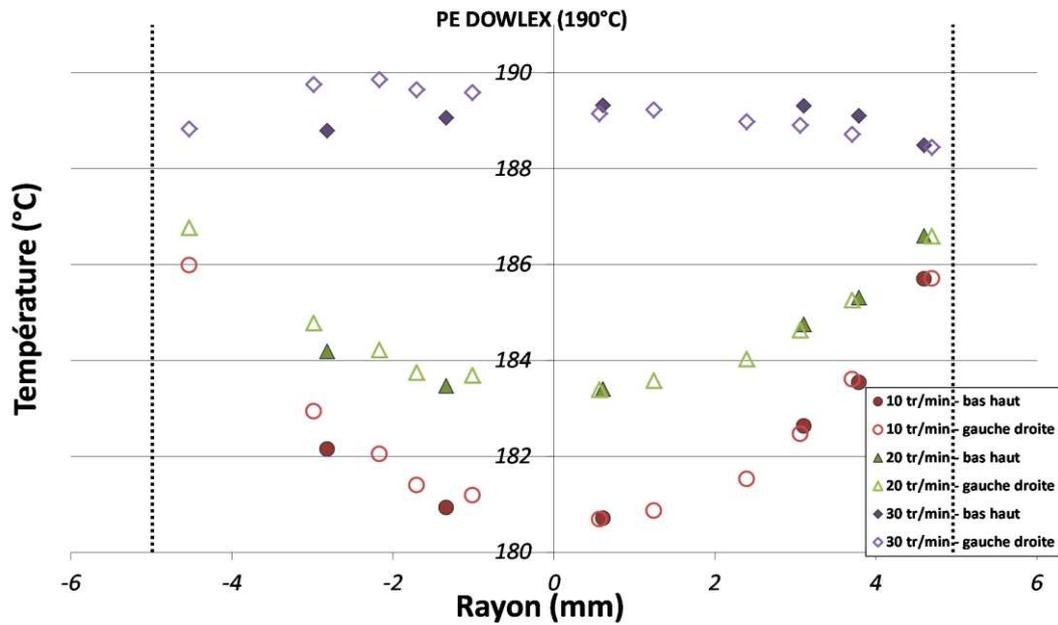


Figure II-13 : profils de températures relevées par la CMT de sortie pour le PE extrudé pour des vitesses de rotation de vis :  $N = 10, 20$  et  $30$  tr/min

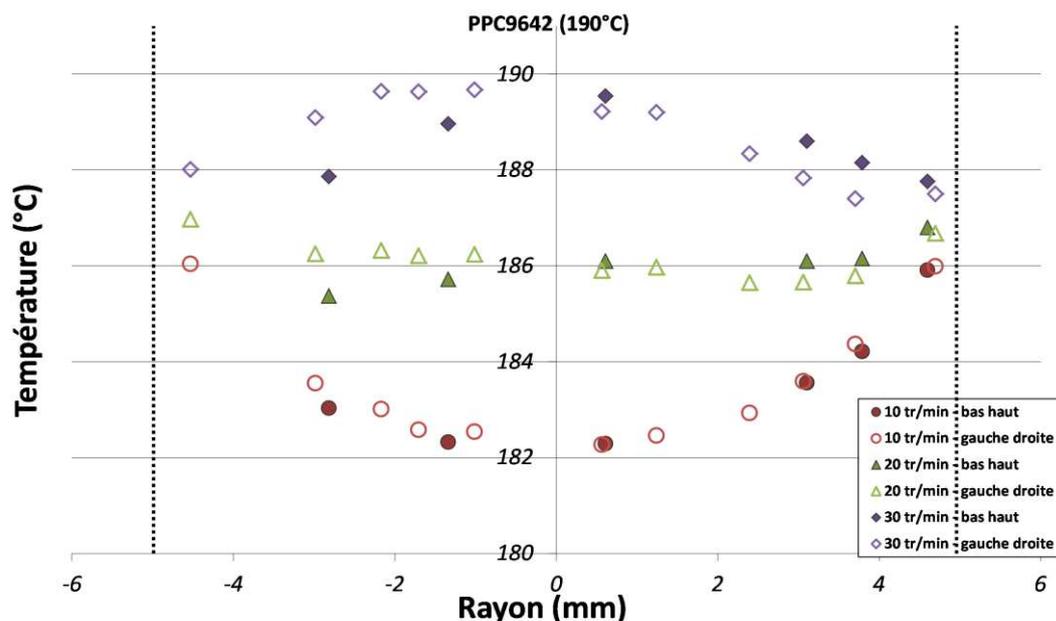


Figure II-14 : profils de températures relevées par la CMT de sortie pour le PP extrudé pour des vitesses de rotation de vis :  $N = 10, 20$  et  $30$  tr/min

D'après les Figure II-13 et Figure II-14, on observe qu'aux faibles vitesses de rotation (10 tr/min), l'homogénéisation thermique n'a pas encore eu lieu et que le profil de température est piloté par la conduction. Quand la vitesse de rotation augmente, la dissipation visqueuse devient plus visible. Les profils de température montrent un comportement axisymétrique pour les vitesses de rotation 10 et 20 tr/min. Lorsque cette vitesse augmente, les thermocouples mesurent des valeurs qui sont perturbées. Cela est probablement dû à la dégradation du collage des thermocouples à cause des nombreux montages et démontages de la CMT.

Les pertes de charge ont également été mesurées pour les mêmes essais. Les résultats sont présentés dans la Figure II-15.

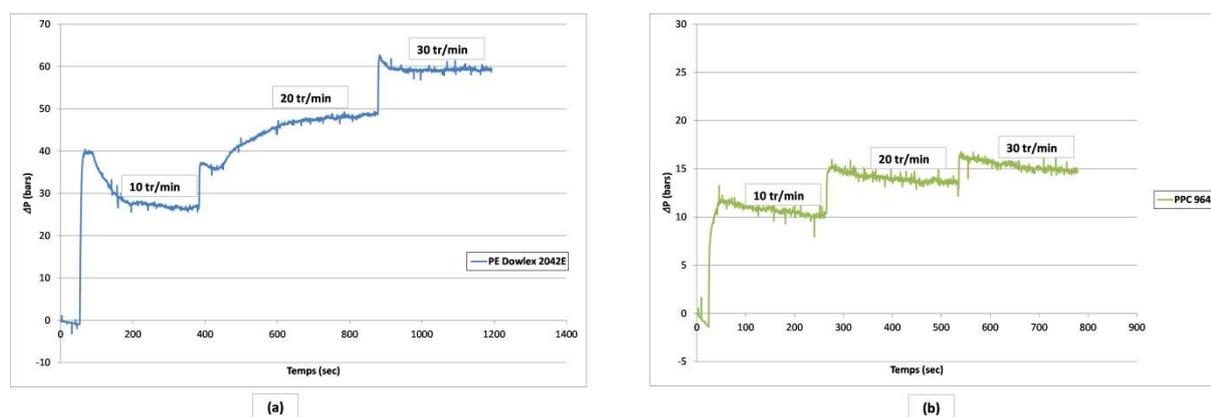


Figure II-15 : évolution de la perte de charge dans la filière de diamètre 10 mm à  $N = 10, 20$  et  $30$  tr/min pour les polymères extrudés, (a) : PE Dowlex 2042E et (b) : PPC 9642

Étant donné que l'effet de la dissipation visqueuse n'a pas pu être mis en évidence avec la CMT en raison de la faible pression induite par les polymères étudiés, on a essayé d'augmenter la vitesse de rotation pour avoir une dissipation visqueuse plus marquée. La fragilité de la CMT ne nous permettant pas de dépasser 30 tr/min, l'utilisation de cette dernière a été écartée. Ainsi, nous nous sommes concentrés sur des mesures de pertes de

charge pendant la mise en œuvre des mélanges de polymères. Afin d'augmenter les pertes de charge mesurées dans la filière, pour avoir des variations plus significatives, nous avons changé l'élément central en le remplaçant par celui de diamètre 5 mm. Les pertes de charge du PE et PP purs obtenues pour plusieurs vitesses de rotation de la vis d'extrudeuse sont présentées dans la Figure II-16.

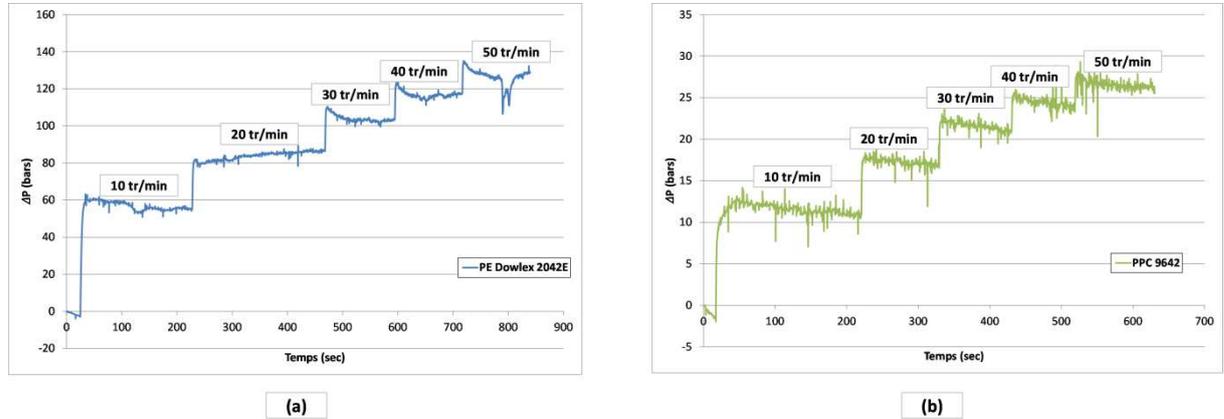


Figure II-16 : la perte de charge dans la filière de diamètre 5 mm à  $N = 10, 20, 30, 40$  et  $50$  tr/min pour les polymères extrudés, (a) : PE Dowlex 2042E et (b) : PPC 9642

Comme on pouvait s'y attendre, les niveaux de perte de charge montrés dans la Figure II-16 sont beaucoup plus élevés que ceux montrés dans la Figure II-15.

Dans ces conditions (i.e. diamètre 5 mm), nous avons extrudé des mélanges de PP et de PE. Les mélanges ont été préparés dans le laboratoire en mélangeant du PP pur et du PE pur à différentes fractions volumiques (des granules mis directement dans la trémie), représentant ainsi un modèle de polymères recyclés de PP ou PE. Les mélanges ont été extrudés à des vitesses de rotation variant de 10 à 50 tr / min par pas de 10 tr/min, et les fractions volumiques de PE dans PP qui ont été testées sont présentées dans le Tableau II-4.

| Fraction volumique $\phi$ | Pourcentage du PP et du PE |
|---------------------------|----------------------------|
| 0,1                       | 10% PE / 90% PP            |
| 0,3                       | 30% PE / 70% PP            |
| 0,4                       | 40% PE / 60% PP            |
| 0,5                       | 50% PE / 50% PP            |
| 0,6                       | 60% PE / 40% PP            |
| 0,7                       | 70% PE / 30% PP            |
| 0,9                       | 90% PE / 10% PP            |

Tableau II-4 : les mélanges de différentes fractions volumiques testés

Les valeurs des pertes de charge mesurées sont indiquées en Figure II-17.

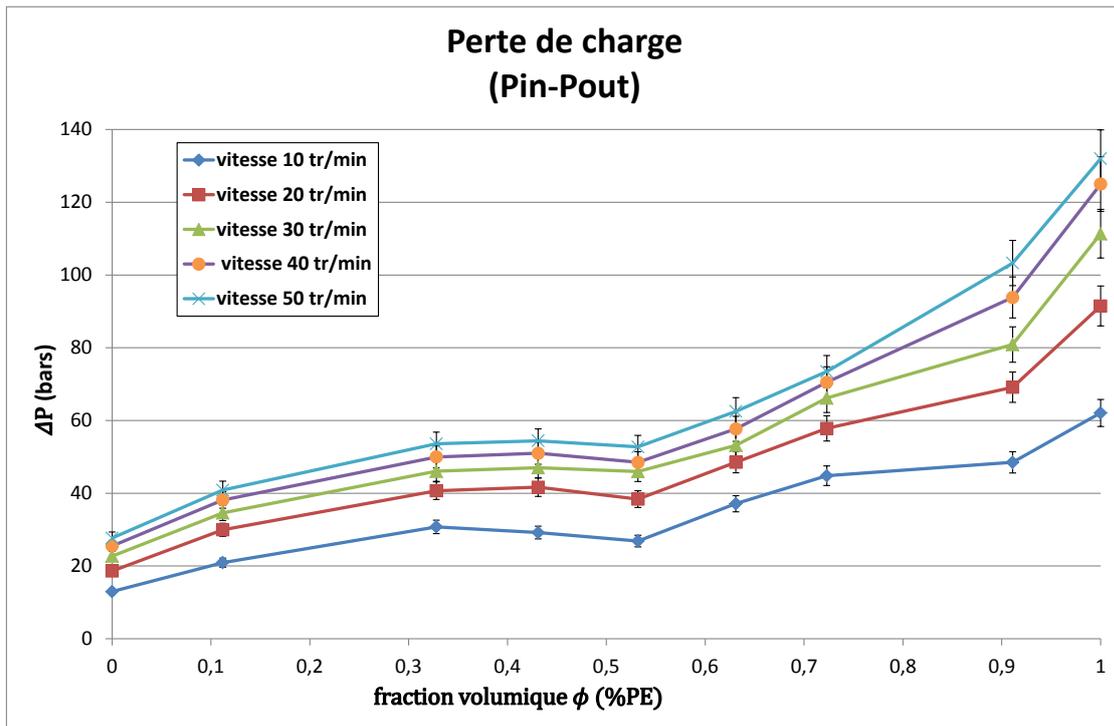


Figure II-17 : pertes de charge mesurées dans la filière montée sur l'extrudeuse pour des mélanges PP/PE à différentes fractions volumiques et différentes vitesses de rotation de la vis d'extrusion

Les résultats montrent que l'effet de l'ajout de PE dans le PP est moins détectable que l'ajout de PP dans le PE. En effet, l'ajout d'une petite quantité de PE dans PP augmente légèrement la perte de charge et donc la viscosité du mélange. Cette légère augmentation est due à la viscosité du PE qui est plus élevée que celle du PP. A l'inverse, l'influence de l'ajout de PP dans du PE est plus prononcée. La chute de pression, liée à la baisse de viscosité, est due à l'effet de lubrification en paroi apporté par le PP qui a une viscosité plus faible ( $\lambda_r = \frac{\eta_{PP}}{\eta_{PE}} < 0,2$ ). Lorsque la valeur de  $\phi$  est voisine de 0,5, il devient difficile de déterminer laquelle des deux phases joue le rôle de matrice.

Pour avoir des mesures de perte de charge sensibles à la variation de composition du polymère, il faut des niveaux de pression suffisamment élevés ce qui implique d'introduire l'élément central de diamètre 5 mm dans la filière. L'introduction de cet élément entraîne un passage de la matière dans un convergent et un divergent ce qui modifie l'écoulement et ne permet pas de faire de calcul de viscosités.

Afin de se rapprocher des conditions industrielles de la mise en œuvre par injection, nous avons décidé de monter la filière à la sortie d'une presse à injecter et d'étudier le comportement rhéologique des mélanges.

### II.2.2 Montage sur presse à injecter

La filière a été montée à la sortie d'une presse à injecter électrique de type MILACRON modèle Elektron (Figure II-18), avec une force de fermeture de 500 KN et un diamètre de la vis de fourreau ( $D_{\text{presse}}$ ) de 30 mm.



Figure II-18 : schéma de la presse à injecter MILACRON

Un adaptateur a été développé pour connecter la filière à la sortie de la presse. Cette filière est montée entre le plateau mobile et le plateau fixe de la presse. Dans le présent travail, on a utilisé le mode de fonctionnement purge parce que la filière n'a pas été conçue pour résister aux efforts appliqués lors de la fermeture du plateau mobile.

Les niveaux de pression mesurés dans la filière avec la presse sont beaucoup plus élevés que ceux obtenus avec l'extrudeuse. Pour cette raison et pour comprendre le comportement rhéologique des polymères et de leurs mélanges, nous avons décidé de réutiliser le canal central de diamètre 10 mm permettant ainsi de s'affranchir des successions de géométrie convergent-divergent. La température d'injection a été maintenue à 190°C et les vitesses d'injection varient de 20 à 40 mm/s (vitesse de la vis) avec un pas de 10 mm/sec.

On rappelle que l'objectif de l'étude est de quantifier l'effet de la présence de matière résiduelle sur le comportement rhéologique d'un polymère. Ainsi, nous avons testé des mélanges avec des fractions volumiques  $\phi$  allant de 0,1 à 0,3 pour simuler des résidus de PE dans du PP et d'autres avec un  $\phi$  de 0,8 et 0,9 pour simuler des résidus de PP dans du PE.

La Figure II-19 illustre la perte de charge mesurée lors du passage du mélange dans la filière en fonction de la fraction volumique de PE.

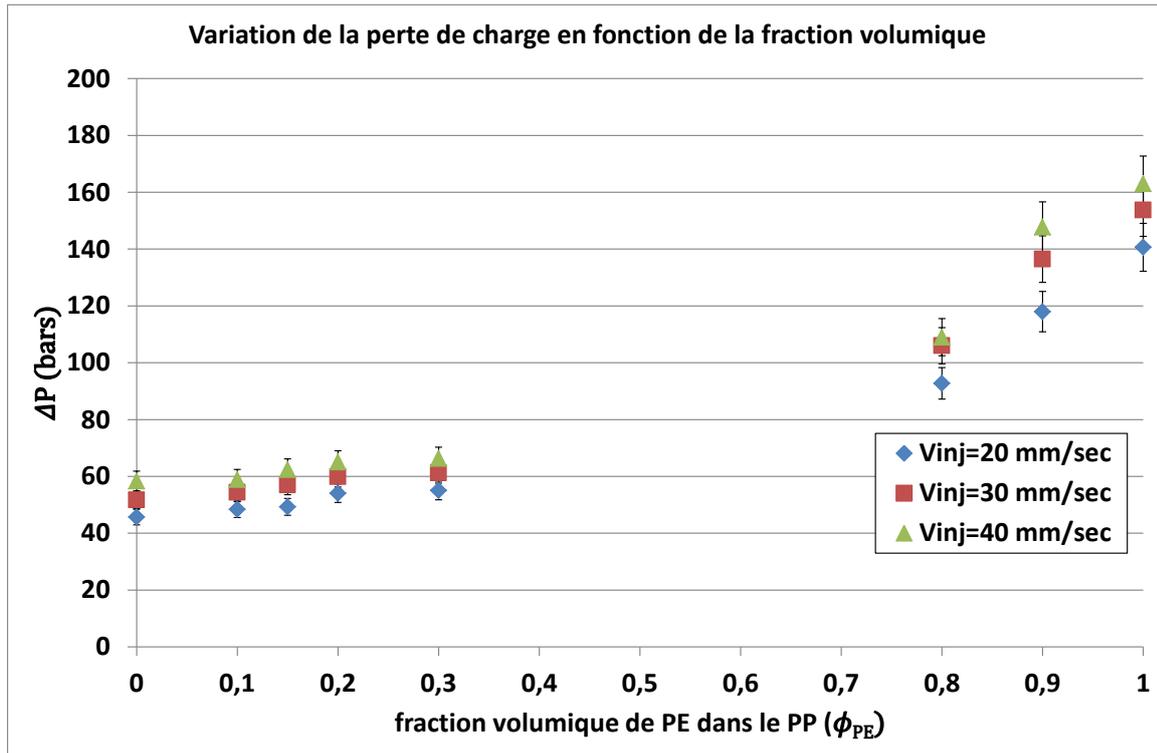


Figure II-19 : pertes de charge mesurées dans la filière pour des mélanges aux différentes fractions volumiques et à différentes vitesses d'injection

On remarque que l'allure de la courbe ainsi obtenue est similaire à celle de la Figure II-17 dans le cas d'extrusion. Ces résultats confirment bien l'effet lubrifiant apporté par le PP.

Après avoir mesuré les perturbations rhéologiques et thermiques réalisées par la présence du PE dans du PP et du PP dans du PE aux différentes fractions volumiques indiquées, nous avons décidé de tester un polypropylène industriel recyclé.

Le C2P est un polypropylène recyclé [80] disponible à l'IUT. Pour cette raison, on a décidé de faire des expériences sur ce polymère. Malheureusement, nous n'avons aucune connaissance de la composition exacte de ce polymère.

Le polymère a été introduit dans la presse et la perte de charge a été mesurée à différentes vitesses d'injection variant de 10 à 40 mm / sec. On a calculé la viscosité à partir de la perte de charge et le débit en utilisant le développement donné dans la section mesure rhéométrique (Équation II-1 à Équation II-5). Les résultats sont présentés sur la Figure II-20. D'après cette figure, on peut constater que la viscosité du polypropylène recyclé C2P est comprise entre la viscosité du PP pur et celle du PE pur.

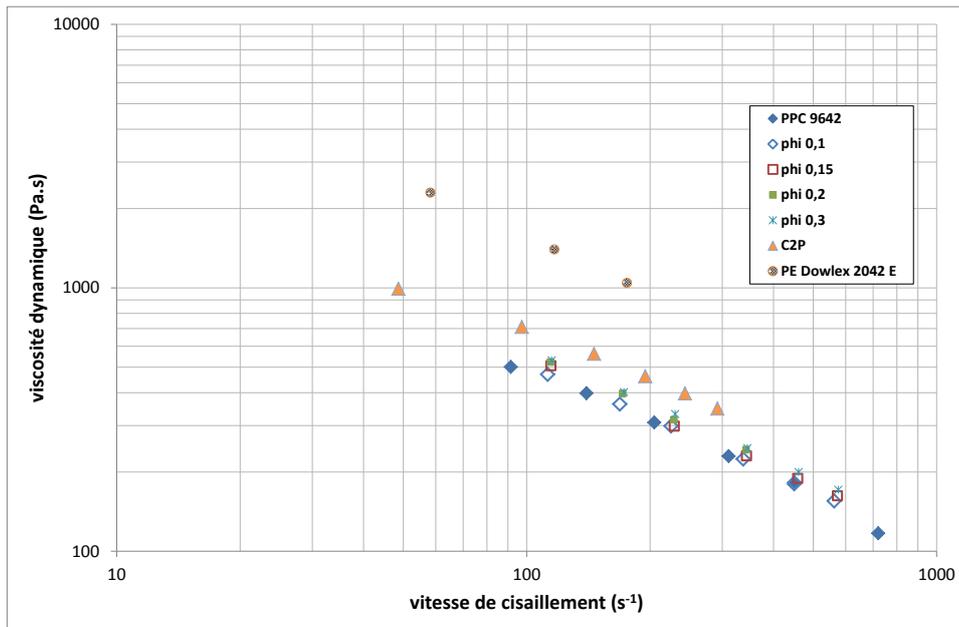


Figure II-20 : viscosités des différents mélanges des polymères comparées aux viscosités du C2P en fonction de la vitesse de cisaillement

En vue de comprendre le comportement rhéologique de ce polymère recyclé, on a fait une étude calorimétrique en DSC afin d’analyser les composants du C2P. La Figure II-21 montre deux pics de température de fusion ce qui peut être expliqué par la présence de plusieurs matières. On peut remarquer que le PP recyclé C2P présente un comportement rhéologique analogue à celui d’un PP pollué par du PE même si on ne dispose pas d’informations précises.

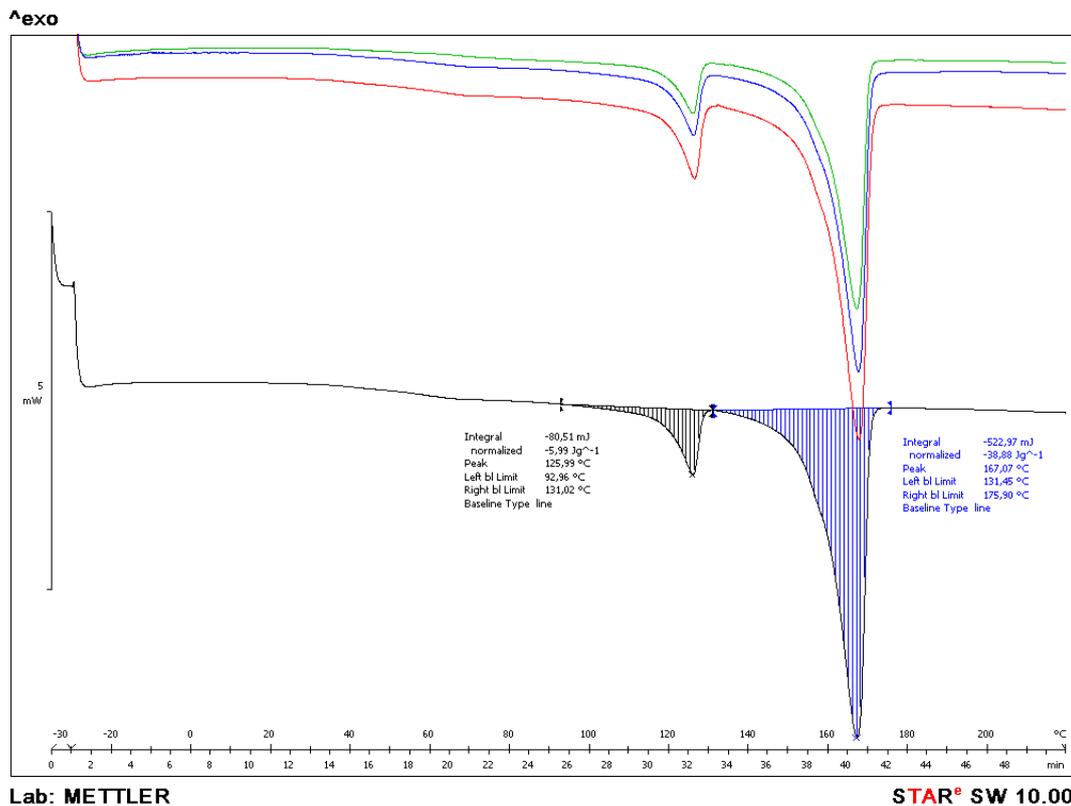


Figure II-21 : La mesure de la température de fusion et l’énergie d’enthalpie du C2P par DSC

Les courbes de DSC (Figure II-21) confirment probablement la présence de PE comme polluant dans le PP recyclé (C2P). Des informations supplémentaires sont malheureusement indispensables si l'on souhaite interpréter correctement la courbe de viscosité du polypropylène recyclé C2P obtenue.

### **II.3 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les moyens expérimentaux utilisés et la démarche mise en place afin d'atteindre les objectifs fixés de ce travail de thèse. Nous avons décrit tout d'abord le dispositif expérimental qui a permis la caractérisation des matières étudiées, en particulier le PP et le PE. Par la suite, nous nous sommes focalisés sur la description du montage de la filière de diamètre 10 mm sur l'extrudeuse avec l'implémentation d'une cellule CMT à la sortie de la filière. Ainsi, en variant la vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse de 10 à 30 tr/min, la détection de la dissipation visqueuse est devenue plus visible mais pas assez pour être prise en compte. Pour cette raison, nous avons décidé de recentrer l'étude sur le comportement rhéologique de la présence de matière résiduelle sur les polymères recyclés.

Afin d'augmenter la perte de charge mesurée, un canal central de 5 mm a été placé dans la partie centrale de la filière. Les pertes de charge alors mesurées montrent que l'influence de la présence minoritaire de PE dans du PP à moins d'influence que dans le cas inverse (présence minoritaire de PP dans PE).

Enfin, le montage de la filière de géométrie constante de diamètre 10 mm sur une presse à injecter confirme bien les résultats obtenus dans l'étude de sensibilité menée dans le cas de l'extrusion.

Une application à un cas de matières recyclées (PP recyclé C2P) disponible à l'IUT a été réalisée. La courbe de sa viscosité a été tracée sur le même graphe que les courbes de viscosités des PP et PE purs et de leurs mélanges. Les résultats obtenus sont cohérents puisque la viscosité du polymère recyclé est bien comprise entre la viscosité de PP pur et celle du PE pur. Néanmoins, des données supplémentaires sur la nature du polymère recyclé sont nécessaires afin de tirer des conclusions permettant de justifier l'augmentation constatée de la viscosité par rapport à un PP pur.

# Chapitre III

## Modélisation

|              |   |    |
|--------------|---|----|
| Chapitre III | Modélisation .....  | 57 |
| III.1        | Modélisation numérique du développement morphologique du mélange de PP/PE                   | 59 |
| III.1.1      | Calcul de la vitesse d'un fluide pseudo-plastique dans un écoulement cylindrique .....      | 63 |
| III.1.2      | Le comportement du PP dans PE.....  | 66 |
| III.1.3      | Le comportement du PE dans PP .....   | 67 |
| III.1.4      | Introduction aléatoire des particules de la phase dispersée .....                           | 68 |
| III.2        | Modèle analytique pour étudier le comportement thermo-rhéologique du mélange de PP/PE ..... | 71 |
| III.2.1      | L'étude rhéologique sur l'influence de la présence diluée du PE dans PP..                   | 71 |
| III.3        | L'étude thermique concernant l'influence de la présence diluée du PE dans PP                | 81 |
| III.4        | Conclusion .....  | 85 |



Afin d'étudier l'influence de la présence de matière résiduelle sur le comportement thermo-rhéologique des polymères recyclés, en particulier la présence du PE dans le PP, nous présentons dans ce chapitre le développement d'une loi de mélange pour estimer la viscosité des mélanges de PP/PE représentant un polymère recyclé. On présentera également une étude thermique de ce mélange.

On a commencé par analyser la morphologie des mélanges du PP/PE avec une concentration diluée de PP considéré comme résidu et vice versa. Puis, on a confirmé l'hypothèse de dispersion de PE dans le PP (et PP dans PE) rapportée dans la littérature (paragraphe I.6.4).

### III.1 Modélisation numérique du développement morphologique du mélange de PP/PE

Sur la base des études précédentes sur les mélanges de polymères, présentées dans l'état de l'art, nous avons considéré deux morphologies différentes en fonction de la concentration volumique de PE ( $\phi_{PE}$ ) et du rapport de viscosité  $\lambda_r$ .

Dans le chapitre I, à partir de l'étude rhéologique du PP et du PE, on constate que la viscosité du PE est supérieure à celle du PP pour toutes les vitesses de cisaillement ( $\lambda_r, \lambda_{PE/PP} > 1$ ). Cette observation nous permet de conclure que, pour la présence de PP dilué dans le PE, les gouttelettes de PP se déformeront et formeront une morphologie lamellaire multicouche.

D'autre part, la dispersion de PE dans le PP n'aura qu'une faible influence sur la géométrie des gouttelettes de PE. Etant donné que la viscosité du PE est supérieure à celle du PP, les forces de tension interfaciale entre les deux polymères sont inférieures aux forces de viscosité du PE et la déformation des particules sera négligeable pendant l'écoulement.

Afin de vérifier la validité des hypothèses proposées ci-dessus, nous avons développé un modèle numérique sur Comsol Multiphysics [5]. Le but de ce modèle est d'étudier le comportement du mélange de polymères bi-phasique. Pour cela nous utilisons l'option d'écoulement bi-phasique laminaire, basée sur la méthode de Level-Set. Dans ce modèle, on n'intervient pas dans l'écoulement et le développement morphologique des particules, mais on applique les conditions aux limites et on observe l'effet de la viscosité et de la tension de surface sur le développement morphologique des phases.

La méthode Level-Set [81] est une technique numérique qui suit les objets variant en fonction de temps, comme l'interface entre deux fluides immiscibles. La méthode est basée sur l'affectation d'une fonction Level-Set  $\phi(\mathbf{x},t)$  à l'espace occupé par une interphase, où  $\mathbf{x}$  désigne les coordonnées d'un point dans cet espace à l'instant  $t$ . La fonction est initialisée au temps  $t_0$ , puis un schéma numérique sert à faire varier la valeur de  $\phi(\mathbf{x},t)$  sur de petits incréments de temps, ce qui permet de suivre la propagation de l'interface en fonction de temps.

L'interface est représentée par le contour zéro de la fonction Level-Set  $\phi$ ,  $\phi > 0$  sur un côté de l'interface et  $< 0$  sur l'autre. Dans Comsol, le contour zéro est défini pour  $\phi = 0,5$ .

Les équations utilisées dans la méthode Level-Set sont l'équation de Navier-Stokes (Équation III-1), l'équation de continuité (Équation III-2) et l'équation de Level-Set (Équation III-3).

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \eta(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] + \sigma \kappa \delta \mathbf{n}$$

*Équation III-1*

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

*Équation III-2*

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \phi = \gamma \nabla \cdot \left[ \varepsilon \nabla \phi - \phi(1 - \phi) \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right]$$

*Équation III-3*

Où  $\rho$  est la masse volumique,  $\eta$  est la viscosité dynamique,  $\sigma$  est le coefficient de la tension de surface,  $\delta$  est la fonction concentrée à l'interface entre les deux fluides,  $p$  est la pression,  $\mathbf{I}$  est la matrice identité et  $\mathbf{n}$  est un vecteur unitaire normal à l'interface vers l'intérieur de la gouttelette.  $\gamma$  et  $\varepsilon$  sont les paramètres de stabilisation numérique qui contrôlent, respectivement, l'épaisseur de l'interface et  $\gamma$  est le paramètre de la réinitialisation.

Le terme  $\varepsilon \nabla \phi$  est considéré comme une diffusivité artificielle afin de prévenir les discontinuités à l'interface. Le deuxième terme,  $(1 - \phi) \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|}$ , est décrit comme un flux de compression.

La courbure de l'interface fluide fluide,  $\kappa$ , peut être définie comme,

$$\kappa = -\nabla \cdot \mathbf{n}$$

Et  $\mathbf{n}$  est décrit à partir de la fonction Level-Set :

$$\mathbf{n} = \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|}$$

Afin de réduire le temps de calcul, on a opté dans cette étude pour un système 2-D plan qui représente un écoulement cylindrique. Une géométrie rectangulaire (largeur  $x$  représente le rayon du canal et longueur  $z$  représente la longueur du canal) est modélisée pour représenter une section longitudinale de l'écoulement du polymère dans le canal. Dans ce rectangle, nous avons introduit deux cercles qui représentent les particules du polymère dilué (Figure III-1).

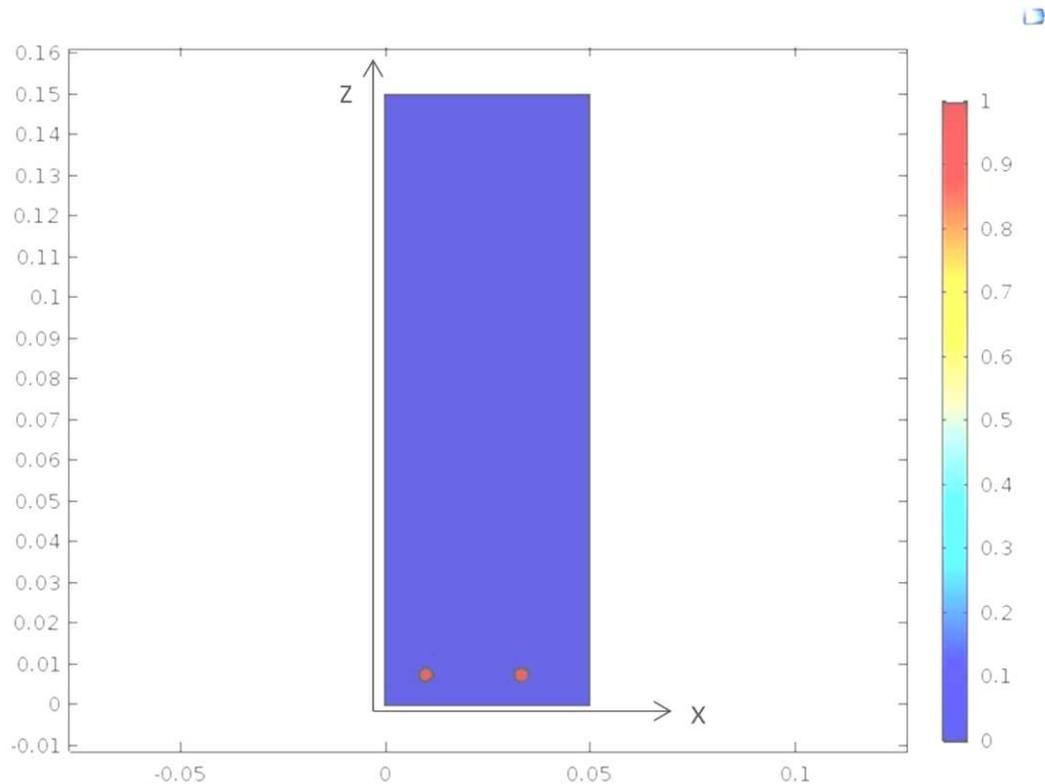


Figure III-1 : un modèle sur Comsol représentant l'écoulement avec des particules de polymère mineur

Les propriétés thermo-physiques du polymère formant le système bi-phasique sont nécessaires pour exécuter le modèle. Les propriétés du PPC 9642 et du PE Dowlex 2042E ont été caractérisées dans le chapitre II. Ces propriétés sont présentées dans le Tableau III-1.

| Matière                              | PPC 9642  | PE Dowlex 2042E   |
|--------------------------------------|---|---|
| Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> ) | 905   | 795   |
| Viscosité dynamique (Pa.s)           | Si $\dot{\gamma} > 10 \text{ s}^{-1}$<br>=> $\eta = 4636\dot{\gamma}^{-0.668}$<br>Sinon, $\eta = 1000 \text{ Pa.s}$ | Si $\dot{\gamma} > 15$<br>=> $\eta = 45808\dot{\gamma}^{-0.746}$<br>Sinon, $\eta = 6000 \text{ Pa.s}$ |
| Chaleur spécifique (J/kg/K)          | 2484  | 3050  |
| Conductivité thermique (W/m/K)       | 0,17  | 0,30  |

Tableau III-1 : caractéristiques thermo-physiques des polymères étudiés nécessaires pour l'élément fini

Pour calculer la tension interfaciale entre les polymères étudiés dans ce travail (PP et PE), nous avons utilisé une équation générale décrite ci-dessous [82] (Équation III-4):

$$\gamma_{1,2} = \left[ (\gamma_1^d)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_2^d)^{\frac{1}{2}} \right]^2 + \left[ (\gamma_1^p)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_2^p)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad \text{Équation III-4}$$

Les exposants d et p se réfèrent aux forces de dispersion et aux forces polaires, respectivement.

Les indices 1 et 2, représentent les liquides non-miscibles (dans notre cas PP et PE) et les valeurs de  $\gamma_1^p$ ,  $\gamma_1^d$ ,  $\gamma_2^p$  and  $\gamma_2^d$  sont tirées de la littérature [83]. Ainsi, en substituant les valeurs de  $\gamma_1^p$ ,  $\gamma_1^d$ ,  $\gamma_2^p$  et  $\gamma_2^d$  dans l'Équation III-4, on obtient la valeur de tension interfaciale de PP/PE :

$$\gamma_{PP,PE} = 0,239 \text{ mN/m}$$

On considère qu'il n'y a pas de glissement aux parois, ce qui évite l'échange thermique par conduction. Comme condition aux limites à l'entrée du canal, nous avons choisi un profil de vitesse dépendant du rayon du canal tandis que la condition à la sortie consiste en une pression atmosphérique.

Nous avons débuté la modélisation en introduisant une vitesse moyenne comme condition d'entrée. Les résultats obtenus montrent que cette condition n'est pas précise et ne représente pas l'écoulement réel en raison du fait que le fluide entre dans le canal avec un profil de vitesse établi. Ainsi, en introduisant une vitesse moyenne, le fluide aura besoin de plus de temps et de distance parcourue dans le canal pour atteindre le profil de vitesse.

En raison du manque de précision du calcul avec une vitesse moyenne, nous avons décidé d'introduire un profil de vitesse (Figure III-2).

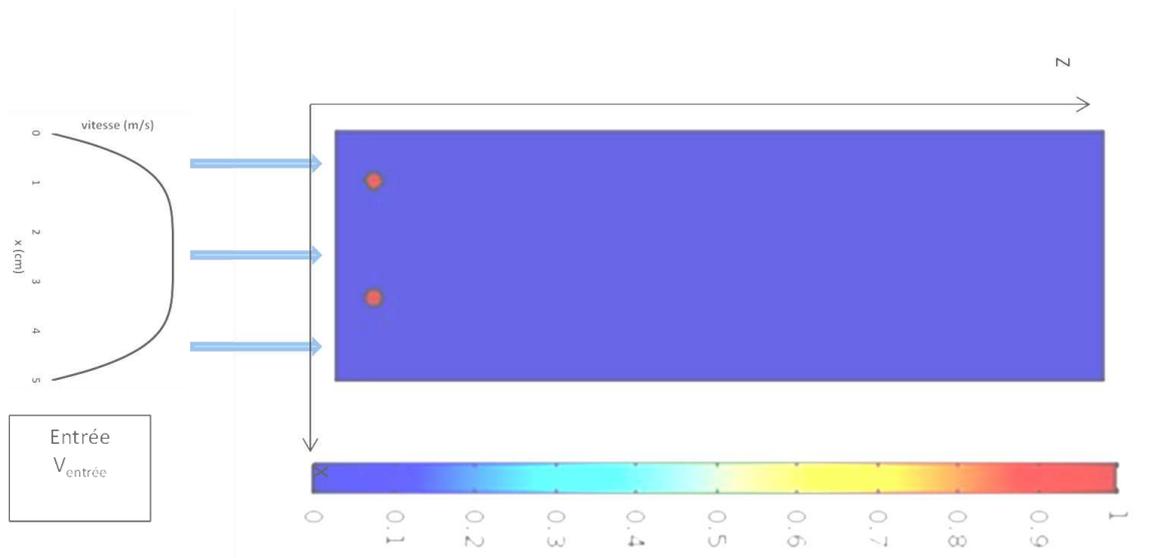


Figure III-2 : le modèle développé sur Comsol avec une distribution de fraction volumique pour le temps  $t=0$  sec

Ainsi, la condition d'entrée se présente sous la forme d'une vitesse qui dépend du rayon de canal. Cette fonction a été calculée pour un fluide pseudo-plastique. Cette fonction sera également utilisée dans le calcul thermique comme on va le voir ultérieurement.

### III.1.1 Calcul de la vitesse d'un fluide pseudo-plastique dans un écoulement cylindrique

Si on considère un élément infinitésimal ayant la forme d'un tube cylindrique avec un rayon  $r$  et une longueur  $dz$  (Figure III-3), l'équilibre des forces appliquées sur cet élément (force de pression  $F_1$  (Équation III-5) et force de cisaillement  $F_2$  (Équation III-6)) nous donne l'expression de la force de cisaillement (Équation III-7) :

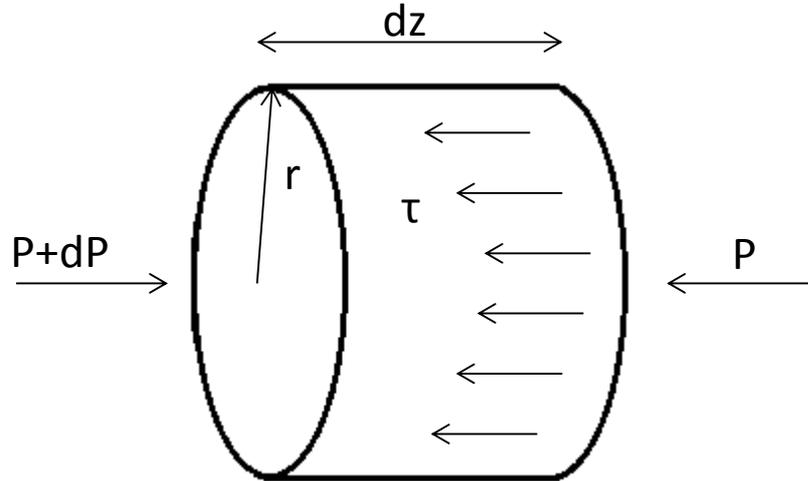


Figure III-3 : un élément d'un tube cylindrique

$$F_1 = (P + dP)S - PS = dP \cdot \pi r^2 \quad \text{Équation III-5}$$

$S$  est la surface sur laquelle la pression est appliquée.

$$F_2 = \tau S' = \tau \cdot 2\pi r dz \quad \text{Équation III-6}$$

$S'$  est la surface sur laquelle la cisaillement est appliquée.

$$F_1 = F_2$$

$$dP \cdot \pi r^2 = \tau \cdot 2\pi r dz$$

$$\tau = \frac{rdP}{2dz} \quad \text{Équation III-7}$$

Dans un écoulement cylindrique, la seule composante de la vitesse qui existe est celle orientée dans la direction de l'écoulement. Cette composante dépend de la coordonnée radiale  $r$  (Équation III-8).

$$\vec{u} = \begin{cases} u = 0 \\ v = 0 \\ w = w(r) \end{cases} \quad \text{Équation III-8}$$

La vitesse de cisaillement selon la définition de Newton [11] est décrite par l'Équation III-9 :

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} = \frac{dw}{dr} = \frac{rdP}{2\eta dz} \quad \text{Équation III-9}$$

Pour un fluide pseudo-plastique, la viscosité dépend de la vitesse de cisaillement. On remplace la viscosité dans l'Équation III-9 par l'expression de la viscosité (Équation I-2) pour obtenir l'équation de la vitesse de cisaillement (Équation III-10) :

$$\dot{\gamma} = \frac{rdP}{2K\dot{\gamma}^{n-1}dz}$$

$$\dot{\gamma}^n = \frac{rdP}{2Kdz} \Rightarrow \dot{\gamma} = \left( \frac{rdP}{2Kdz} \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Équation III-10}$$

De l'Équation III-10, on aboutit à l'Équation III-11 qui exprime la dérivée de la composante de la vitesse dans la direction de l'écoulement :

$$\frac{dw}{dr} = \left( \frac{rdP}{2Kdz} \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Équation III-11}$$

En intégrant l'Équation III-11, on obtient l'équation de la vitesse (Équation III-12) :

$$w(r) = \left( \frac{dP}{2Kdz} \right)^{\frac{1}{n}} r^{\frac{n+1}{n}} \left( \frac{n}{n+1} \right) + A_1 \quad \text{Équation III-12}$$

En considérant qu'il n'y a pas de glissement en paroi, la vitesse est nulle pour  $r=R$ , ce qui conduit à l'Équation III-13:

$$w(r) = \left( \frac{n}{n+1} \right) \left| \frac{dP}{2Kdz} \right|^{\frac{1}{n}} R^{\frac{n+1}{n}} \left( 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right) \quad \text{Équation III-13}$$

Le débit moyen de fluide est calculé par l'intégration de la vitesse sur la surface S (Équation III-14).

$$Q_v = \int_0^R w(r) dS = \int_0^R w(r) \cdot 2\pi r dr \quad \text{Équation III-14}$$

A partir de l'Équation III-14, on détermine le débit exprimé dans l'Équation III-15 :

$$Q_v = \left( \frac{n}{3n+1} \right) \pi \left| \frac{dP}{2Kdz} \right|^{\frac{1}{n}} R^{\frac{3n+1}{n}} \quad \text{Équation III-15}$$

Afin de calculer l'expression de la vitesse en fonction de la vitesse moyenne, nous écrivons l'égalité entre l'Équation III-15 et l'équation du débit  $Q_v = S\bar{V}$ .

$$Q_v = S\bar{V} = \pi R^2 \bar{V} = \left( \frac{n}{3n+1} \right) \pi \left| \frac{dP}{2Kdz} \right|^{\frac{1}{n}} R^{\frac{3n+1}{n}} \quad \text{Équation III-16}$$

De cette relation, on obtient l'expression de la vitesse présentée dans l'Équation III-17 :

$$w(r) = \frac{3n+1}{n+1} \bar{V} \left( 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right) \quad \text{Équation III-17}$$

En remplaçant les coordonnées utilisées ci-dessus par celles qui sont utilisées dans le modèle numérique, nous obtenons l'expression de la vitesse introduite dans notre modèle (Équation III-18):

$$v(x) = \frac{3n+1}{n+1} \bar{V} \left( 1 - \left| \frac{x-x_0}{x_0} \right|^{\frac{n+1}{n}} \right) \quad \text{Équation III-18}$$

Où  $v(x)$  est la vitesse de fluide dans la direction  $z$  et qui s'exprime en fonction de  $x$  où  $\bar{V}$  est la vitesse moyenne de fluide,  $x$  représente la position de fluide par rapport au point de référence  $x_0$ . Dans notre étude, le point de référence  $x_0$  est :

$$x_0 = \frac{\text{diamètre de canal}}{2}$$

Pour un comportement pseudo-plastique d'un polymère, la vitesse de cisaillement s'écrit en fonction de la vitesse moyenne comme suit :

$$\dot{\gamma} = \frac{8\bar{V}}{D} \left( \frac{3n+1}{4n} \right) \quad \text{Équation III-19}$$

Afin d'assurer un comportement pseudo-plastique dans le modèle éléments finis, on a décidé de prendre une vitesse moyenne de 0,4 m/s (calculée à partir de l'Équation III-19 en prenant une vitesse de cisaillement à la paroi égale à  $100 \text{ s}^{-1}$ ).

Après avoir défini tous les paramètres nécessaires pour le modèle de calcul par éléments finis, on peut commencer à mettre en œuvre les modèles nécessaires afin de confirmer les différentes hypothèses faites sur les morphologies établies avec les mélanges de PP/PE, i.e. PE disperse sous forme de gouttelettes dans le PP à faible concentration de PE et PP disperse sous forme de multi-couches dans le PE à faible concentration de PP.

### III.1.2 Le comportement de PP dans PE

On a commencé notre étude numérique par l'introduction de gouttelettes de PP dans du PE (considéré comme le fluide matrice). La Figure III-4 présente les résultats de cette simulation.

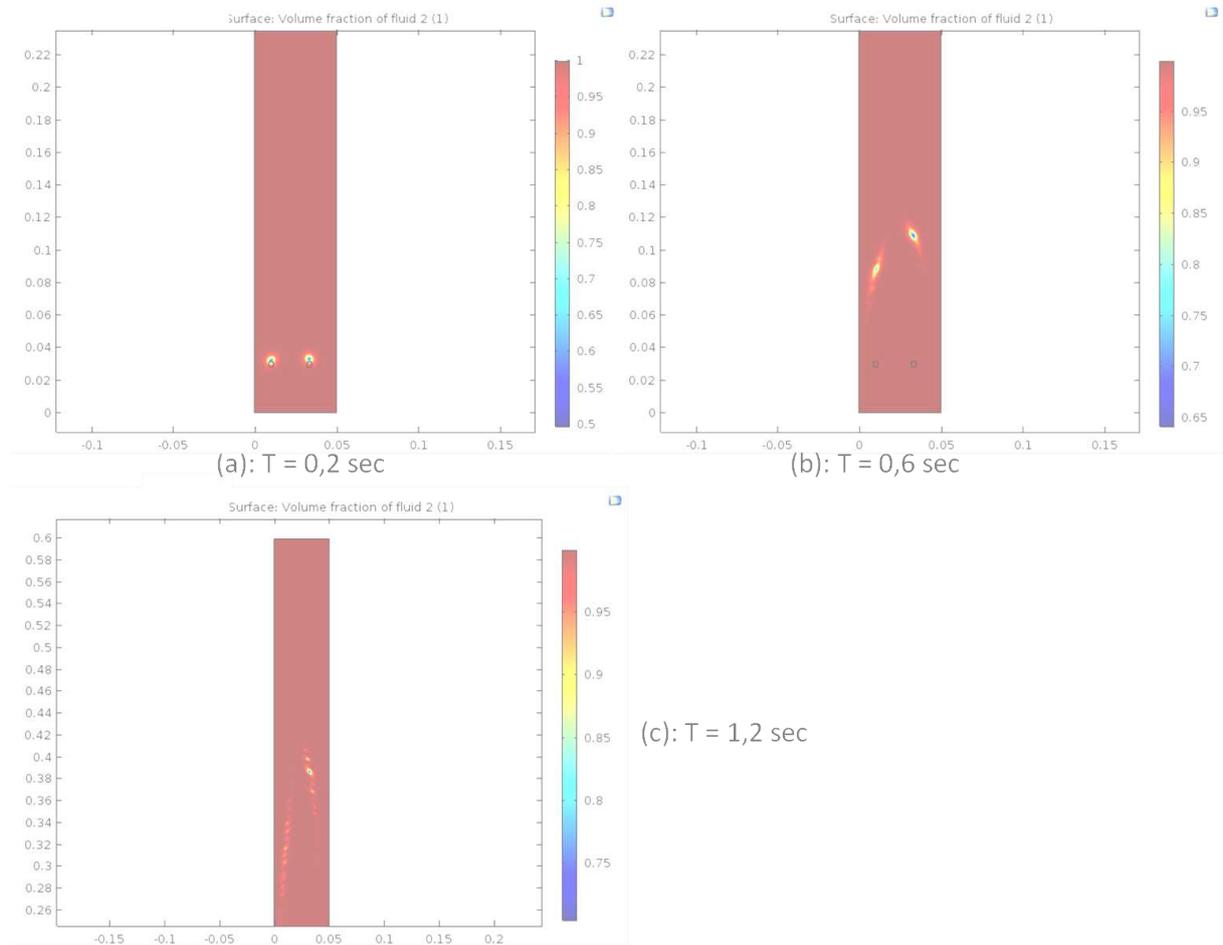


Figure III-4 : l'évolution du comportement de PP dans PE

Au début de la simulation (Figure III-4-a), on voit les particules de PP qui sont toujours circulaires. Avec le temps, les particules commencent à se stratifier à cause de l'effet de la force exercée par la viscosité du PE qui dépasse la tension interfaciale entre le PP et le PE (Figure III-4-b, Figure III-4-c). Cette observation nous confirme les hypothèses trouvées dans la littérature.

### III.1.3 Le comportement du PE dans PP

Le même modèle a été développé pour le mélange PP/PE en considérant le PE comme phase dispersée. Les résultats sont montrés dans la Figure III-5.

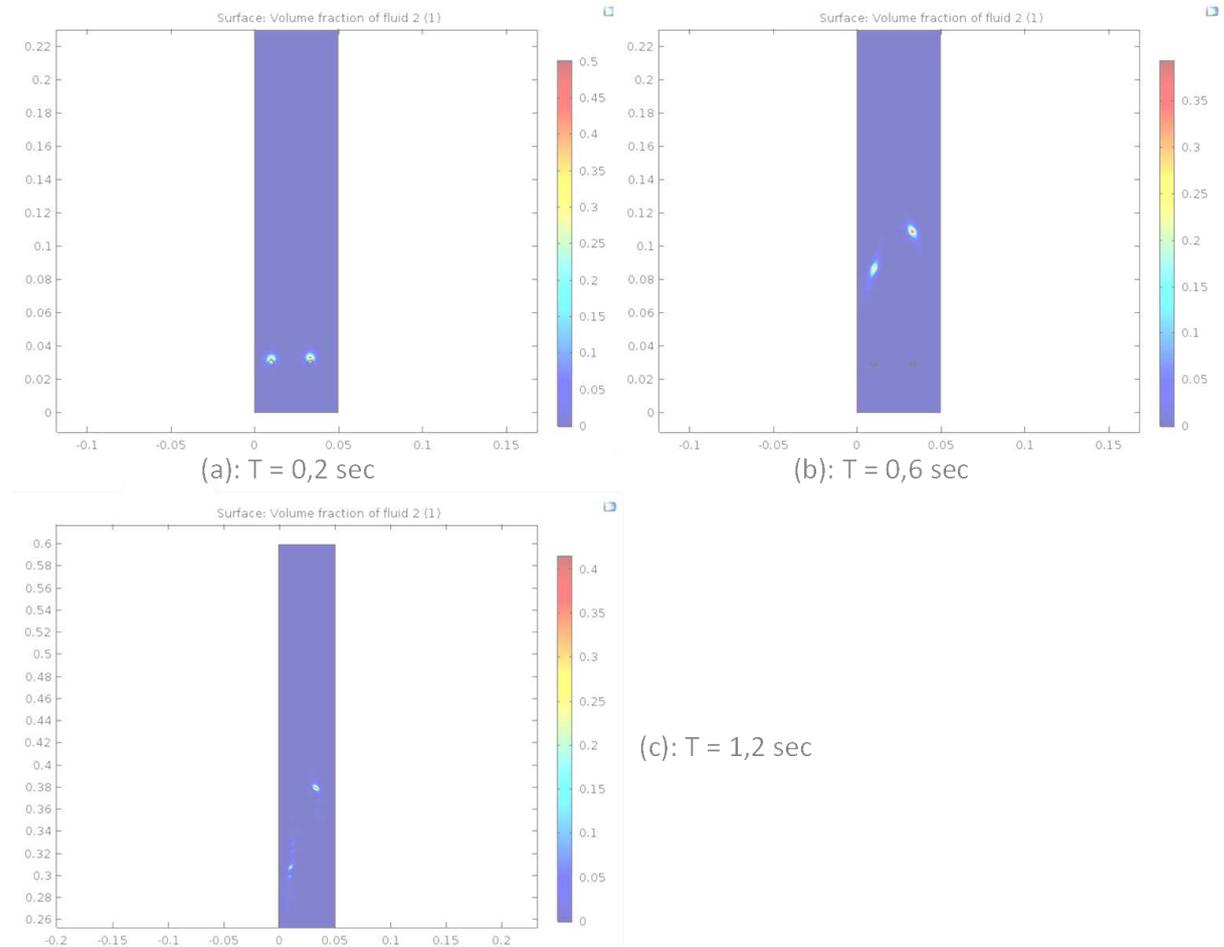


Figure III-5 : l'évolution du comportement du PE dans PP

En comparant le comportement des particules de PE au début de l'écoulement (Figure III-5-a) et à la fin de l'écoulement (Figure III-5-c), on constate que la forme des particules ne change pas dans l'écoulement, confirmant ainsi le développement morphologique trouvé dans la littérature.

Dans cette première modélisation, nous avons introduit des gouttelettes en nombre et position déjà choisis. Afin d'améliorer ce modèle, nous avons mis en œuvre un nouveau modèle où les gouttelettes sont introduites aléatoirement.

### III.1.4 Introduction aléatoire des particules de la phase dispersée

Dans ce modèle, nous avons utilisé la fonction « random » du logiciel Comsol qui permet de définir d'une manière aléatoire l'endroit où les gouttelettes sont introduites. Par ailleurs, le nombre de particules à introduire ainsi que le temps de calcul sont définis comme données d'entrée avant de lancer le calcul. Ces données sont utilisées pour fixer le nombre d'intervalles de temps identiques correspondant au nombre de particules (Figure III-6).

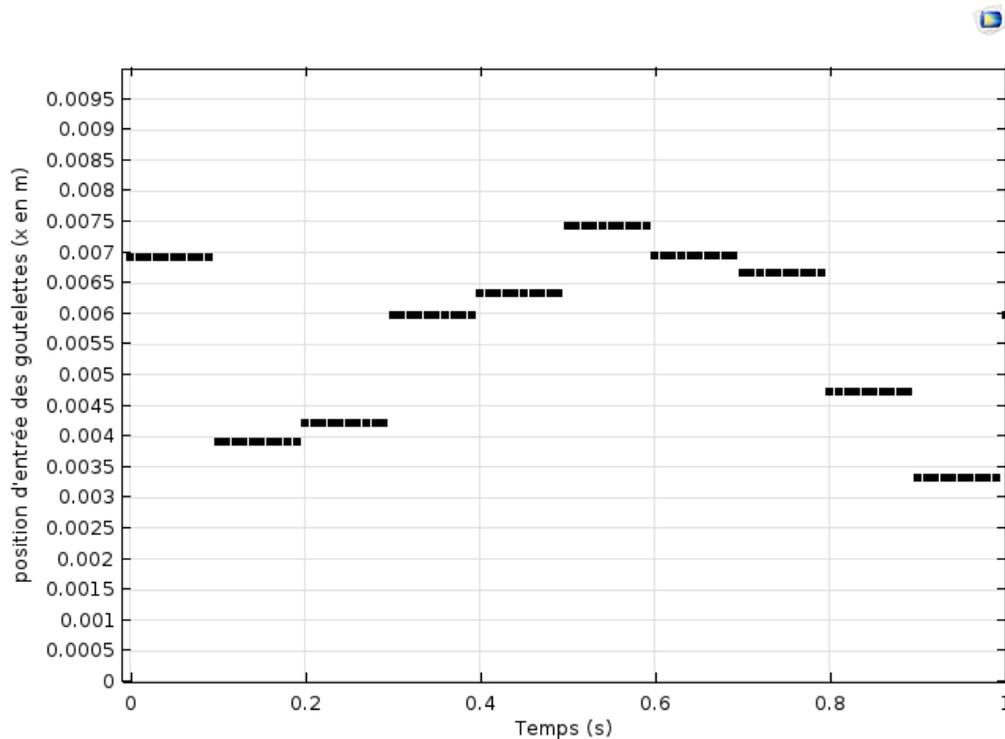


Figure III-6 : la position d'entrée des gouttelettes donnée par une fonction aléatoire

Pour donner la forme circulaire aux gouttelettes introduites, la fonction qui définit la fraction volumique évolue en fonction du temps et de la position  $x$  à l'entrée du canal. A l'entrée du canal, on combine une fonction de vitesse d'introduction de gouttelettes avec une fonction aléatoire de position de ces gouttelettes ce qui donne la forme quasi-circulaire aux gouttelettes. La Figure III-7 montre un exemple de répartition temporelle de l'épaisseur de matière introduite à l'entrée du canal issue de la combinaison des fonctions décrites précédemment. La Figure III-8 illustre l'introduction d'une gouttelette de PE dans le PP de façon aléatoire.

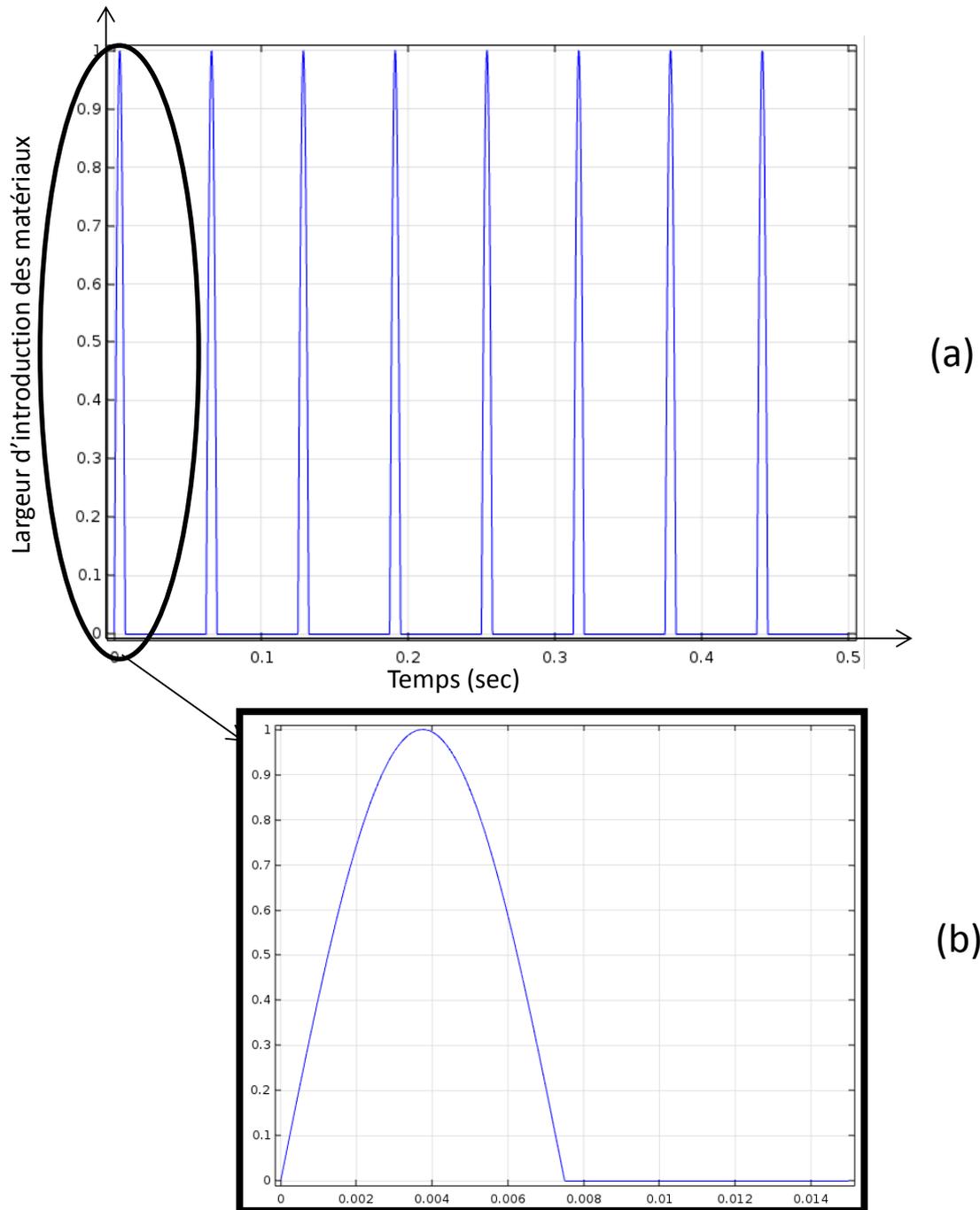


Figure III-7 : la courbe représentant la fonction d'introduction de PE pour avoir la forme sphérique

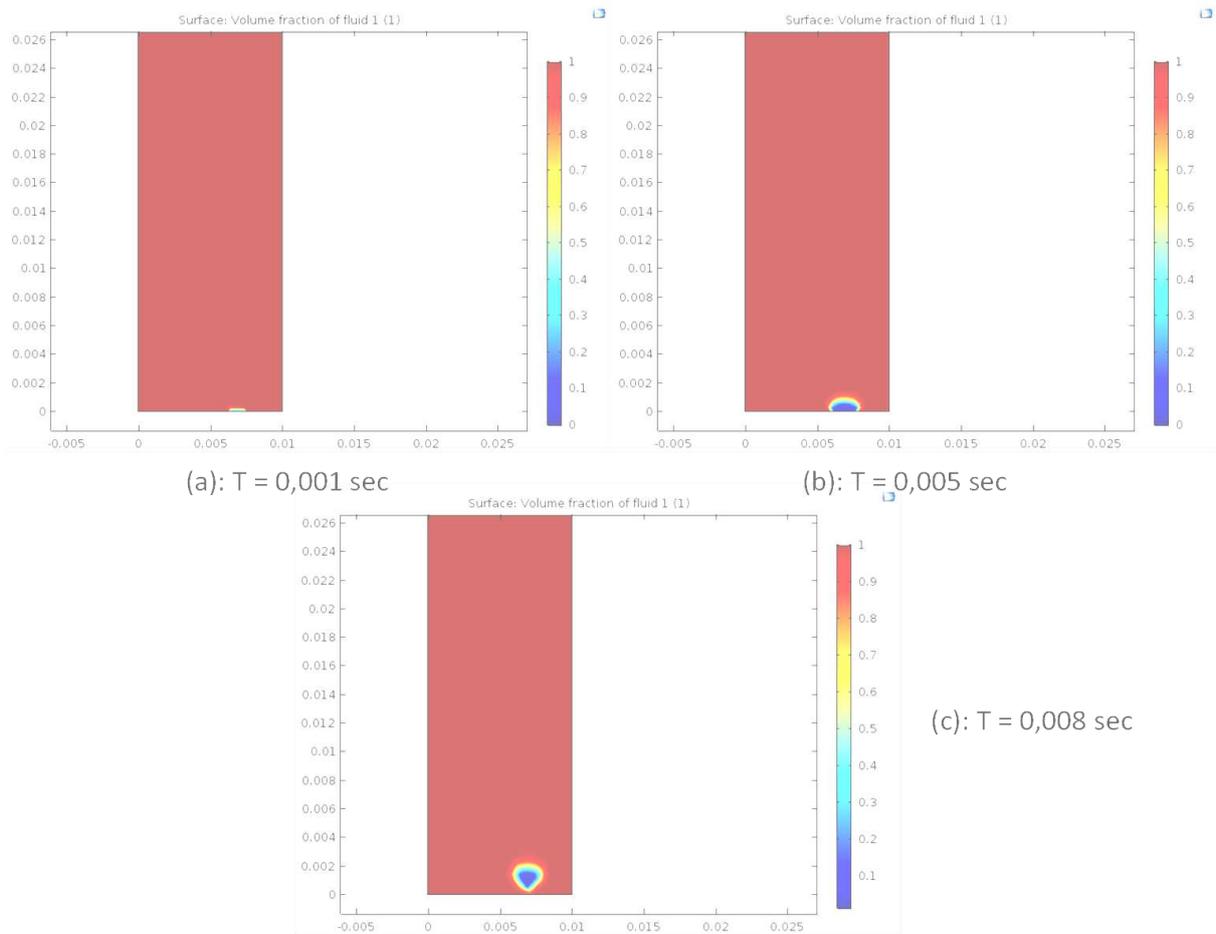


Figure III-8 : l'introduction du PE dans PP d'une façon aléatoire

Les résultats du modèle d'introduction aléatoire des particules sont présentés dans la Figure III-9.

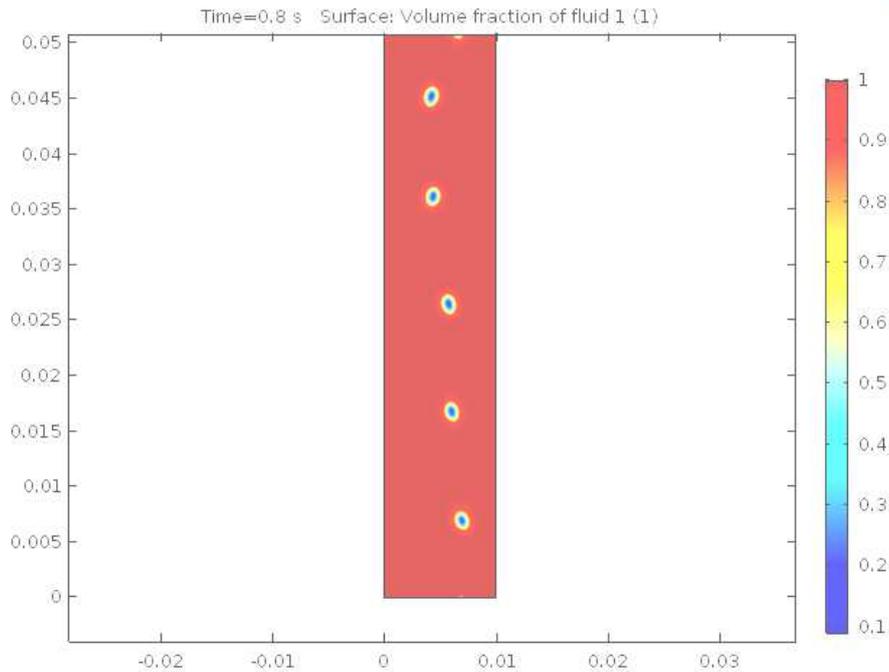


Figure III-9 : le comportement du PE dans PP avec une introduction aléatoire des gouttelettes

Nous observons que les gouttelettes ne subissent ni déformation ni allongement, ce qui confirme également toutes les hypothèses retenues dans ce travail.

En confirmant le comportement morphologique du PE dans le PP, nous avons décidé de développer une équation analytique qui décrit le comportement rhéologique des mélanges de PP / PE avec une présence diluée de PE, avec une morphologie de PE sous forme de gouttelettes.

## III.2 Modèle analytique pour étudier le comportement thermo-rhéologique du mélange de PP/PE

### III.2.1 L'étude rhéologique sur l'influence de la présence diluée du PE dans PP

Afin de comprendre l'effet de la présence de PE dans du PP sur le comportement rhéologique de ce mélange, on considère un écoulement de suspension où le fluide matrice se comporte selon une loi de puissance. Nous avons adopté l'approche proposée par Lauffer dans l'article [84]. Cette approche de Lauffer traite le cas d'un fluide newtonien avec des suspensions sphériques. Nous l'avons transposée au cas d'un fluide non-newtonien. Le concept du modèle présenté dans ce travail est de considérer un mélange de polymères (PP+PE) comme une suspension où on considère le polymère PP comme fluide matrice, tandis que le polymère PE se disperse comme des particules rigides sphériques non-colloïdales dans le PP (Figure III-10).

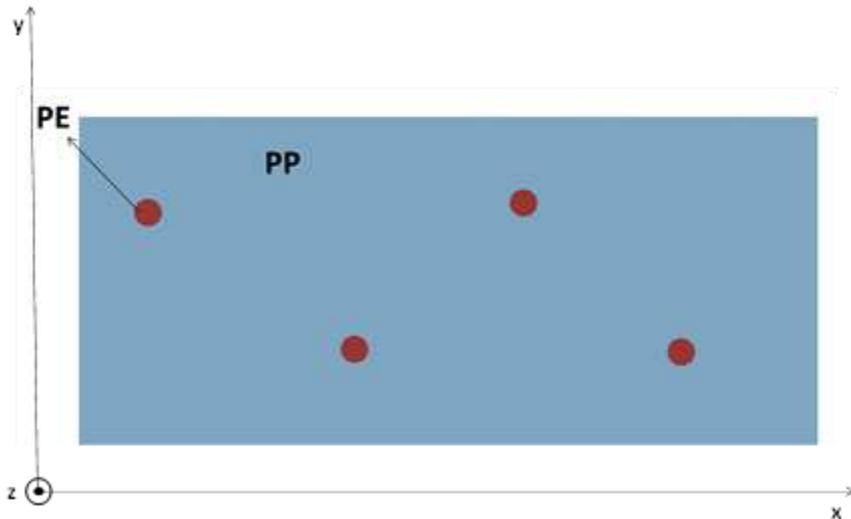


Figure III-10 : dispersion diluée de gouttelettes sphériques non-colloïdales du PE dans le PP

En assimilant l'énergie macroscopique dissipée par le fluide suspendu homogénéisé et l'énergie microscopique locale dans le mélange, on peut obtenir une équation équivalente de la viscosité ( $\eta^{hom}$ ) relative à la fraction volumique des suspensions  $\phi$ , à l'indice de loi de puissance  $n$  et à la viscosité du fluide matrice  $\eta_m$ .

Dans notre calcul, on divise l'énergie microscopique en deux termes afin de la déterminer. Le premier terme correspond à l'énergie dissipée par le fluide matrice sous forme de dissipation visqueuse due à l'augmentation de la vitesse de cisaillement liée à la présence des particules ( $W_1$ ). Le deuxième terme est l'énergie dissipée par la sphère du fait de sa rotation dans le fluide en écoulement ( $W_2$ ).

En remplaçant la suspension par un fluide homogénéisé d'une viscosité équivalente  $\eta^{hom}$ , on peut écrire que l'énergie totale dissipée par ce fluide équivalent ( $W$ ) est la somme des deux énergies microscopiques ( $W_1$ ) et ( $W_2$ ) (Équation III-20).

$$W = W_1 + W_2$$

Équation III-20

On commence notre étude par le calcul de l'énergie due à la dissipation visqueuse du fluide matrice. On détaille ci-dessous la démarche utilisée.

Nous considérons un écoulement de cisaillement simple entre deux plaques parallèles séparées (surface  $S$ ) par une petite distance  $L$  (Figure III-11).

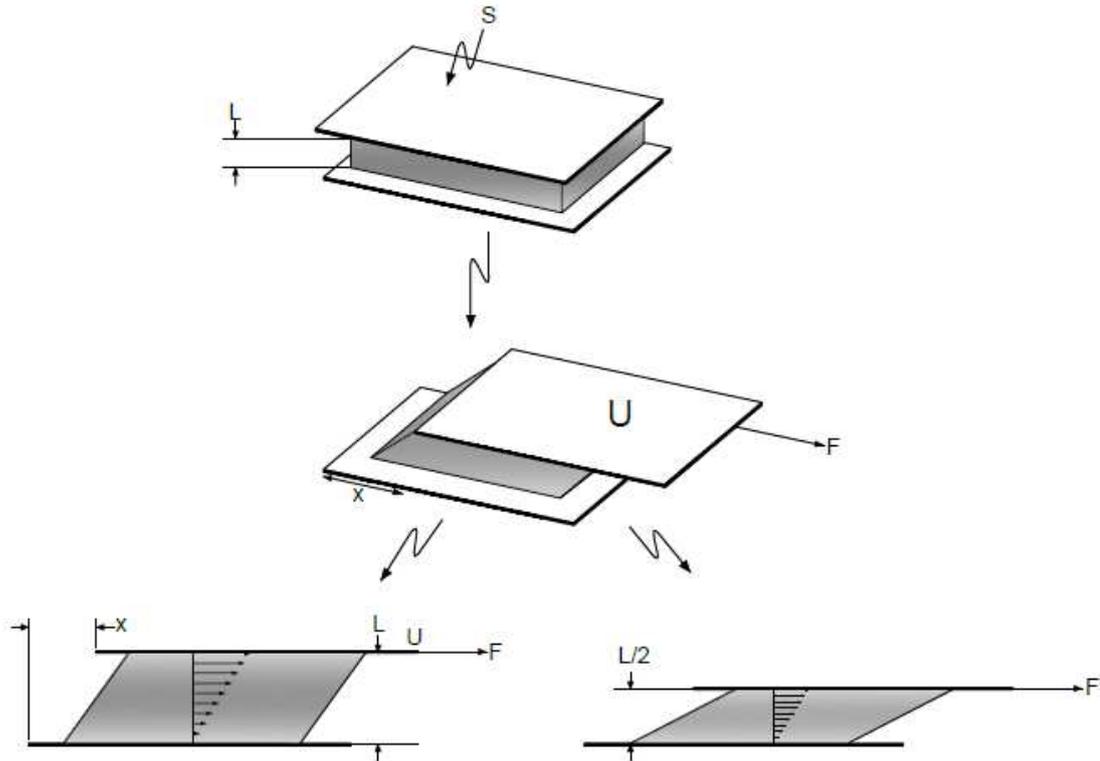


Figure III-11 : écoulement de cisaillement simple

La plaque inférieure est maintenue fixe tandis que la plaque supérieure est mise en mouvement avec une vitesse  $U$ . Le mouvement de la couche supérieure de fluide entraînera le déplacement des couches de fluide inférieures.

Lorsque l'état d'équilibre est établi, la vitesse de la couche la plus basse, qui est en contact avec la plaque fixe, sera nulle, tandis que la couche la plus haute se déplacera avec la vitesse  $U$ . La vitesse de cisaillement entre les deux plaques est alors (Équation III-21) :

$$\dot{\gamma} = \frac{du}{dy} \quad \text{Équation III-21}$$

La force  $F$  est la force nécessaire pour déplacer une couche avec une vitesse  $U$ . Si nous divisons cette force par la surface  $S$ , on trouve la contrainte de cisaillement, qui est proportionnelle à la viscosité et à la vitesse de cisaillement (Équation III-22) :

$$\tau = \frac{F}{S} = \eta \dot{\gamma} \quad \text{Équation III-22}$$

De l'Équation III-22, on peut déduire l'équation de la force  $F$  (Équation III-23) :

$$F = \eta \dot{\gamma} S \quad \text{Équation III-23}$$

Pendant l'intervalle de temps  $t$ , le déplacement de la plaque mobile  $x$  est (Équation III-24) :

$$x = U \cdot t$$

*Équation III-24*

Le produit de la force  $F$  par le déplacement  $x$ , nous donne le travail nécessaire pour déplacer la plaque mobile (Équation III-25) :

$$W = F \cdot x$$

*Équation III-25*

En remplaçant les valeurs de la force  $F$  (Équation III-23) et le déplacement  $x$  (Équation III-24) dans l'Équation III-25, on obtient le travail en fonction de la viscosité, la vitesse de cisaillement, la surface de la plaque, la distance entre les deux plaques et le temps (l'Équation III-26) :

$$W = \eta \cdot \dot{\gamma} \cdot S \cdot U \cdot t = \eta \cdot \dot{\gamma} \cdot S \cdot \dot{\gamma} \cdot L \cdot t$$

$$W = \eta \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot S \cdot L \cdot t$$

*Équation III-26*

Si on considère un fluide homogène équivalent avec une viscosité homogène  $\eta^{hom}$  et une vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}_0$ , le travail dissipé par ce fluide s'écrit (Équation III-27) :

$$W = \eta^{hom} \cdot \dot{\gamma}_0^2 \cdot S \cdot L \cdot t$$

*Équation III-27*

Après l'addition des sphères rigides dans un fluide pseudo-plastique, le fluide matrice occupe une hauteur équivalente à  $L(1-\phi)$  [84]. Ainsi, le déplacement de la plaque supérieure peut être écrit comme (Équation III-28) :

$$U = \dot{\gamma}L(1 - \phi)$$

*Équation III-28*

Le travail par la dissipation visqueuse du fluide matrice ( $W_I$ ), se comportant selon une loi-de puissance, peut être écrit comme suit (Équation III-29) :

$$W_1 = \eta \dot{\gamma}^2 \cdot S \cdot L(1 - \phi) \cdot t$$

$$W_1 = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \dot{\gamma}^2 \cdot S \cdot L(1 - \phi) \cdot t$$

$$W_1 = K \cdot \dot{\gamma}^{n+1} \cdot S \cdot L(1 - \phi) \cdot t$$

*Équation III-29*

L'introduction des sphères rigides dans un polymère de loi de puissance conduit à une augmentation de la vitesse de cisaillement comme expliqué par Domurath [67]. L'Équation I-18 donne la description de la relation entre la vitesse de cisaillement après l'introduction des sphères et la vitesse de cisaillement initiale. On remplace cette relation dans l'Équation III-29 pour calculer  $W_I$  (Équation III-30).

$$W_1 = K \cdot \frac{\dot{\gamma}_0^{n+1}}{(1 - \phi)^{n+1}} \cdot S \cdot L(1 - \phi) \cdot t$$

$$W_1 = K \cdot \frac{\dot{\gamma}_0^{n+1}}{(1-\phi)^n} \cdot S \cdot L \cdot t$$

Équation III-30

Afin de calculer le travail dissipé par la rotation des sphères dans le fluide, nous avons suivi la démarche suivante.

En considérant que le mélange est dilué, on néglige les interactions entre les gouttelettes. Dans ce cas, on fait l'étude sur une seule sphère et on multiplie l'énergie sur une seule sphère par le nombre de sphères dans l'écoulement.

Dans un système de coordonnées cylindriques, on considère une sphère de rayon  $r_1$  (représentant une gouttelette de PE), tournant autour de l'axe vertical ( $z$ ) avec une vitesse angulaire  $\Omega$  (rd/s) (Figure III-12).

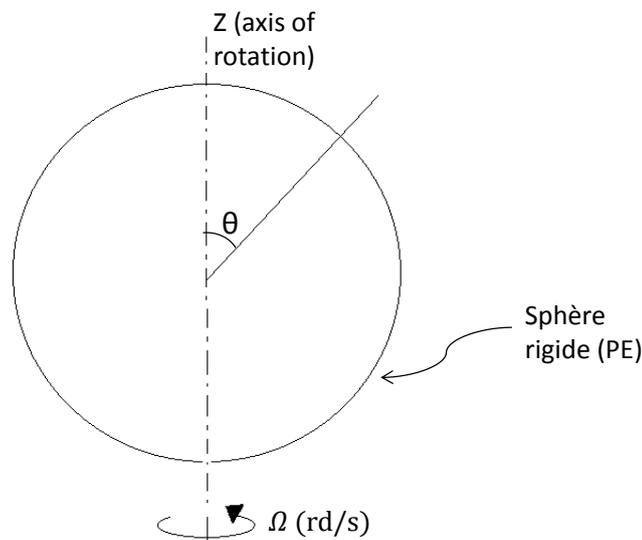


Figure III-12 : schéma 2-D d'une sphère rigide de PE tournant autour de l'axe ( $z$ )

La surface de la sphère peut être divisée en un très grand nombre d'anneaux de rayon  $r_1 \cdot \sin\theta$  et de hauteur infinitésimale  $r_1 \cdot \delta\theta$  tournant autour de l'axe vertical ( $z$ ).

A une distance  $r$  du centre de la sphère pour une valeur particulière de  $\theta$ , un anneau liquide (représentant la matrice en PP) de rayon  $r \cdot \sin\theta$  et d'épaisseur  $r \cdot \delta\theta$  tourne également mais avec une vitesse différente (Figure III-13).

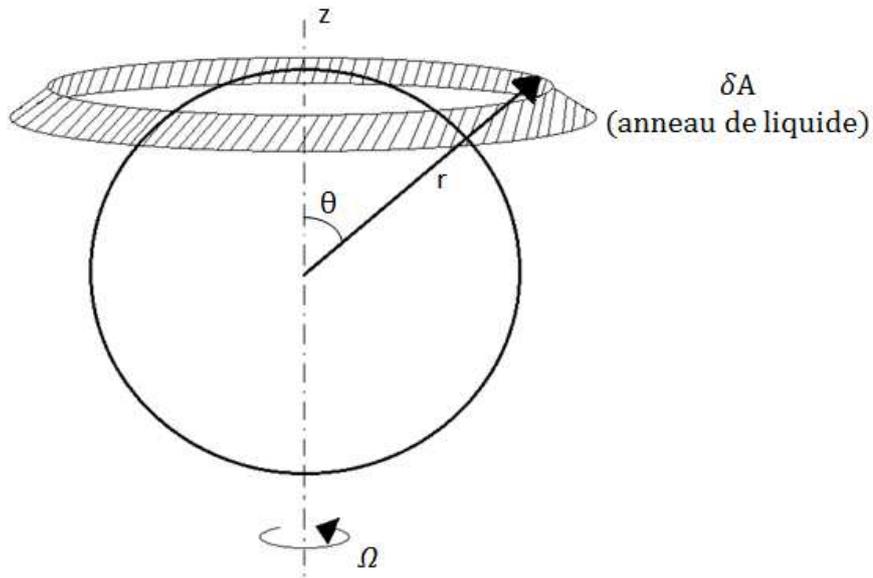


Figure III-13 : diagramme 3-D de la sphère et l'anneau de liquide autour

Ainsi, la surface  $\delta A$  (Figure III-13), de cet anneau liquide est (Équation III-31):

$$\delta A = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sin\theta \cdot r \cdot \delta\theta = 2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sin\theta \cdot \delta\theta \quad \text{Équation III-31}$$

Pour calculer la vitesse de cisaillement qui s'exerce sur la surface  $\delta A$ , on considère l'écoulement de fluide dans une géométrie de Couette [21] (Figure III-14-a), où la surface de la sphère est considérée comme le cylindre interne qui tourne avec une vitesse de rotation  $\Omega$ , tandis que le liquide éloigné ( $r \rightarrow \infty$ ) est considéré comme le cylindre extérieur immobile.

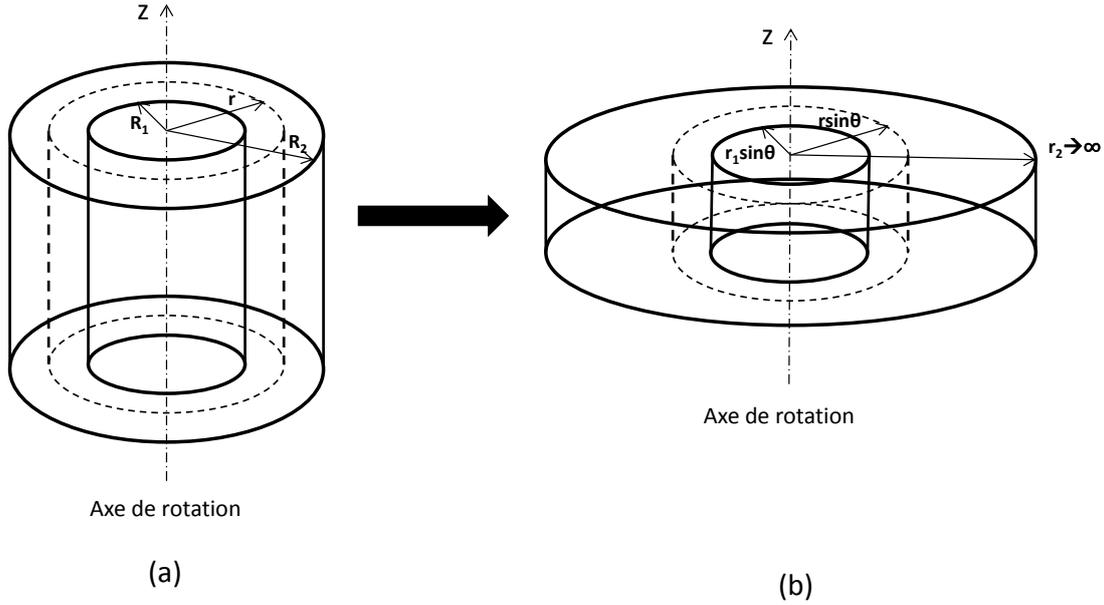


Figure III-14 : (a) écoulement de couette classique ; (b) écoulement de couette infinitésimal considéré dans cette étude

Dans un système de coordonnées cylindriques, le taux de cisaillement est le suivant (Équation III-32) [21] :

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{r} - \frac{dv}{dr} \quad \text{Équation III-32}$$

où  $v$  est la vitesse tangentielle de l'anneau liquide.

En considérant l'écoulement dans une Couette, Agassant [21] a défini la vitesse tangentielle sous la forme suivante (Équation III-33) :

$$v(r) = \frac{R_1^{\frac{2}{n}} \Omega}{R_2^{\frac{2}{n}} - R_1^{\frac{2}{n}}} \left[ \frac{R_2^{\frac{2}{n}} - r^{\frac{2}{n}}}{r^{\frac{2-n}{n}}} \right] \quad \text{Équation III-33}$$

Si on considère la surface infinitésimale comme un rotor de Couette infinitésimal avec des paramètres locaux comme ceux qui sont indiqués dans la Figure III-14-b, les paramètres de l'Équation III-33 doivent être remplacés comme suit :  $R_1$  est remplacé par  $r_1 \cdot \sin \theta$ ,  $r$  par  $r \cdot \sin \theta$  et  $R_2$  par  $r_2 \cdot \sin \theta$  (Équation III-34).

$$v(r) = \frac{(r_1 \cdot \sin \theta)^{\frac{2}{n}} \Omega}{(r_2 \cdot \sin \theta)^{\frac{2}{n}} - (r_1 \cdot \sin \theta)^{\frac{2}{n}}} \left[ \frac{(r_2 \cdot \sin \theta)^{\frac{2}{n}} - (r \cdot \sin \theta)^{\frac{2}{n}}}{(r \cdot \sin \theta)^{\frac{2-n}{n}}} \right] \quad \text{Équation III-34}$$

Dans le cas de suspension, les particules rigides sont de très petit diamètre par rapport à la surface dans laquelle elles s'écoulent. Par conséquent,  $r_2$  est considéré infini ( $r_2 \rightarrow \infty$ ) par rapport à  $r_1$ . Cela conduit à l'équation simplifiée suivante (Équation III-35) :

$$v(r) = \frac{r_1^{\frac{2}{n}} \Omega}{r^{\frac{2-n}{n}}} \quad \text{Équation III-35}$$

Dans la géométrie d'un Couette traditionnel, le rayon est défini par  $r$ , mais dans notre étude, on désigne le rayon par  $r \cdot \sin\theta$ .

Ainsi, en remplaçant le rayon du Couette traditionnel par  $r \cdot \sin\theta$ , obtient l'Équation III-36 :

$$v(r) = \frac{r_1^{\frac{2}{n}} \cdot \sin\theta}{r^{\frac{2-n}{n}}} \Omega \quad \text{Équation III-36}$$

En remplaçant l'expression de la vitesse tangentielle (Équation III-36) dans l'Équation III-32, cela nous permet de calculer la vitesse de cisaillement (Équation III-37) :

$$\begin{aligned} \dot{\gamma} &= \frac{v}{r} - \frac{dv}{dr} = \frac{\frac{r_1^{\frac{2}{n}} \cdot \sin\theta}{r^{\frac{2-n}{n}}} \Omega}{r} - \frac{r_1^{\frac{2}{n}} \cdot \sin\theta}{r^{\frac{2-n}{n}}} \Omega \left( \frac{1}{r^{\frac{2-n}{n}+1}} \right) \left( \frac{n-2}{n} \right) \\ &= \frac{r_1^{\frac{2}{n}} \cdot \sin\theta}{r^{\frac{2}{n}}} \Omega \left( 1 - \frac{n-2}{n} \right) \end{aligned}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{r_1^{\frac{2}{n}} \cdot \sin\theta}{r^{\frac{2}{n}}} \Omega \left( \frac{2}{n} \right) \quad \text{Équation III-37}$$

La vitesse de cisaillement dans le fluide à la surface de la sphère ( $\dot{\gamma} (r = r_1)$ ) est donnée dans l'Équation III-38 :

$$\dot{\gamma} = \Omega \left( \frac{2}{n} \right) \sin\theta \quad \text{Équation III-38}$$

La force de friction tangentielle infinitésimale, exercée à la surface du liquide en contact avec la sphère ( $\delta A$  pour  $r = r_1$ ), est le produit entre la viscosité, la surface et la vitesse de cisaillement (Équation III-39).

$$\begin{aligned}\delta F &= \eta. \delta A. \dot{\gamma} = K. \dot{\gamma}^{n-1}. 2. \pi. r_1^2. \sin \theta. \delta \theta. \dot{\gamma} \\ &= 2. \pi. r_1^2. \sin \theta. \delta \theta. K \left( \Omega \frac{2}{n} \sin \theta \right)^n\end{aligned}$$

$$\delta F = 2. \pi. K. r_1^2. \sin^{n+1} \theta \left( \frac{2}{n} \Omega \right)^n . \delta \theta$$

*Équation III-39*

Le couple,  $\delta M$  (Équation III-40), sur la surface de l'anneau liquide en contact avec la sphère est calculé en multipliant la force appliquée sur cet anneau liquide par la distance à l'axe (z) :

$$\delta M = \delta F. r_1. \sin \theta = 2. \pi. K. r_1^3. \sin^{n+2} \theta. \left( \frac{2}{n} \Omega \right)^n . \delta \theta$$

*Équation III-40*

Le travail effectué lors d'une rotation est calculé en multipliant le couple sur l'anneau  $\delta M$  par la vitesse de rotation de cet anneau  $\Omega$  et l'intervalle de temps  $t$  (Équation III-41):

$$\delta W_2 = 2. \pi. K. r_1^3. \sin^{n+2} \theta. \delta \theta. (\Omega)^n \left( \frac{2}{n} \right)^n . \Omega. t$$

$$\delta W_2 = 2. \pi. K. r_1^3. \sin^{n+2} \theta. \delta \theta. (\Omega)^{n+1} \left( \frac{2}{n} \right)^n . t$$

*Équation III-41*

En remplaçant la vitesse de rotation  $\Omega$  par la relation en fonction de la vitesse de cisaillement (Équation III-38), on trouve l'expression du travail sur un anneau de sphère (Équation III-42) :

$$\delta W_2 = 2. \pi. K. r_1^3. \sin^{n+2} \theta. \delta \theta. \left( \dot{\gamma} \frac{n-1}{2 \sin \theta} \right)^{n+1} \left( \frac{2}{n} \right)^n . t$$

$$\delta W_2 = 2. \pi. K. r_1^3. \sin \theta. \delta \theta. (\dot{\gamma})^{n+1} \frac{n}{2}. t$$

*Équation III-42*

Pour calculer l'énergie dissipée sur toute la sphère, on intègre  $\delta W$  sur  $\theta$  entre 0 et  $\pi$ , ce qui donne (Équation III-43) :

$$\Delta W_2 = \int_0^\pi 2. \pi. K. r_1^3. \sin \theta. (\dot{\gamma})^{n+1} \frac{n}{2}. \delta \theta. t$$

$$\Delta W_2 = 2. \pi. K. r_1^3. (\dot{\gamma})^{n+1} \frac{n}{2}. 2. t$$

*Équation III-43*

En introduisant  $m$  sphères solides de rayon  $r_l$  dans le fluide, on obtient la valeur de  $W_2$  qui décrit le travail total dissipé par les  $m$  sphères, (Équation III-44):

$$W_2 = m. \Delta W_2$$

$$W_2 = m. 2. \pi. K. r_1^3. (\dot{\gamma})^{n+1} \frac{n}{2}. 2. t = m. 4. \pi. K. r_1^3. (\dot{\gamma})^{n+1} \frac{n}{2}. t \quad \text{Équation III-44}$$

Le volume de la sphère est  $V_{sphere} = \frac{4}{3}\pi r_1^3$ , donc la fraction volumique  $\phi$  est liée aux  $m$  sphères ( $V_{sphères}$ ) est (Équation III-45):

$$\phi = \frac{V_{sphères}}{V_t} = \frac{m \frac{4}{3}\pi. r_1^3}{V_t} \quad \text{Équation III-45}$$

Donc, en remplaçant la variable  $m$  issue de l'Équation III-45 dans l'Équation III-44, on obtient (Équation III-46) :

$$W_2 = 4. \pi. K. r_1^3. (\dot{\gamma})^{n+1} \frac{n}{2}. t. \frac{3V_t\phi}{4\pi r_1^3}$$

$$W_2 = K. (\dot{\gamma})^{n+1} \frac{3n}{2} \phi. V_t. t \quad \text{Équation III-46}$$

Si on remplace  $\dot{\gamma}$  par son expression dépendant de  $\dot{\gamma}_0$  selon l'Équation I-18, on obtient l'Équation III-47 :

$$W_2 = K. \frac{\dot{\gamma}_0^{n+1}}{(1-\phi)^{n+1}} \frac{3n}{2} \phi. V_t. t \quad \text{Équation III-47}$$

Comme indiqué dans l'Équation III-20, le travail total  $W$  est égal à la somme de  $W_1$  et  $W_2$ , En égalisant les deux travaux, on obtient (Équation III-48) :

$$W = W_1 + W_2$$

$$\eta^{hom} \dot{\gamma}_0^2 V_t t = K \frac{\dot{\gamma}_0^{n+1}}{(1-\phi)^n} \cdot V_t \cdot t + K \frac{\dot{\gamma}_0^{n+1}}{(1-\phi)^{n+1}} \cdot \frac{3n}{2} \phi \cdot V_t \cdot t$$

$$\eta^{hom} \dot{\gamma}_0^2 = K \frac{\dot{\gamma}_0^{n+1}}{(1-\phi)^n} + K \frac{\dot{\gamma}_0^{n+1}}{(1-\phi)^{n+1}} \frac{3n}{2} \phi \quad \text{Équation III-48}$$

En simplifiant par  $\dot{\gamma}_0^2$  dans l'Équation III-48, on obtient une relation entre la viscosité et la viscosité du fluide matrice (Équation III-49):

$$\eta^{hom} = K \frac{\dot{\gamma}_0^{n-1}}{(1-\phi)^n} + K \frac{\dot{\gamma}_0^{n-1}}{(1-\phi)^{n+1}} \frac{3n}{2} \phi = \frac{K \dot{\gamma}_0^{n-1}}{(1-\phi)^n} \left( 1 + \frac{\frac{3n}{2} \phi}{1-\phi} \right) \quad \text{Équation III-49}$$

Pour un mélange de fluide très dilué, on peut réécrire l'Équation III-49 sous la forme suivante (Équation III-50):

$$\eta^{hom} = \eta_m(1 + n\phi) \left( 1 + (1 + \phi) \left( \frac{3n}{2} \phi \right) \right)$$

$$\eta^{hom} = \eta_m \left( 1 + \frac{5n}{2} \phi + \frac{3n(1+n)}{2} \phi^2 + \frac{3n^2}{2} \phi^3 \right) \quad \text{Équation III-50}$$

Quand  $\phi < 0,03$ , on peut simplifier de l'Équation III-50, ce qui donne la viscosité équivalente sous la forme donnée dans l'Équation III-51:

$$\eta^{hom} = (1 + 2,5n\phi) \eta_m \quad \text{Équation III-51}$$

Cette expression a été identifiée par d'autres auteurs expérimentalement [65].

On remarque que si  $n=1$ , l'Équation III-51 revient à l'expression d'Einstein :

$$\eta^{hom} = (1 + 2,5\phi) \eta_m \quad \text{Équation III-52}$$

Dans cette partie, on a étudié l'effet de la présence du PE dans du PP sur la viscosité du mélange. Avant de clore notre étude thermo-rhéologique, on a fait une étude thermique dans les mêmes conditions d'écoulements présentées ci-dessus.

### III.3 L'étude thermique concernant l'influence de la présence diluée du PE dans PP

Dans cette partie, on étudie l'effet de la présence des particules rigides dans un fluide pseudo-plastique sur le comportement thermique de ce mélange pendant la mise en œuvre.

On commence cette étude par décrire l'équation de chaleur dans l'Équation III-53 :

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = \lambda \overrightarrow{\Delta T} + \dot{W} \quad \text{Équation III-53}$$

La variation de l'énergie interne peut s'écrire sous la forme suivante (Équation III-54) :

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p (\vec{u} \cdot \overrightarrow{grad T}) \quad \text{Équation III-54}$$

Dans un écoulement cylindrique, la vitesse est :

$$\vec{u} = \begin{cases} u = 0 \\ v = 0 \\ w(r) \end{cases}$$

$$\overrightarrow{\text{grad } T} \begin{vmatrix} \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \\ \frac{\partial T}{\partial \theta} \\ \frac{\partial T}{\partial z} \end{vmatrix}$$

$$\overrightarrow{\Delta T} \begin{vmatrix} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \\ \frac{1}{r} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} \\ \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \end{vmatrix}$$

Par symétrie :  $\frac{\partial T}{\partial \theta} = 0$

Selon l'Équation III-54, la variation d'énergie interne est (Équation III-55) :

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = \rho C_p (\vec{u} \cdot \overrightarrow{\text{grad } T}) = \rho C_p \left( u \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + v \cdot \frac{\partial T}{\partial \theta} + w(r) \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad \text{Équation III-55}$$

$$= \rho C_p \left( w(r) \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right)$$

Le terme de diffusion est (Équation III-56) :

$$\lambda \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] \quad \text{Équation III-56}$$

Et le terme de source est (Équation III-57) :

$$\dot{W} = \eta \dot{\gamma}^2 \quad \text{Équation III-57}$$

Pour savoir dans quel régime d'écoulement nous sommes, nous avons calculé le nombre de Cameron (Équation III-58) :

$$Ca = \frac{aL}{\bar{V}R^2} \quad \text{Équation III-58}$$

Pour des polymères, la diffusivité thermique  $a$  est de l'ordre  $10^{-7}$ , et la vitesse moyenne  $\bar{V} > 0,1$  m/s pour une longueur du canal  $L = 0,3$  m et un rayon  $R = 0,005$  m. Ces valeurs nous donnent un nombre de Cameron  $\approx 10^{-2}$ . On peut conclure alors que le régime d'écoulement dans la filière est adiabatique.

Dans un régime adiabatique, le terme de conduction est nul.

On calcule les énergies sur tout le volume par intégrer chaque terme sur le volume  $V$ .

Le terme d'énergie interne ou terme de transport (TT) est calculé comme suit (Équation III-59) :

$$\begin{aligned} TT &= \int_0^R \rho C \left( w(r) \cdot \frac{dT}{dz} \right) dV \\ &= \rho C \frac{dT}{dz} \int_0^R \left( \frac{3n+1}{n+1} \right) V \left( 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^{n+\frac{1}{n}} \right) 2\pi r dr dz \end{aligned}$$

$$TT = \pi R^2 \rho C V dT$$

*Équation III-59*

Le terme source (TS) est calculé dans l'Équation III-60 :

$$TS = \int_0^R \dot{W} dV = \int_0^R K \dot{\gamma}^{n+1} dV = \int_0^R K \left( \frac{dw}{dr} \right)^{n+1} 2\pi r dr dz$$

*Équation III-60*

De l'Équation III-17, on peut calculer la dérivée de la vitesse qui donne (Équation III-61) :

$$\frac{dw}{dr} = -\frac{3n+1}{n} \frac{r^{\frac{1}{n}}}{R^{\frac{n+1}{n}}} V$$

*Équation III-61*

En remplaçant l'Équation III-61 dans l'Équation III-60, on obtient le terme TS (Équation III-62) :

$$TS = \frac{2\pi K V^{n+1}}{R^{n-1}} \left( \frac{3n+1}{n} \right)^n dz = \frac{2\pi K V^{n-1} V^2}{R^{n-1}} \left( \frac{3n+1}{n} \right)^n dz$$

*Équation III-62*

De l'Équation III-19, on remplace la vitesse moyenne par son expression en fonction de la vitesse de cisaillement, on détermine alors le terme de source en fonction de la viscosité du système (Équation III-63).

$$TS = 2\pi \eta V^2 \left( \frac{3n+1}{n} \right) dz$$

*Équation III-63*

En égalisant le terme de transport avec le terme de source, on obtient l'Équation III-64 :

$$dT = \frac{2\eta V}{\rho C R^2} \left( \frac{3n+1}{n} \right) dz$$

*Équation III-64*

Ainsi, l'équation de la température en fonction de  $z$  s'écrit (Équation III-65) :

$$\bar{T}(z) = \frac{2\eta V}{\rho C R^2} \left( \frac{3n+1}{n} \right) z + T_0$$

*Équation III-65*

Où  $T_0$  est la température du fluide à l'entrée du canal.

Dans le cas de mélanges avec une phase dispersée, on considère comme viscosité du système celle calculée dans le paragraphe précédent (Équation III-51).

Pour la masse volumique et la chaleur spécifique du mélange, on utilise une simple loi de mélange (Équation III-66 et Équation III-67) [85] [86]:

$$\rho^{hom} = \phi \rho_d + (1 - \phi) \rho_m \quad \text{Équation III-66}$$

$$C_p^{hom} = \phi C_{p_d} + (1 - \phi) C_{p_m} \quad \text{Équation III-67}$$

En remplaçant les valeurs de la viscosité, la masse volumique et la chaleur spécifique dans l'Équation III-65, on obtient l'Équation III-68 :

$$\bar{T}^{hom}(z) = \frac{2(1 + 2.5n\phi)\eta_m V}{(\phi \rho_d + (1 - \phi)\rho_m)(\phi C_{p_d} + (1 - \phi)C_{p_m})R^2} \left(\frac{3n + 1}{n}\right) z + \bar{T}_0 \quad \text{Équation III-68}$$

D'après l'Équation III-16, on détermine la vitesse en fonction de la perte de charge :

$$V = \left(\frac{n}{3n + 1}\right) \pi \left(\frac{\Delta P}{2Kz}\right)^{\frac{1}{n}} R^{\frac{3n+1}{n}} \quad \text{Équation III-69}$$

La viscosité homogénéisée du mélange (paragraphe III.2.1) étant décrite par l'Équation III-70 :

$$\eta^{hom} = (1 + 2,5n\phi) \eta_m = (1 + 2,5n\phi) K \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Équation III-70}$$

Et la vitesse de cisaillement est décrite par l'Équation III-71 :

$$\dot{\gamma} = \frac{8\bar{V}}{D} \left(\frac{3n + 1}{4n}\right) \quad \text{Équation III-71}$$

En remplaçant l'Équation III-69 l'Équation III-70 et l'Équation III-71 dans l'Équation III-68, on obtient la relation l'évolution de la température moyenne dans le canal est décrite par l'Équation III-72 :

$$\Delta \bar{T}^{hom}(z) = \frac{\Delta P^{hom}}{\rho^{hom} C_p^{hom}} \quad \text{Équation III-72}$$

On peut conclure de cette relation que la température dans le canal dans un régime adiabatique, pour un fluide homogénéisé ou pour un polymère pur se comportant comme un fluide newtonien ou non-newtonien, est toujours écrite comme la perte de charge divisée par la masse volumique et la chaleur spécifique.

### **III.4 Conclusion**

La présence des résidus d'un polymère d'une viscosité plus élevée que celle du polymère matrice entraîne une morphologie dispersée du polymère minoritaire. La prédiction de l'influence d'un tel polymère sur la thermo-rhéologie du système n'est pas aisée à cause du comportement pseudo-plastique du fluide.

Dans ce chapitre, nous avons développé une expression de la viscosité du fluide de mélange en fonction de l'indice de pseudo-plasticité et de la fraction volumique de la phase dispersée.

Par ailleurs, nous avons mis en œuvre une autre relation pour étudier le comportement thermique du mélange. Le résultat obtenu montre que la température du mélange due à la dissipation visqueuse dépend de l'indice de pseudo-plasticité et de la fraction volumique.



# Chapitre IV

## Résultats et Discussions

|             |   |     |
|-------------|---|-----|
| Chapitre IV | Résultats et Discussions .....  | 87  |
| IV.1        | Effet de la fraction volumique sur le comportement rhéologique des mélanges PP/PE   | 89  |
| IV.1.1      | Sensibilité du comportement thermo-rhéologique du mélange PP/PE à faible concentration en PP en fonction de la fraction volumique ..... | 90  |
| IV.1.2      | Sensibilité du comportement thermo-rhéologique du mélange PP/PE à faible concentration de PE .....                                      | 92  |
| IV.1.3      | Sensibilité de la viscosité en fonction du diamètre du canal .....  | 99  |
| IV.2        | Conclusion .....  | 101 |



Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des mesures expérimentales obtenus au cours du procédé d'injection (chapitre II). Ces résultats sont utilisés pour valider les modèles analytiques en particulier le modèle développé dans ce travail. A cause des difficultés rencontrées pour mesurer le champ de température pendant la mise en œuvre, on présente dans ce chapitre l'évolution du comportement thermique de l'écoulement due à la présence des particules d'un point de vue analytique. Nous montrons cette variation de température ainsi que la variation de la perte de charge du mélange afin de voir quelle grandeur mesurable est la plus sensible pour détecter une présence des résidus dans un polymère recyclé.

## IV.1 Effet de la fraction volumique sur le comportement rhéologique des mélanges PP/PE

Afin d'analyser l'effet de la variation de la fraction volumique sur la pression mesurée, nous avons injecté des mélanges de PP/PE de différentes fractions volumiques de PE et ce, à différentes vitesses d'injection (Montage sur presse à injecter paragraphe II.2.2.2). Nous présentons les résultats dans la Figure IV-1.

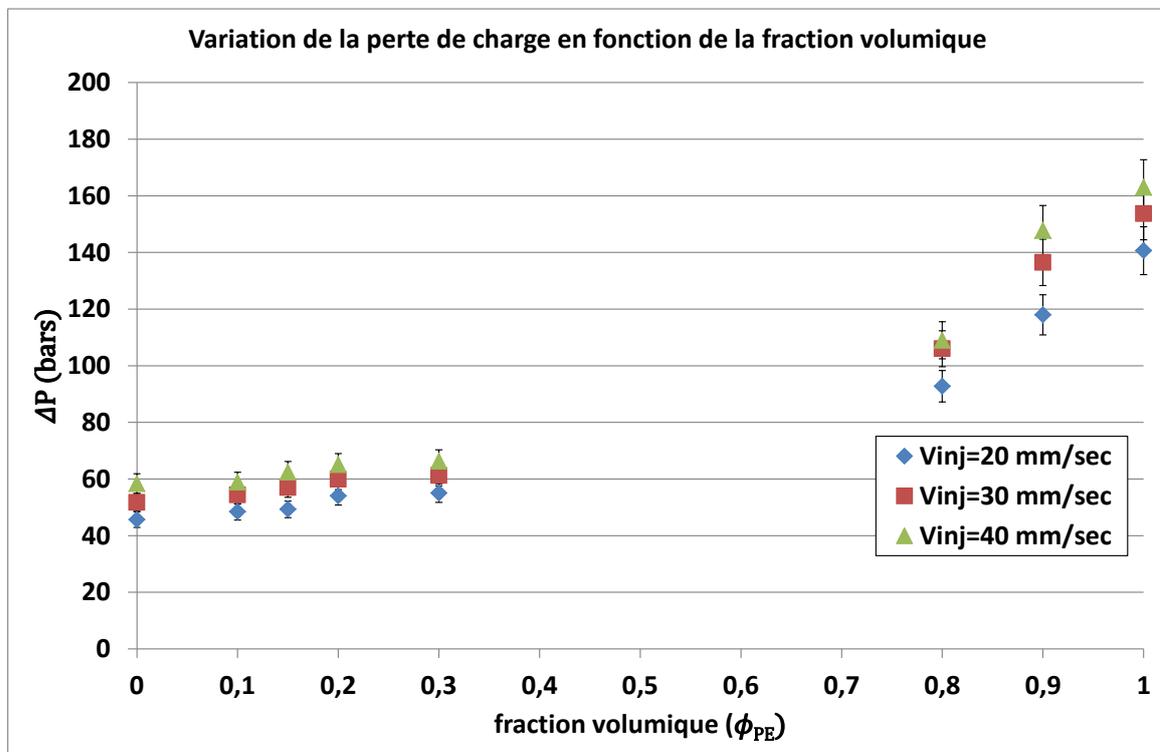


Figure IV-1 : la perte de charge des différents mélanges de PP/PE à différentes vitesses de cisaillement

D'après la Figure IV-1, nous observons la variation de la perte de charge en fonction de la fraction volumique de PE pour trois vitesses d'injection différentes. Aux faibles fractions volumiques de PE, la variation de la perte de charge est moins visible qu'aux fractions volumiques plus élevées. Cette observation peut s'expliquer par le fait que le PP a un effet lubrifiant sur l'écoulement en raison de sa viscosité plus faible (paragraphe III.1) [87].

Nous avons montré en nous basant sur les travaux rapportés dans la bibliographie (paragraphe I.6.4) et par notre modèle numérique (paragraphe III.1), qu'il existe deux morphologies différentes pour les mélanges du PP/PE. Pour une faible concentration du

PE, nous utiliserons des lois pour la morphologie dispersée des gouttelettes de PE dans le PP, tandis que nous utiliserons des lois de comportement multicouche de polymères pour prédire la viscosité du mélange de PP/PE avec une forte concentration de PE.

Nous avons commencé par déterminer la sensibilité du comportement rhéologique et du comportement thermique à la fraction volumique dans le cas de la présence de PP dilué dans le PE.

### IV.1.1 Sensibilité du comportement thermo-rhéologique du mélange PP/PE à faible concentration en PP en fonction de la fraction volumique

On a commencé par étudier la sensibilité du signal de pression dans le cas d'une forte concentration de PE  $\phi \sim 1$  (cas d'une pollution d'une matrice de PE par du PP). La viscosité du PP étant inférieure à celle du PE, la phase de PP s'étire dans la matrice de PE créant un effet de lubrification sur le PE, entraînant une chute de la pression mesurée lors de l'écoulement du mélange [57].

Dans la bibliographie, nous avons trouvé plusieurs lois de mélanges qui décrivent la viscosité des mélanges de deux polymères où un polymère moins visqueux est dispersé dans un polymère plus visqueux. Ces différentes lois sont résumées dans le Tableau IV-1 :

| Modèle                              | Viscosité du mélange   |
|-------------------------------------|--|
| Hashin borne supérieure [61]        | $\eta^{hom} = \eta_{PP} + \frac{\phi}{\frac{1}{\eta_{PE} - \eta_{PP}} + \frac{1}{2} \frac{(1 - \phi)}{\eta_{PP}}}$ |
| Hashin borne inférieure [61]        | $\eta^{hom} = \eta_{PE} + \frac{1 - \phi}{\frac{1}{\eta_{PP} - \eta_{PE}} + \frac{1}{2} \frac{\phi}{\eta_{PE}}}$   |
| Lees [61] [88]                      | $\frac{1}{\eta^{hom}} = \frac{\phi}{\eta_{PE}} + \frac{1 - \phi}{\eta_{PP}}$                                       |
| Loi d'additivité logarithmique [62] | $\log \eta^{hom} = \phi \log \eta_{PE} + (1 - \phi) \log \eta_{PP}$  |

Tableau IV-1 : les différentes lois trouvées dans la littérature décrivant la viscosité du mélange PP/PE avec une présence diluée de PP

Les différents modèles présentés dans le Tableau IV-1 prédisent une expression de la viscosité du mélange. Pour la comparaison, on a besoin de déterminer la relation permettant de calculer la perte de charge. Pour cela, on écrit la relation entre la viscosité et la pression (Équation IV-1) :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{R \cdot \Delta P}{2L \dot{\gamma}}$$

Équation IV-1

Ainsi, en remplaçant l'Équation IV-1 dans les différents modèles, on écrit l'expression de la perte de charge du mélange en écoulement en fonction de celle des polymères purs (Tableau IV-2) :

| Modèle                         | Perte de charge du mélange   |
|--------------------------------|--|
| Hashin borne supérieure        | $\Delta P^{hom} = \Delta P_{PP} + \frac{\phi}{\frac{1}{\Delta P_{PE} - \Delta P_{PP}} + \frac{1(1-\phi)}{2 \Delta P_{PP}}}$        |
| Hashin borne inférieure        | $\Delta P^{hom} = \Delta P_{PE} + \frac{1-\phi}{\frac{1}{\Delta P_{PP} - \Delta P_{PE}} + \frac{1}{2} \frac{\phi}{\Delta P_{PE}}}$ |
| Lees                           | $\frac{1}{\Delta P^{hom}} = \frac{\phi}{\Delta P_{PE}} + \frac{1-\phi}{\Delta P_{PP}}$   |
| Loi d'additivité logarithmique | $\log \Delta P^{hom} = \phi \log \Delta P_{PE} + (1-\phi) \log \Delta P_{PP}$  |

Tableau IV-2 : les différentes lois trouvées dans la littérature décrivant la perte de charge du mélange PP/PE avec une présence diluée de PP

Les valeurs de pertes de charge estimées par les différentes lois dans le Tableau IV-2 ont été comparées aux résultats expérimentaux sur la Figure IV-2.

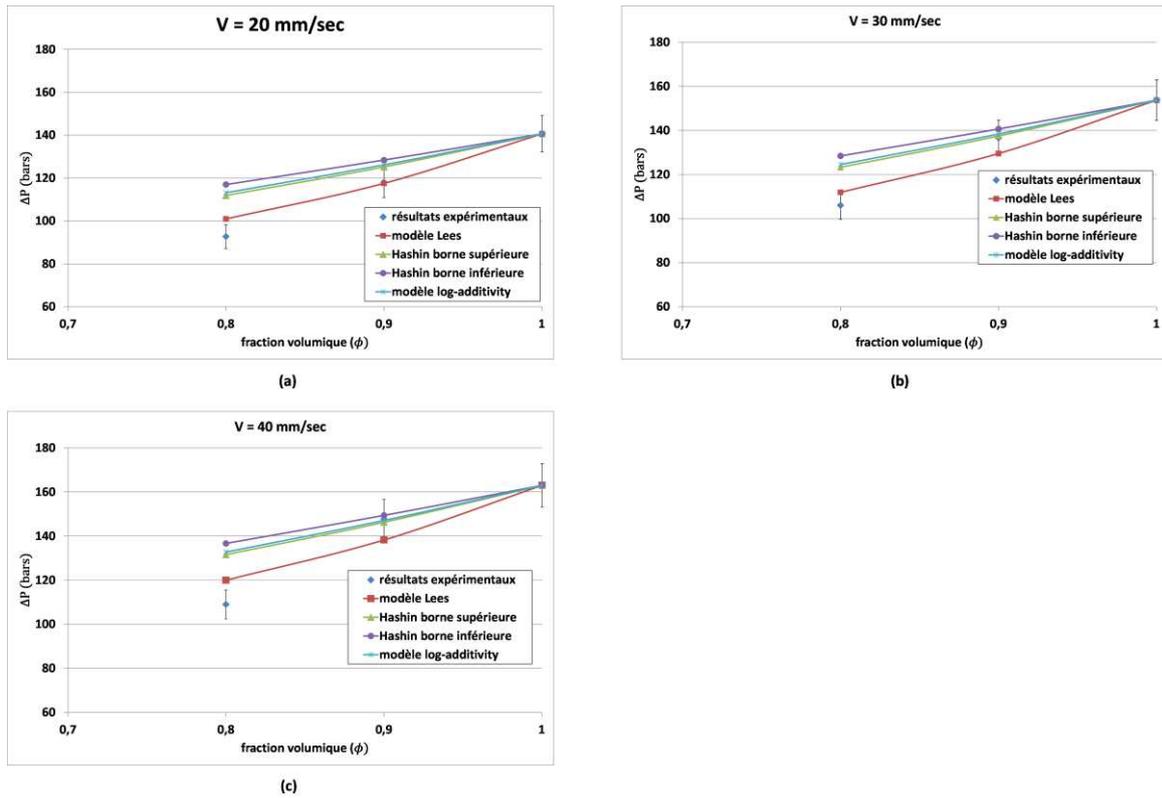


Figure IV-2 : comparaison entre les résultats expérimentaux et les modèles analytiques à différentes vitesses d'injection

Les résultats dans la Figure IV-2 nous montrent que le modèle de Lees prédit le mieux les pertes de charge mesurées dans le cas d'un polymère « fluide » dispersé dans un polymère plus visqueux.

L'étude de la sensibilité de la pression par rapport à la fraction volumique de PE dans du PP pour de faibles concentrations de PE est plus compliquée. Dans la suite de travail, on va analyser l'effet de la présence de PE dilué sur les grandeurs mesurées, pression et température de mélange.

#### IV.1.2 Sensibilité du comportement thermo-rhéologique du mélange PP/PE à faible concentration de PE

Dans le chapitre 3, nous avons développé une nouvelle loi de mélange qui prédit la viscosité équivalente du mélange homogénéisé du PP/PE avec la présence du PE dilué en fonction de l'indice de pseudo-plasticité et de la fraction volumique. Cette loi de comportement de mélange PP/PE a été développée sans utiliser l'approximation de fluide Newtonien. Hypothèse jusque-là utilisée (paragraphe I.6.4.1) au moins partiellement par tous les auteurs y compris ceux qui avaient travaillé sur un fluide pseudo-plastique.

Les différentes lois qui peuvent décrire le comportement rhéologique d'une suspension sont résumées dans le Tableau IV-3.

| Modèle             | Viscosité de mélange  |
|--------------------|---|
| Einstein [63]      | $\eta^{hom} = (1 + 2,5\phi)\eta_m$  |
| Château [66]       | $\eta^{hom} = \left(1 + \frac{7n + 3}{4}\phi\right)\eta_m$  |
| Domurath 2012 [67] | $\eta^{hom} = (1 + (1,5 + n)\phi)\eta_m$  |
| Domurath 2015 [68] | $\eta^{hom} = \left[1 + \left(2,5 + \frac{47}{20}(n - 1) + \frac{3}{10}(n - 1)^2\right)\phi\right]\eta_m$ |
| Epl                | $\eta^{hom} = (1 + 2,5n\phi)\eta_m$   |

Tableau IV-3 : les différents modèles décrivant la viscosité du mélange PP/PE avec une présence diluée de PE

Pour comparer ces différentes lois, nous avons tracé la variation de la viscosité relative, rapport entre la viscosité du mélange et la viscosité du fluide matrice ( $\eta_{rel} = \frac{\eta^{hom}}{\eta_m}$ ), en fonction de l'indice de pseudoplasticité,  $n$ , à différentes valeurs de  $\phi$ . Les résultats sont présentés dans la Figure IV-3.

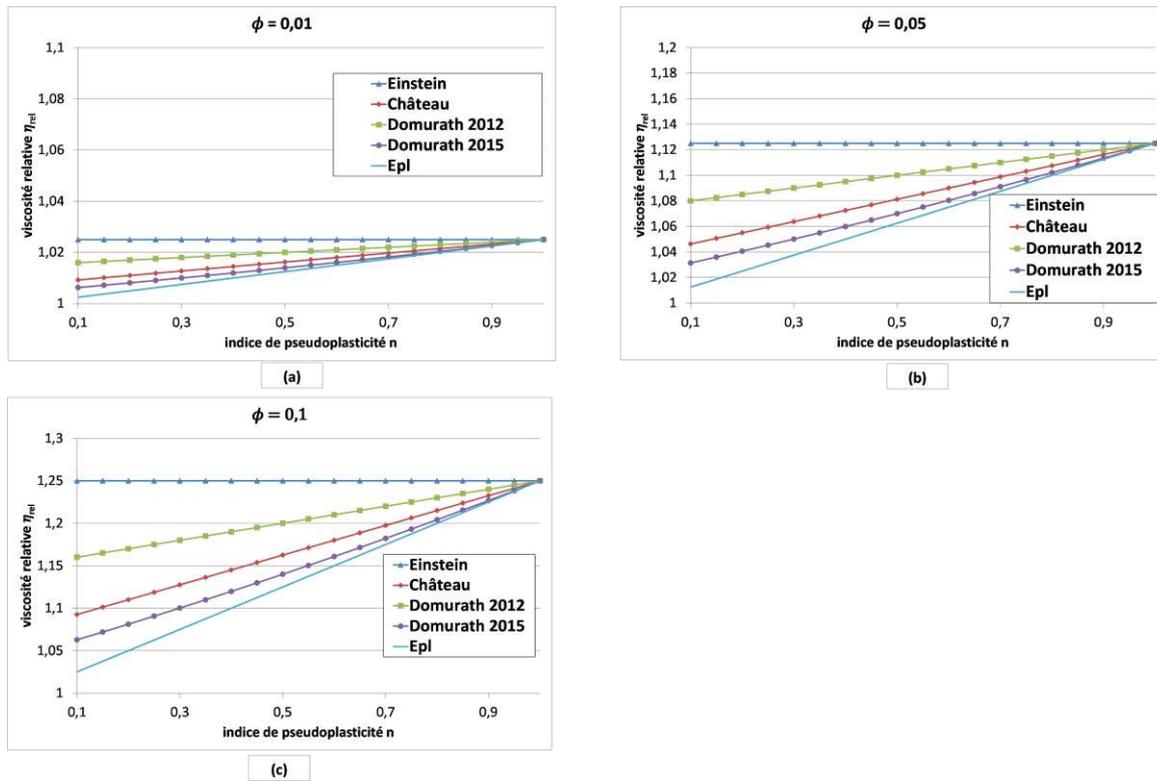


Figure IV-3 : l'évolution des différentes lois de mélanges en fonction de  $n$  pour différentes fractions volumiques

Les différentes courbes de la Figure IV-3 montrent l'évolution de la viscosité relative  $\eta_{rel}$  prédite par les différents modèles lorsque l'indice de pseudo-plasticité varie. On constate que l'expression développée par Domurath en 2015 est la plus proche de notre expression en terme de dépendance à l'indice de pseudoplasticité  $n$ .

Les expressions présentées dans le Tableau IV-3 ont été converties en terme de pertes de charge qui sont données dans le Tableau IV-4 :

| Modèle        | Perte de charge du mélange  |
|---------------|---|
| Einstein      | $\Delta P^{hom} = (1 + 2,5\phi)\Delta P_m$  |
| Château       | $\Delta P^{hom} = \left(1 + \frac{7n+3}{4}\phi\right)\Delta P_m$  |
| Domurath 2012 | $\Delta P^{hom} = (1 + (1,5 + n)\phi)\Delta P_m$  |
| Domurath 2015 | $\Delta P^{hom} = \left[1 + \left(2,5 + \frac{47}{20}(n-1) + \frac{3}{10}(n-1)^2\right)\phi\right]\Delta P_m$ |
| Epl           | $\Delta P^{hom} = (1 + 2,5n\phi)\Delta P_m$   |

Tableau IV-4 : les différents modèles décrivant la perte de charge de mélange PP/PE avec une présence diluée de PE

Comme notre objectif est de développer une loi capable de prédire la viscosité du PP recyclé avec une présence diluée de PE, nous avons comparé les pertes de charge calculées par les différents modèles mentionnés ci-dessus (Tableau IV-4) à celles mesurées et présentées dans la Figure IV-1. Les mesures exploitées ici sont celles réalisées pour de faibles fractions volumiques ( $\phi \leq 0,3$ ).

Les valeurs de pertes de charge ainsi calculées sont comparées aux résultats expérimentaux dans la Figure IV-4.

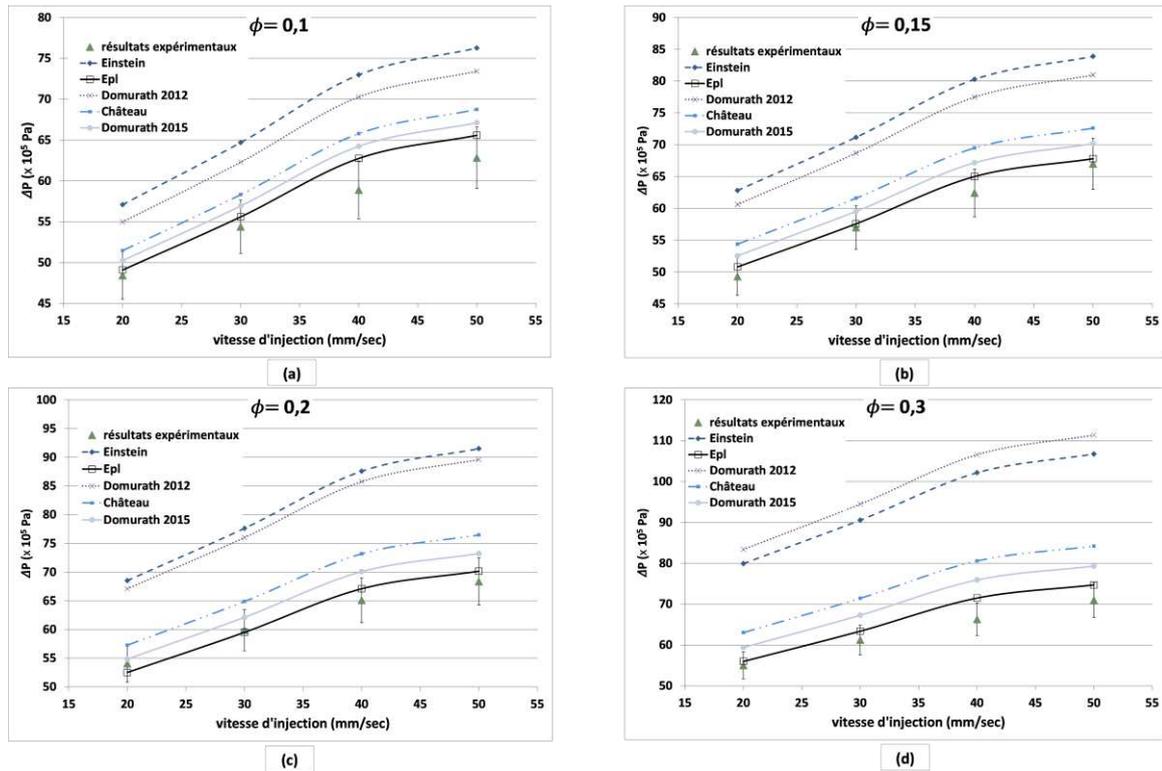


Figure IV-4 : comparaison entre les différentes lois de mélange et les résultats expérimentaux pour (a) :  $\phi = 0,1$  (b)  $\phi = 0,15$  (c)  $\phi = 0,2$  et (d)  $\phi = 0,3$

Les résultats sur la Figure IV-4 montrent que la loi d'Einstein et la loi de Domurath 2012 sont les plus éloignées des valeurs expérimentales. Quant aux résultats donnés par la loi de Château et la loi de Domurath 2015, ils sont relativement proches des résultats expérimentaux. Cependant, ces modèles utilisent partiellement l'équation d'Einstein qui considère un comportement newtonien du fluide. Les pertes de charges obtenues avec notre modèle sont les plus proches des valeurs expérimentales. Nous pouvons supposer que c'est l'absence d'hypothèse d'un comportement newtonien qui est l'origine de cette amélioration.

Malgré la bonne corrélation entre notre modèle et les résultats expérimentaux à basses vitesses d'injection, on constate que l'écart entre les prédictions et les valeurs expérimentales augmente quand la vitesse d'injection augmente. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que quand la vitesse d'injection augmente, la vitesse de cisaillement augmente. Pour de faible vitesse de cisaillement, son effet sur la morphologie peut être négligé. Lorsque la vitesse de cisaillement augmente, son incidence sur la forme et la dispersion des gouttelettes devient non-négligeable.

Dans la suite de ce travail nous allons utiliser la loi de comportement que nous avons développée (Équation III-52).

Les résultats expérimentaux pour les mélanges de PP/PE avec la présence de PE dilué ( $\phi \leq 0,3$ ) et la présence de PP dilué ( $\phi \geq 0,8$ ) sont présentés dans la Figure IV-5 avec les modèles choisis pour décrire ces deux comportements.

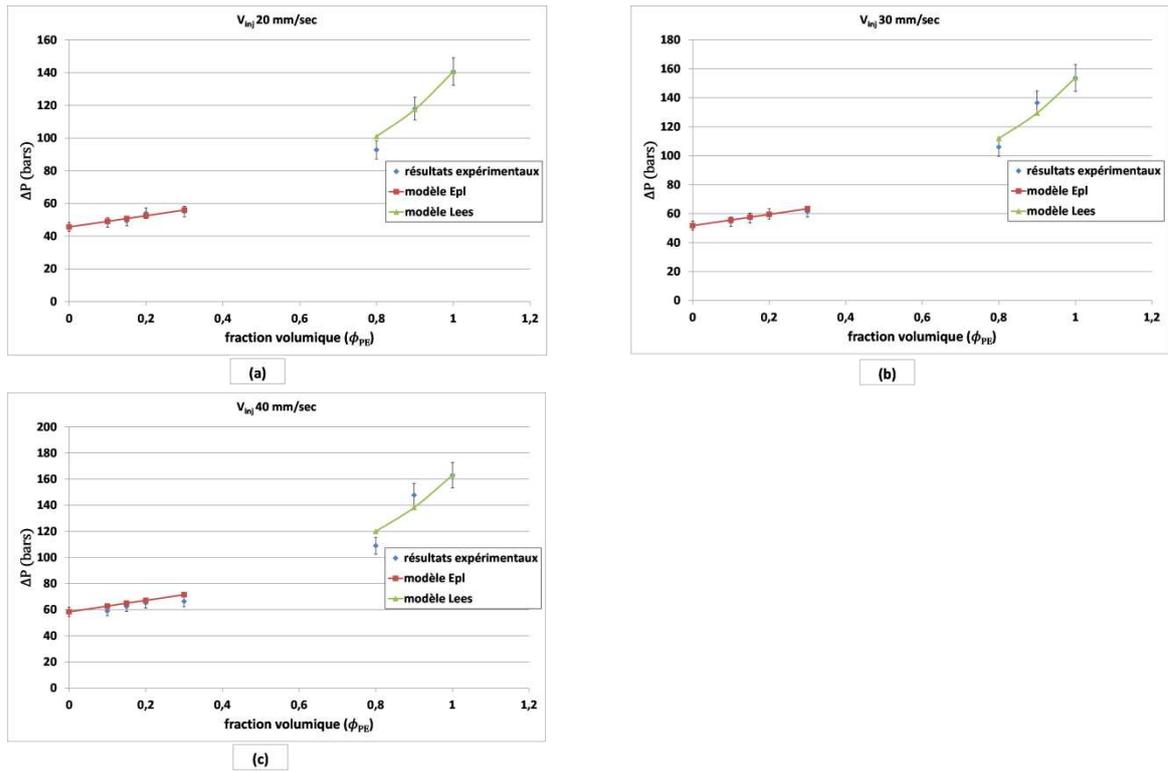


Figure IV-5 : les résultats expérimentaux comparés avec les modèles décrivant le mieux ces résultats à trois différentes vitesse d'injection ; (a) :  $V_{inj}=20$  mm/sec, (b) :  $V_{inj}=30$  mm/sec, (c) :  $V_{inj}=40$  mm/sec

La Figure IV-5 nous montre que ces deux modèles décrivent bien les pertes de charge mesurées dans le cas de PP dilué dans du PE et de PE dilué dans du PP.

Afin de voir quelle grandeur de mesure est la plus sensible à la présence d'impuretés, une étude thermique sur l'effet de la présence de PE diluée dans du PP a été réalisée. En raison des complications liées au montage et démontage de la CMT (cellule de mesure thermique), les températures n'ont pas été mesurées pendant la mise en œuvre au sein de l'écoulement (paragraphe II.2.2.1). Pour cette raison, il n'est pas possible de valider expérimentalement l'évolution de la température de la matière en écoulement.

L'expression de la perte de charge que nous avons développée pour un mélange (Équation III-52) permet de calculer la sensibilité de la pression et de la température à la fraction volumique d'impuretés  $\phi$ .

### IV.1.2.1 Fraction volumique minimale détectable d'un polymère dans l'autre polymère vis-à-vis de l'incertitude sur la pression et la température

Pour déterminer la fraction volumique minimale qui peut être détectée par mesures de températures ou pressions, on a tracé la variation de la pression et de la température en fonction de la fraction volumique.

Sur la Figure IV-6, on présente les pertes de charge de l'écoulement calculées pour un mélange de PP/PE pour diverses concentrations de PE dilué dans le PP (modèle Epl) et de PP dilué dans le PE(modèle de Lees), et l'évolution de la température pour un mélange de PE dilué dans le PP. Sur la même figure, on indique l'incertitude sur la pression (paragraphe II.2.1) et l'incertitude sur la température (paragraphe II.2.1).

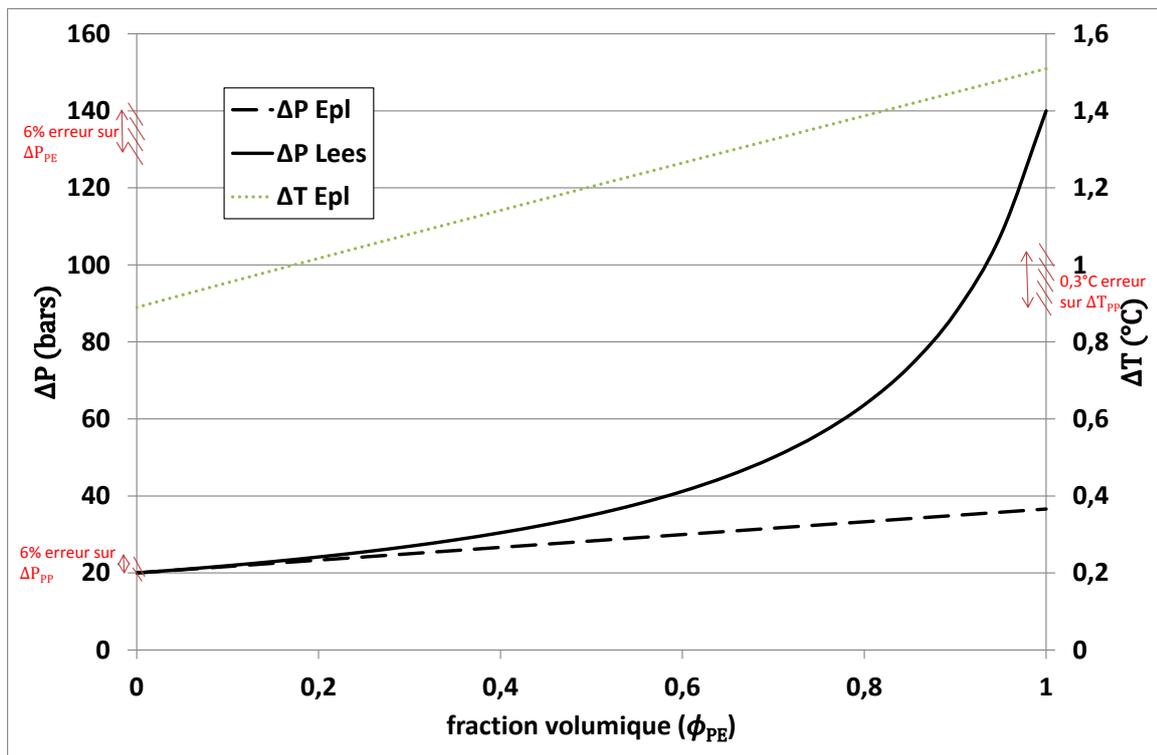


Figure IV-6 : La variation des pertes de charge (modèle Epl et modèle Lees) et la température en fonction de la fraction volumique du PE

D'après la Figure IV-6, on constate que la présence de PE dans du PP peut être détectée à partir d'une fraction volumique de 7,5% due à l'incertitude sur la grandeur de pression, tandis que la présence de PP dans du PE est détectée pour une fraction volumique de PE inférieure à 94% (ce qui correspond à une concentration de PP supérieure à 6%). L'incertitude sur la température est grande comparée à la variation de température qui peut être mesurée dans le canal. Afin de détecter une présence de PE dans du PP par la température, on doit utiliser un thermocouple avec une incertitude beaucoup plus petite que celle du thermocouple actuel (0,3°C).

Afin d'augmenter la sensibilité des deux grandeurs, pression et température, nous avons décidé d'analyser l'influence du diamètre de canal sur ces deux grandeurs.

### IV.1.3 Sensibilité de la viscosité en fonction du diamètre du canal

Du fait de l'encombrement du capteur de température (CMT), on a utilisé un canal de diamètre important (10 mm) (paragraphe II.2.1). Ce diamètre n'est pas représentatif des diamètres utilisés communément dans l'industrie. Les diamètres de buses industrielles usuelles sont de l'ordre de 4 mm, 6 mm... [89]

Pour représenter l'ensemble des cas industriels, nous avons calculé la variation de la pression et la température pour divers diamètres. Nous présentons ci-dessous le calcul de la dépendance de la pression et de la température au diamètre du canal.

La vitesse de cisaillement dans un écoulement cylindrique est décrite par l'Équation IV-2 :

$$\dot{\gamma} = \frac{3n + 1}{n} \frac{Q}{\pi R^3} \quad \text{Équation IV-2}$$

La viscosité homogénéisée du mélange (paragraphe III.2.1) étant décrite par l'Équation IV-3 :

$$\eta^{hom} = (1 + 2,5n\phi) \eta_m = (1 + 2,5n\phi) K \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Équation IV-3}$$

On obtient :

$$\eta^{hom} = \frac{\tau^{hom}}{\dot{\gamma}} \Rightarrow \frac{\Delta P^{hom} R}{2L} = (1 + 2,5n\phi) \eta_m \dot{\gamma} = (1 + 2,5n\phi) K \dot{\gamma}^n \quad \text{Équation IV-4}$$

En remplaçant l'Équation IV-2 dans l'Équation IV-4, on obtient la relation suivante (Équation IV-5) :

$$\Delta P^{hom} = (1 + 2,5n\phi) \eta_m \dot{\gamma} \frac{2L}{R} = (1 + 2,5n\phi) K \left( \frac{3n + 1}{n} \frac{Q}{\pi R^3} \right)^n \frac{2L}{R} \quad \text{Équation IV-5}$$

L'évolution de la température moyenne dans le canal est décrite par l'Équation IV-6 (paragraphe III.3, Équation III-72) :

$$\Delta T^{hom}(z) = \frac{\Delta P^{hom}}{\rho^{hom} C_p^{hom}} \quad \text{Équation IV-6}$$

La masse volumique et la chaleur spécifique ne dépendent pas du diamètre du canal. Pour cela, la dépendance de la température au diamètre est la même que celle de la perte de charge.

L'évolution de la perte de charge du mélange en écoulement en fonction du diamètre du canal est montrée dans la Figure IV-7.

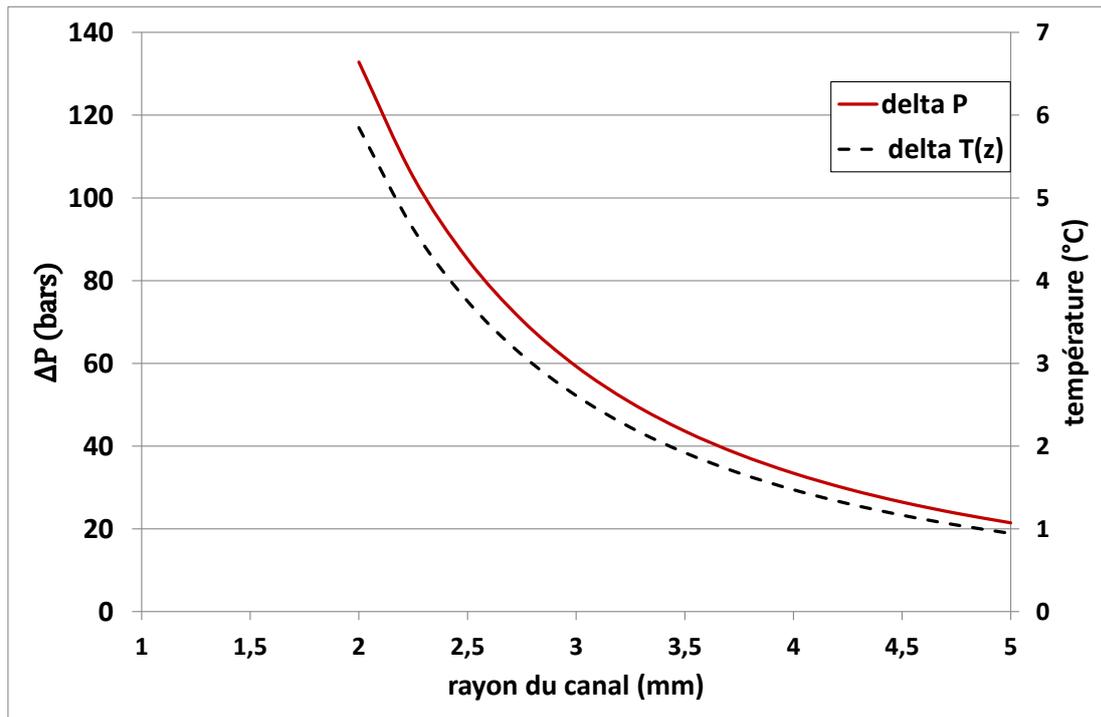


Figure IV-7 : variation de la perte de charge et de l'échauffement en fonction du rayon du canal d'écoulement

D'après la Figure IV-7, on constate que la diminution du diamètre de canal conduit à une augmentation des valeurs de pertes de charge et de variation de température du mélange en écoulement.

L'incertitude sur la pression a été estimée à 6%, due à la dérive du signal de pression. Cette valeur correspond à la différence minimale de perte de charge qui doit être mesurée du fait de la présence d'impuretés. Cette différence correspond à une fraction volumique de PE de 7,5% et une fraction volumique de PP de 6%. Afin de détecter plus précisément la présence de PE, il est nécessaire de corriger la dérive du signal de pression en fonction de la température.

Concernant la sensibilité de mesure de la température avec la variation de la fraction volumique, nous avons considéré un canal de diamètre 4 mm en tenant compte de l'encombrement des capteurs de pression et des thermocouples à la paroi. Nous avons calculé dans ce cas la fraction volumique minimale de PE qui peut être détectée en considérant une incertitude de 0,3°C pour la mesure de la température. Nous obtenons une fraction volumique minimale de l'ordre 7,5%.

## IV.2 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les pertes de charge mesurées dans le canal d'une filière montée sur une presse à injecter. Ces résultats expérimentaux ont été comparés à différents modèles analytiques qui décrivent les viscosités des mélanges de PP/PE pour différentes fractions volumiques. Nous avons conclu que le modèle développé dans ce travail permet d'obtenir une meilleure prédiction de la viscosité du mélange avec une concentration diluée de PE, tandis que le modèle Lees est le plus proche des résultats expérimentaux pour un mélange avec une concentration diluée en PP.

La variation de la pression et de la température de ces deux modèles en fonction de la fraction volumique du PE a été étudiée. En comparant ces variations avec l'incertitude de la mesure de pression et l'incertitude de la mesure de température, nous avons trouvé que la concentration minimale de PE que l'on peut détecter dans le PP par la mesure de pression est de l'ordre de 7,5%, tandis que la concentration minimale décelable de PP dans le PE détectable est de l'ordre de 6%. Du fait de la grande incertitude sur la mesure de température, la mesure de pression permet une détection plus précise de PE dans le PP.

Pour augmenter la sensibilité de la température en fonction de la fraction volumique, nous avons calculé la fraction volumique minimale détectable dans le cas d'un diamètre de canal de 4 mm. Cette fraction volumique est de l'ordre de 7,5%.

Nous avons conclu que pour détecter une fraction volumique plus petite, on doit utiliser des capteurs de pression et de température ayant une sensibilité plus élevée que ceux utilisés dans la présente étude.



## **Conclusion et perspectives**



## Conclusion générale

Le volume croissant de plastiques contenus dans les déchets municipaux et la demande de solutions aux problèmes sociaux et environnementaux qui en découle rendent indispensable la maîtrise du recyclage.

Quel que soit le type de plastique recyclé, les granulés issus du recyclage contiendront toujours des impuretés et des polluants qui affecteront les propriétés mécaniques et physiques des pièces finales. En raison de la nature incompatible de la plupart des polymères, les polluants ont tendance à former avec la matrice principale un mélange de polymères recyclés hétérogène. Pour cette raison, une connaissance précise de la composition des déchets plastiques est importante. En effet, cette composition détermine la procédure de gestion appropriée pour le matériau en fin de vie et constitue également un paramètre critique pour les performances futures des produits recyclés dans les applications secondaires. Sachant que le PP et le PE représentent plus de 45% de la consommation mondiale de plastique, l'étude du comportement de la matière recyclée dérivée de ces deux polymères est d'un grand intérêt. L'analyse du PP recyclé a montré que le PE constitue le polluant principal tandis que le polluant principal du PE recyclé est le PP.

L'objectif de notre travail consiste à étudier l'effet de la présence de polluants sur le comportement rhéologique et thermique du PP et du PE en vue de les détecter pendant la mise en œuvre dans des procédés classiques comme l'extrusion et l'injection.

Nous avons identifié la morphologie de la matrice et de la phase dispersée dans le cas d'un polymère visqueux dilué dans une matrice « fluide » et dans le cas opposé (un polymère « fluide » dans une matrice d'un polymère visqueux).

Nous avons fait une série d'expériences concernant l'écoulement en utilisant des polymères pollués modèles (mélanges de PP/PE dont on connaît la concentration relative) et de polymères recyclés réels pour valider les modèles rhéologiques.

Nous avons sélectionné un modèle rhéologique pour décrire l'écoulement d'un polymère visqueux pollué par un polymère « fluide », le modèle de Lees.

Nous avons développé un nouveau modèle basé sur le calcul de Lauffer [84] pour décrire l'écoulement d'un polymère « fluide » pollué par un polymère visqueux : Einstein power law (Epl).

La confrontation des modèles avec les résultats expérimentaux montre que ces modèles, Lees et Epl, sont les plus performants pour décrire la viscosité d'un polymère pollué.

Ainsi, grâce à ce travail, nous disposons de modèles analytiques validés expérimentalement.

Ces modèles nous ont permis de calculer la sensibilité des signaux de pression et de température à la fraction volumique  $\phi$  du polluant en cours de mise en œuvre.

En comparant les valeurs de ces sensibilités aux sensibilités des capteurs industriels. Nous avons pu remonter aux plages de détection possibles des polluants pendant la mise en œuvre.

## Perspectives

Dans ce travail, nous avons analysé l'effet de la présence des polluants sur le comportement rhéologique et thermique des polymères recyclés modèles (PP et PE), en connaissant à l'avance la fraction volumique de la phase mineure (PE et PP).

Le but de notre travail est de pouvoir relier les paramètres mesurables tels que les pertes de charge et la température pendant la mise en œuvre aux paramètres de réglage du procédé afin d'avoir de meilleures propriétés mécaniques finales des pièces injectées. Donc, un modèle inversable peut être envisageable pour avoir un modèle réduit qui détermine la fraction volumique des impuretés à partir des pertes de charge et de température.

Nous n'avons fait aucune hypothèse restrictive dans le modèle Epl sauf sur le rapport entre la viscosité du polymère matrice et la viscosité du fluide dispersé. Ce modèle détermine la morphologie du mélange, ce qui nous permet d'utiliser le modèle Einstein power law Epl. Donc ce modèle peut être étendu aisément à d'autres cas d'écoulement de polymères pollués où un polymère « fluide » est pollué par un polymère visqueux.

Dans notre étude, la sensibilité des capteurs de mesures, pression et température, est faible. Afin d'augmenter le taux détectable des polluants dans un polymère lors d'un écoulement en injection, une buse de diamètre inférieure à 10 mm peut être développée. Cette buse de diamètre autour de 4 mm peut être instrumentée avec des capteurs de pression moins sensible à la température.

Même si on diminue le diamètre du canal de la buse d'injection, la fraction volumique détectée par la grandeur de température reste relativement grande. Ainsi, au lieu de mesurer la température moyenne dans l'écoulement, nous pourrions tenter de mesurer le flux de chaleur à l'aide du capteur de flux qui a été développé dans notre laboratoire.

# Annexe A

## Differential Scanning Calorimetry (DSC)

La DSC est une technique d'analyse thermique utilisée très fréquemment. La DSC mesure les changements d'enthalpie dans les échantillons en raison de l'évolution de leurs propriétés physiques ou chimiques en fonction de la température ou du temps.

La DSC utilise de nombreux thermocouples qui garantissent une grande sensibilité. Le Principe de la DSC repose sur la mesure de la différence entre les flux de chaleur échangés avec l'échantillon et ceux échangés avec une référence en fonction de la température ou du temps.

Le flux de chaleur est modifié lorsqu'un échantillon subit une transformation telle que la fusion, la cristallisation, les réactions chimiques, les transitions polymorphes, la vaporisation et de nombreux autres processus.

### Détection de la transition de phase

Dans un creuset on dispose l'échantillon de polymère, tandis qu'un second creuset sert de référence. Les deux creusets subissent un chauffage à vitesse imposée et contrôlée. Les flux de chaleur échangés avec l'échantillon et la référence sont alors comparés.

Les essais ont été effectués sur le polypropylène (PPC 9642) et le polyéthylène (PE Dowlex 2042<sup>E</sup>). Le Tableau A-1 présente les échantillons et la masse des échantillons correspondants.

| Echantillon                    | Masse d'échantillon (mg) |
|--------------------------------|--------------------------|
| PPC 9642_1                     | 5,6                      |
| PPC 9642_2                     | 3,2                      |
| PPC 9642_3                     | 3,39                     |
| PPC 9642_4                     | 6,03                     |
| PE Dowlex 2042 <sup>E</sup> _1 | 6,54                     |
| PE Dowlex 2042 <sup>E</sup> _2 | 5,19                     |

*Tableau A-1 : Echantillon pour les mesures par DSC*

Nous présentons le protocole expérimental appliqué pour les mesures par DSC dans la Figure A-1.

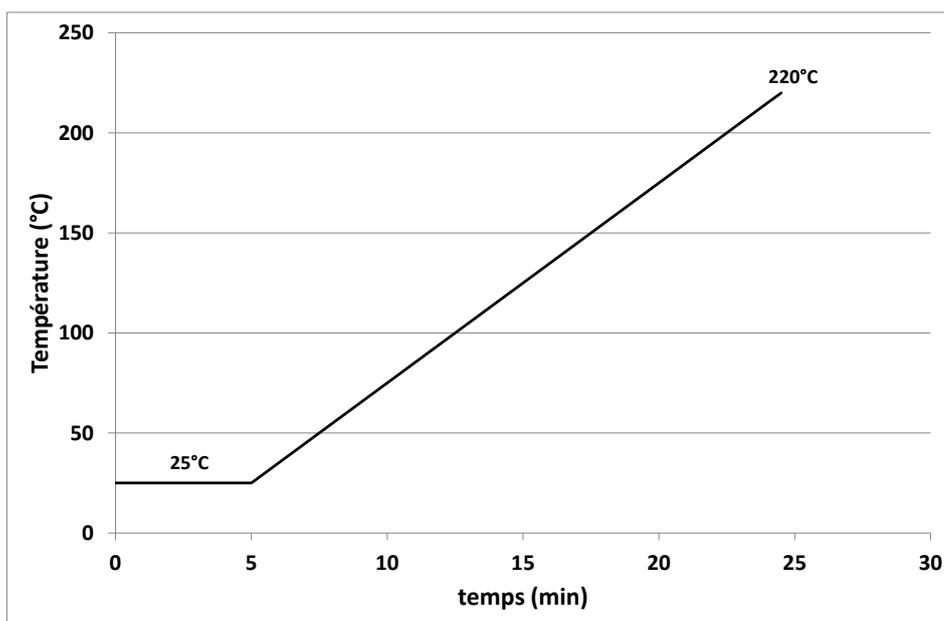


Figure A-1 : Profil de chauffe imposé aux 2 creusets

Le protocole comporte une stabilisation de la température de l'échantillon à 25°C, puis la température monte jusqu'à 220°C à la vitesse de 10°C/min.

Les résultats de mesures nous donnent l'enthalpie de fusion, et la température de fusion  $T_f$  est déterminée par la position du pic de fusion. Un exemple est présenté dans la Figure A-2.

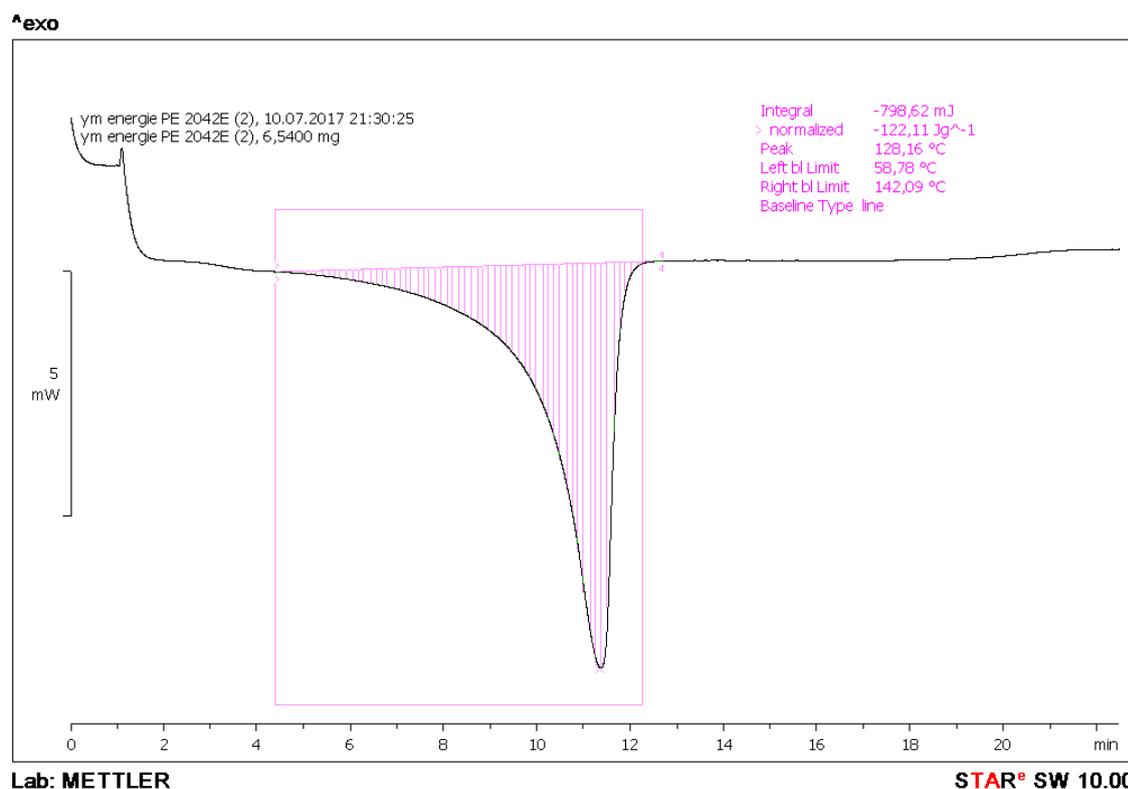


Figure A-2 : DSC courbe de PE Dowlex 2042<sup>E</sup>

### **Thermodépendance des capacités calorifiques**

La thermodépendance de la capacité calorifique du PPC 9642 et du PE Dowlex 2042<sup>E</sup> a été mesurée en chauffe avec une vitesse de 2°C/min par la méthode Saphir [90].



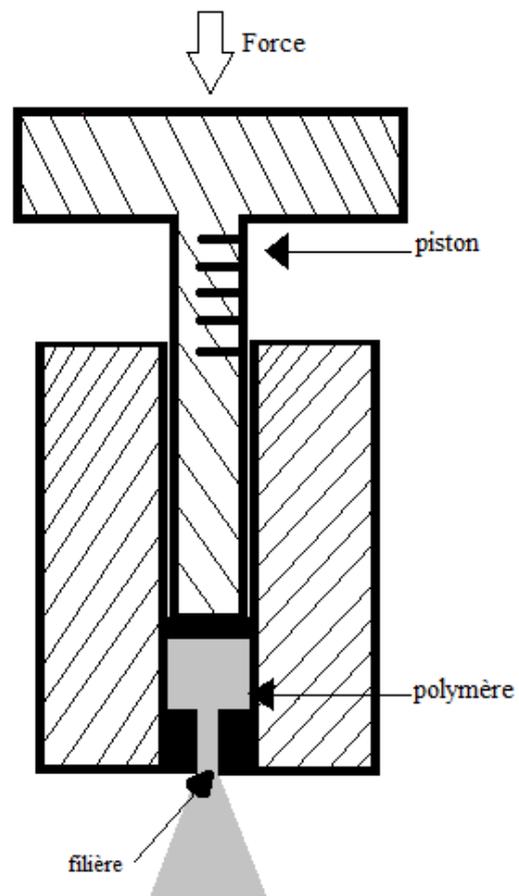
## **Annexe B**

### **Melt Flow Index**

MFI est une mesure de la fluidité des plastiques fondus. Cet appareil peut être détourné de son usage principal pour effectuer une mesure indirecte de la masse volumique des thermoplastiques à haute température.

La procédure de mesurer de la masse volumique par la technique de l'indice de fluidité est la suivante :

- L'appareil MFI (Figure B-1) est préchauffé à la température désiré
- Une petite quantité de l'échantillon de polymère est insérée dans l'appareil MFI
- Des graduations tracées sur l'appareil servent à déterminer la vitesse de descente du piston et donc le débit volumique du polymère extrudé
- Le matériau est compacté à l'intérieur du canal pour éviter la formation de poches d'air
- L'échantillon est préchauffé pendant un certain temps pour assurer l'homogénéité thermique
- Après le préchauffage, un poids est appliqué sur le piston
- Le poids exerce une force sur le polymère fondu et il commence immédiatement à provoquer l'écoulement du polymère et donc la descente du piston
- Au même instant, on calcule le débit massique (en pesant la masse extrudée avec précision entre deux instants) et le débit volumique du polymère extrudé
- La masse volumique est ensuite calculée en divisant le débit massique ( $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ) par le débit volumique ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )



*Figure B-1 : L'appareil de Melt Flow index*

## Annexe C

# Buse Rhéométrique

La buse rhéométrique est un instrument de mesure de viscosité développé par Bonneau [77] pour mesurer de la viscosité des thermoplastiques lors de l'injection. Pour atteindre cet objectif, l'outil mesure la pression et le débit.

L'utilisation d'une seule filière restreint la gamme de vitesse de cisaillement en fonction du diamètre de la filière utilisée. Aussi, l'idée est d'utiliser plusieurs filières des différents diamètres afin de couvrir la plus grande gamme possible de vitesses de cisaillement. La pression à la sortie d'une filière est prise comme pression atmosphérique avec la pression en amont de l'écoulement, on obtient la perte de charge.

Ainsi, la buse rhéométrique est composée d'un corps cylindrique accueillant un barillet comportant 8 filières des diamètres variables (Figure C-1).

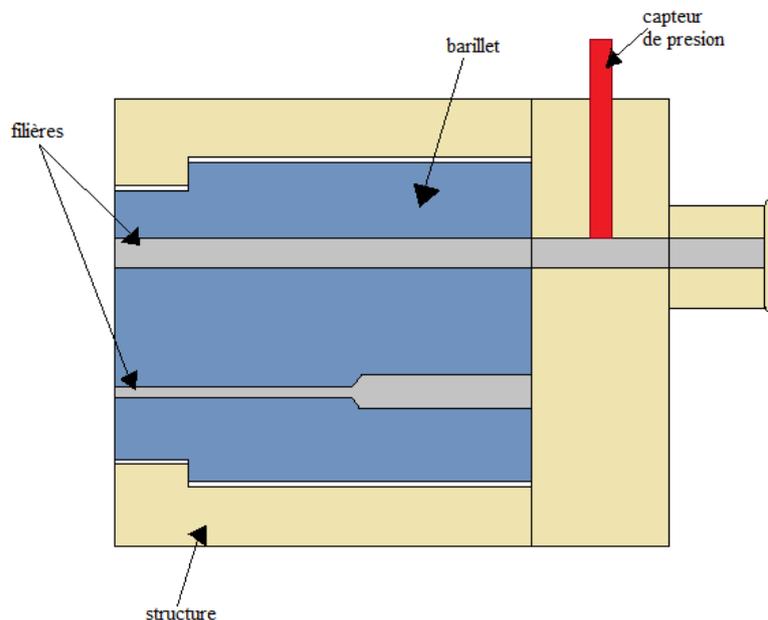


Figure C-1 : Schéma de la buse rhéométrique

On injecte la matière à travers cette buse pour les 8 filières. On mesure la pression et la vitesse d'injection pour remonter à la viscosité.

Le diamètre d'entrée de chaque filière est identique pour pouvoir s'adapter sur la buse injection. Il est donc nécessaire de placer un cône de restriction permettant d'adapter le diamètre d'entrée au diamètre des diverses filières. Pour cela, la mesure de pression sur la filière doit être corrigée (correction de Bagley [78]) avant d'être utilisée dans le calcul de viscosité.

Le canal 1 de diamètre 8 mm et longueur L, est considéré comme le canal de référence pour calcul la perte de charge dans les autres canaux des diamètres variantes pour sa partie de diamètre 8 mm (Figure C-2).

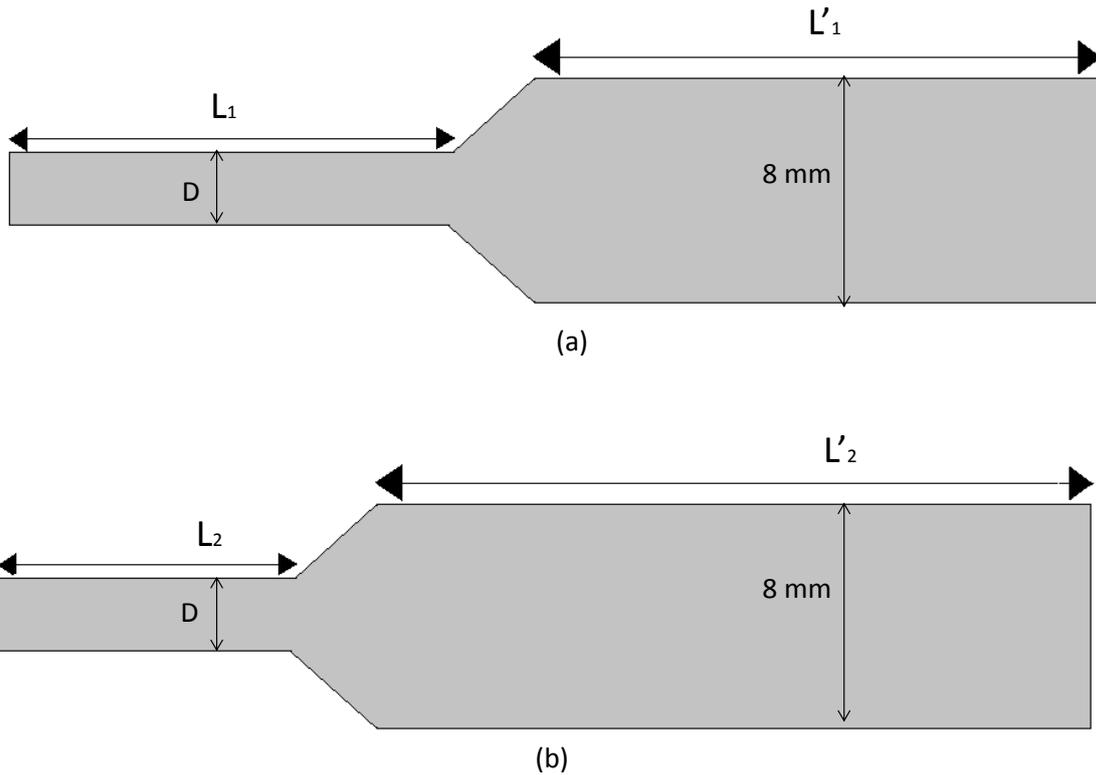


Figure C-2 : Schéma de deux filières de même diamètre mais de longueur différente de la buse rhéométrique

La pression de la partie du canal de diamètre 8 mm (longueur  $L'_1$ ) (Figure C-2, a) dans une filière est calculée comme :

$$\Delta P_{D8} = \Delta P \cdot \frac{L}{L'_1}$$

La pression dans le diamètre D correspondant à la longueur  $L_1$  est :

$$\Delta P(D, L_1) = \Delta P_D(L_1, L'_1) - \Delta P(8, L'_1) - \Delta P_{c\acute{o}ne}$$

Une autre filière de même diamètre et de longueurs différentes ( $L_2, L'_2$ ) (Figure C-2, b) est utilisée pour la correction de Bagley.

$$\Delta P(D, L_2) = \Delta P_D(L_2, L'_2) - \Delta P(8, L'_2) - \Delta P_{c\acute{o}ne}$$

La perte de charge corrigée qui correspond au diamètre D est calculée par soustraction des paires de pressions :

$$\Delta P(D, L_1 - L_2) = \Delta P_D(D, L_1) - \Delta P(D, L_2)$$

# Bibliographie

- [1] “Voyage au cœur de la matière plastique.” [Online]. Available: <http://www.cnrseditions.fr/chimie/5257-Voyage-cour-matiere-plastique-Alain-Boudet.html>. [Accessed: 15-Feb-2018].
- [2] “Plastics - the Facts 2017 :: PlasticsEurope.” [Online]. Available: <http://www.plasticseurope.org/fr/resources/publications/plastics-facts-2017>. [Accessed: 15-Feb-2018].
- [3] W. Camacho and S. Karlsson, “NIR, DSC, and FTIR as quantitative methods for compositional analysis of blends of polymers obtained from recycled mixed plastic waste,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 9, pp. 1626–1635, Sep. 2001.
- [4] C. X. C. Ernst, “Analyzing Recycled Polyethylene Resin for Polypropylene Contamination Using FT-IR.” [Online]. Available: <http://www.spectroscopyonline.com/analyzing-recycled-polyethylene-resin-polypropylene-contamination-using-ft-ir-0>. [Accessed: 22-Feb-2018].
- [5] “Two-Phase Flow and Multiphysics Simulations in COMSOL.” [Online]. Available: <https://www.comsol.com/paper/two-phase-flow-and-multiphysics-simulations-in-comsol-14187>. [Accessed: 12-Mar-2018].
- [6] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, and R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*. CRC Press, 2002.
- [7] H.-H. Kausch, *Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques*. PPUR presses polytechniques, 2001.
- [8] J. Hopewell, R. Dvorak, and E. Kosior, “Plastics recycling: challenges and opportunities,” *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.*, vol. 364, no. 1526, pp. 2115–2126, Jul. 2009.
- [9] “The Environment Impact of Plastics - Environmental Impact of Plastic Products.” [Online]. Available: <http://www.plasticsindustry.com/plastics-environment.asp>. [Accessed: 02-Oct-2017].
- [10] O. Olabisi and K. Adewale, *Handbook of Thermoplastics, Second Edition*, 2nd ed. Boca Raton London New York: CRC Press, 2015.
- [11] “Viscosity and Newton’s Law of Viscous Force - Fluid Mechanics and Surface Tension - Cengage Learning - JEE Main 2015 Complete Course,” *GradeStack Courses*. [Online]. Available: <http://gradestack.com/JEE-Main-2015-Complete/Fluid-Mechanics-and/Viscosity-and-Newton-s/19498-3784-41146-study-wtw>. [Accessed: 21-Sep-2017].
- [12] R. P. Chhabra, “Non-Newtonian Fluids: An Introduction,” in *Rheology of Complex Fluids*, Springer, New York, NY, 2010, pp. 3–34.
- [13] “Dynamique des fluides visqueux.” [Online]. Available: [https://femto-physique.fr/mecanique\\_des\\_fluides/mecaflu\\_C3.php](https://femto-physique.fr/mecanique_des_fluides/mecaflu_C3.php). [Accessed: 22-May-2018].
- [14] “The Flow of Complex Mixtures in Pipes, Second Edition.” [Online]. Available: <http://store.spe.org/The-Flow-of-Complex-Mixtures-in-Pipes-Second-Edition-P24.aspx>. [Accessed: 14-Sep-2017].
- [15] “Unit Operations in Food Engineering,” *CRC Press*, 29-Oct-2002. [Online]. Available: <https://www.crcpress.com/Unit-Operations-in-Food-Engineering/Ibarz-Barbosa-Canovas/p/book/9781566769297>. [Accessed: 14-Sep-2017].
- [16] “Raw materials.” [Online]. Available: [https://www.tut.fi/ms/muo/vert/9\\_test\\_methods/rubber\\_compounds\\_rheological\\_viscosity.htm](https://www.tut.fi/ms/muo/vert/9_test_methods/rubber_compounds_rheological_viscosity.htm). [Accessed: 02-Oct-2017].

- [17] M. M. Cross, "Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems," *J. Colloid Sci.*, vol. 20, no. 5, pp. 417–437, Jun. 1965.
- [18] K. Yasuda, "A Multi-Mode Viscosity Model and Its Applicability to Non-Newtonian Fluids," *J. Text. Eng.*, vol. 52, no. 4, pp. 171–173, 2006.
- [19] J. Wang and R. S. Porter, "On the viscosity-temperature behavior of polymer melts," *Rheol. Acta*, vol. 34, no. 5, pp. 496–503, Sep. 1995.
- [20] M. M. Denn, *Polymer Melt Processing: Foundations in Fluid Mechanics and Heat Transfer*, 1 edition. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
- [21] "Mise en forme des polymères (4<sup>e</sup> Éd.) AGASSANT Jean-François, AVENAS Pierre, SERGENT Jean-Philippe, VERGNES Bruno, VINCENT Michel," *Librairie Lavoisier*. [Online]. Available: <https://www.lavoisier.fr/livre/industries-chimiques/mise-en-forme-des-polymeres-4-ed/agassant/descriptif-9782743015497>. [Accessed: 11-Sep-2017].
- [22] neha pant, "Plastic recycling," 16:45:15 UTC.
- [23] W. L. Hawkins, "Recycling of polymers," *Conserv. Recycl.*, vol. 10, no. 1, pp. 15–19, Jan. 1987.
- [24] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, and J. Baeyens, "The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals," *PROG ENERG COMBUST*, vol. 36, no. 1, pp. 103–129, Feb. 2010.
- [25] "The gasification recycling technology of plastics WEEE containing brominated flame retardants - Yamawaki - 2003 - Fire and Materials - Wiley Online Library." [Online]. Available: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/fam.833/abstract>. [Accessed: 13-Sep-2017].
- [26] A. A. Garforth, S. Ali, J. Hernández-Martínez, and A. Akah, "Feedstock recycling of polymer wastes," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, no. 6, pp. 419–425, Dec. 2004.
- [27] R. Mülhaupt, "Green Polymer Chemistry and Bio-based Plastics: Dreams and Reality," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 214, no. 2, pp. 159–174, Jan. 2013.
- [28] A. Schnürer and J. Schnürer, "Fungal survival during anaerobic digestion of organic household waste," *Waste Manag.*, vol. 26, no. 11, pp. 1205–1211, 2006.
- [29] C. Zhuo and Y. A. Levendis, "Upcycling waste plastics into carbon nanomaterials: A review," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 4, p. n/a-n/a, Feb. 2014.
- [30] J. Hopewell, R. Dvorak, and E. Kosior, "Plastics recycling: challenges and opportunities," *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.*, vol. 364, no. 1526, pp. 2115–2126, Jul. 2009.
- [31] C. Baillie, D. Matovic, T. Thamae, and S. Vaja, "Waste-based composites - Poverty reducing solutions to environmental problems," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 55, no. 11, pp. 973–978, 2011.
- [32] G. Davis and J. H. Song, "Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management," *Ind. Crops Prod.*, vol. 23, no. 2, pp. 147–161, Mar. 2006.
- [33] J. Aurrekoetxea, M. A. Sarrionandia, I. Urrutibeascoa, and M. L. MasPOCH, "Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene," *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 11, pp. 2607–2613, Jun. 2001.
- [34] F. P. L. Mantia, "Recycling of polypropylene," in *Polypropylene*, Springer, Dordrecht, 1999, pp. 701–705.
- [35] L. Incarnato, P. Scarfato, G. Gorrasi, V. Vittoria, and D. Acierno, "Structural modifications induced by recycling of polypropylene," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 39, no. 9, pp. 1661–1666, Sep. 1999.

- [36] L. Incarnato, P. Scarfato, and D. Acierno, "Rheological and mechanical properties of recycled polypropylene," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 39, no. 4, pp. 749–755, Apr. 1999.
- [37] "Melt Index." [Online]. Available: <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Melt%20Flow.html>. [Accessed: 24-Jan-2018].
- [38] M. K. Loutcheva, M. Proietto, N. Jilov, and F. P. La Mantia, "Recycling of high density polyethylene containers," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 57, no. 1, pp. 77–81, Jul. 1997.
- [39] M. M. Dumoulin, C. Farha, and L. A. Utracki, "Rheological and mechanical properties of ternary blends of linear-low-density polyethylene/polypropylene/ethylene-propylene block polymers," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 24, no. 17, pp. 1319–1326, Dec. 1984.
- [40] P. Pieroni, D. Ercoli, G. Goizueta, and N. Capiati, "Viscoelastic Properties of Multiphase Polymeric Blends," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 20, no. 3, pp. 182–190, Feb. 2001.
- [41] D. R. Paul, *Polymer Blends*. Elsevier, 2012.
- [42] C. D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing," in *Rheology*, Springer, Boston, MA, 1980, pp. 121–128.
- [43] J. L. White and B. Lee, "Theory of Interface Distortion in Stratified Two-Phase Flow," *Trans. Soc. Rheol.*, vol. 19, no. 3, pp. 457–479, Sep. 1975.
- [44] *Rheological Fundamentals of Polymer Processing* | Jose Covas | Springer. .
- [45] A. Karagiannis, A. N. Hrymak, J. Vlachopoulos, and J. Vlcek, "Coextrusion of Polymer Melts," in *Rheological Fundamentals of Polymer Processing*, Springer, Dordrecht, 1995, pp. 265–288.
- [46] A. E. Everage, "Theory of Stratified Bicomponent Flow of Polymer Melts. II. Interface Motion in Transient Flow," *Trans. Soc. Rheol.*, vol. 19, no. 4, pp. 509–522, Dec. 1975.
- [47] H. J. Karam and J. C. Bellinger, "Deformation and Breakup of Liquid Droplets in a Simple Shear Field," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 7, no. 4, pp. 576–581, Nov. 1968.
- [48] A. Karami, "Polymer Blend De-mixing and Morphology Development during tube flow," university of Toronto, T.
- [49] I. Fortelný and J. Kovář, "Theory of coalescence in immiscible polymer blends," *Polym. Compos.*, vol. 9, no. 2, pp. 119–124, Apr. 1988.
- [50] J. M. Willis, V. Caldas, and B. D. Favis, "Processing-morphology relationships of compatibilized polyolefin/polyamide blends," *J. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 17, pp. 4742–4750, Sep. 1991.
- [51] B. -L. Lee and J. L. White, "Notes: Experimental Studies of Disperse Two-Phase Flow of Molten Polymers Through Dies," *Trans. Soc. Rheol.*, vol. 19, no. 3, pp. 481–492, Sep. 1975.
- [52] L. A. Utracki and P. Sammut, "Rheology of polycarbonate/linear low density polyethylene blends," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 30, no. 17, pp. 1027–1040, Sep. 1990.
- [53] A. Płochocki, "On the rheology of molten binary blends of polyolefins. X. Homogeneity and high shear (Poiseuille's) melt flow of polypropylene–polyethylene blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, no. 4, pp. 987–1008, Apr. 1972.
- [54] N. P. Cheremisinoff, *Handbook of Polymer Science and Technology*. CRC Press, 1989.
- [55] E. K. Borisenkova, V. G. Kulichikhin, and N. A. Platé, "Generalized characteristic of polymer blend melt viscosity," *Rheol. Acta*, vol. 30, no. 6, pp. 581–584, Nov. 1991.

- [56] K. Askar, "Polymer blend de-mixing and morphology development during tube flow," university of Toronto, Toronto, 1999.
- [57] H. Van Oene, "Chapter 7 - Rheology of Polymer Blends and Dispersions," in *Polymer Blends*, D. R. Paul and S. Newman, Eds. Academic Press, 1978, pp. 295–352.
- [58] B. D. Favis and D. Therrien, "Factors influencing structure formation and phase size in an immiscible polymer blend of polycarbonate and polypropylene prepared by twin-screw extrusion," *Polymer*, vol. 32, no. 8, pp. 1474–1481, Jan. 1991.
- [59] J. J. Elmendorp, "A study on polymer blending microrheology," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 26, no. 6, pp. 418–426, Mar. 1986.
- [60] "Suspended Particles in Fluid Flow Through Tubes | Annual Review of Fluid Mechanics." [Online]. Available: <https://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.fl.03.010171.001451>. [Accessed: 08-Mar-2018].
- [61] Z. Hashin and S. Shtrikman, "On some variational principles in anisotropic and nonhomogeneous elasticity," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 10, no. 4, pp. 335–342, Oct. 1962.
- [62] L. A. Utracki, "Melt flow of polymer blends," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 23, no. 11, pp. 602–609, Aug. 1983.
- [63] A. Einstein, "A new determination of molecular dimensions," *Annalen der Physik*, Weinheim, Germany, pp. 289–306, 1906.
- [64] G. K. Batchelor and J. T. Green, "The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order  $\epsilon^2$ ," *J. Fluid Mech.*, vol. 56, no. 3, pp. 401–427, Dec. 1972.
- [65] J. Laven and H. N. Stein, "The Einstein coefficient of suspensions in generalized Newtonian liquids," *J. Rheol. - J RHEOL*, vol. 35, pp. 1523–1549, Nov. 1991.
- [66] X. Chateau, G. Ovarlez, and K. L. Trung, "Homogenization approach to the behavior of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids," *J. Rheol. 1978-Present*, vol. 52, no. 2, pp. 489–506, Mar. 2008.
- [67] J. Domurath, M. Saphiannikova, G. Ausias, and G. Heinrich, "Modelling of stress and strain amplification effects in filled polymer melts," *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 171–172, pp. 8–16, Mar. 2012.
- [68] J. Domurath, M. Saphiannikova, J. Férec, G. Ausias, and G. Heinrich, "Stress and strain amplification in a dilute suspension of spherical particles based on a Bird–Carreau model," *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 221, pp. 95–102, Jul. 2015.
- [69] R. B. Bird, "Useful Non-Newtonian Models," *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 8, no. 1, pp. 13–34, 1976.
- [70] J. Launay, "Analyse de l'homogénéisation thermique et cinétique d'un écoulement d'élastomère," Université de Nantes, Nantes, 2013.
- [71] "PPC 9642," *POLYMERS*, 06-Oct-2016. [Online]. Available: <http://www.polymers.total.com/ppc-9642>. [Accessed: 02-Sep-2017].
- [72] "Material Data Center | Datasheet DOWLEX™ 2042E." [Online]. Available: <https://www.materialdatacenter.com/ms/fr/tradenames/Dowlex/The+Dow+Chemical+Company/DOWLEX%E2%84%A2+2042E/92069f93/699>. [Accessed: 12-Mar-2018].
- [73] M. C. Le, "Effet de la pression sur le comportement en mise en oeuvre des polymères," Université de Nantes, Nantes, 2011.
- [74] M. Karkri, "Transferts de chaleur dans un écoulement stationnaire de polymère fondu dans une filière d'extrusion," Université de Nantes, 2004.

- [75] “Mesure de la conductivité thermique.” [Online]. Available: <http://influtherm.com/page.php?nav=32>. [Accessed: 24-Jan-2018].
- [76] M. C. Le, S. Belhabib, C. Nicolazo, P. Vachot, and A. Sarda, “Identification de la conductivité thermique d’un polymère semi-cristallin en exploitant la mesure de température au c ur d’une pièce moulée par injection,” *20ème Congrès Fr. Mécanique 28 Août2 Sept 2011-25044 Besançon Fr. FR*, 2011.
- [77] E. Bonneau, *Contribution a l’etude des proprietes rheologiques des polymeres sur presse a injecter*. Strasbourg 1, 1998.
- [78] E. Mitsoulis and S. G. Hatzikiriakos, “Bagley correction: the effect of contraction angle and its prediction,” *Rheol. Acta*, vol. 42, no. 4, pp. 309–320, Jul. 2003.
- [79] J. Launay, N. Allanic, P. Mousseau, R. Deterre, and Y. Madec, “Intrusive measurement of polymer flow temperature,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 54, no. 12, pp. 2806–2814, Dec. 2014.
- [80] “Accueil - C2P.” [Online]. Available: <http://www.c2p-france.com/>. [Accessed: 13-Mar-2018].
- [81] S. Bashir, J. M. Rees, and W. B. Zimmerman, “Simulations of microfluidic droplet formation using the two-phase level set method,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 20, pp. 4733–4741, Oct. 2011.
- [82] S. Wu, “Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 5, pp. 335–343, Mar. 1987.
- [83] G. L. Gaines, “Surface and interfacial tension of polymer liquids –a review,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–11, Jan. 1972.
- [84] M. A. Lauffer, “Motion in Viscous Liquids: Simplified derivations of the Stokes and Einstein equations,” *Journal of Chemical Education*, 1981.
- [85] “Comment calculer la densité d’un mélange de polymères [article] - Teamdemise.com.” [Online]. Available: <http://www.teamdemise.com/48559401mDdX4m/>. [Accessed: 14-Mar-2018].
- [86] “Processing and characterization of microcellular foamed high-density polyethylene/isotactic polypropylene blends - Doroudiani - 1998 - Polymer Engineering & Science - Wiley Online Library.” [Online]. Available: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.10289/full>. [Accessed: 14-Mar-2018].
- [87] M. T. Heino, P. T. Hietaoja, T. P. Vainio, and J. V. Seppälä, “Effect of viscosity ratio and processing conditions on the morphology of blends of liquid crystalline polymer and polypropylene,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 51, no. 2, pp. 259–270, Jan. 1994.
- [88] J. F. Carley and S. C. Crossan, “Viscosities of molten polymer blends,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 21, no. 5, pp. 249–258, Apr. 1981.
- [89] “Buse d’injection - Tous les fabricants industriels - Vidéos.” [Online]. Available: <http://www.directindustry.fr/fabricant-industriel/buse-injection-146987.html>. [Accessed: 09-Mar-2018].
- [90] R. Riesen, “Détermination de la capacité calorifique aux températures élevées à l’aide de la TGA/DSC Partie 1: méthode DSC standard.”



# Thèse de Doctorat

Ghinwa EL HAJJ SLEIMAN

## Aptitude à la mise en œuvre de thermoplastiques recyclés

Analyse thermo-rhéologiques de mélange PP/PE

Processing properties of recycled thermoplastics

Thermo-rheological analysis of PP/PE mixtures

### Résumé

Le présent travail analyse l'effet de la présence de polluants sur le comportement thermo-rhéologique des thermoplastiques recyclés pendant sa mise en œuvre. Nous avons fait une série d'expériences d'écoulement en utilisant des polymères pollués modèles (mélanges de PP/PE dont on connaît la concentration relative). La pression et la température au sein d'écoulement ont été mesurées à l'aide d'un dispositif expérimental développé dans le laboratoire. Les résultats montrent un effet plus visible sur la pression de la présence de PP dilué dans le PE que dans le cas de PE dilué dans le PP. Ces résultats ont été expliqués par les différentes morphologies établies dans l'écoulement. Des modèles numériques ont été développés afin de confirmer les hypothèses faites sur ces morphologies. Pour étudier la sensibilité des grandeurs mesurables, pression et température, vis-à-vis de la fraction volumique de PE, on a développé un modèle analytique. Ce modèle appelé Einstein power law  $E_{pl}$  décrit de façon fiable l'évolution de la viscosité du mélange de PP/PE en fonction de la concentration de PE diluée. Concernant le mélange de PP/PE avec une concentration diluée de PP, on a trouvé que le modèle de Lees est le meilleur pour décrire la viscosité de ce mélange.

### Mots clés

Thermoplastiques recyclés, mélanges de PP/PE, polymères pseudoplastiques, étude thermo-rhéologique

### Abstract

This work deals with the effect of the presence of pollutants on the thermo-rheological behavior of recycled thermoplastics during process. We have realized multiple of experiments on models of recycled thermoplastics (mixtures of PP/PE knowing their relative concentrations). The pressure and the temperature within the flow were measured using a device that was developed in a previous work. The experimental results show an effect more visible on the measured pressure drops due to the dilute presence of PP in PE than that of the dilute presence of PE in PP. These observations can be explained by the different morphologies established in the flow. In order to confirm the hypotheses predicted on the morphologies of the mixtures, a finite element model was developed. To study the sensibility of the measurable parameters, pressure and temperature, with respect to the volume fraction of PE, we have developed an analytical model, Einstein power law, that describes the viscosity of the mixture of PP/PE with a dilute presence of PE. Concerning the mixture of PP/PE with a dilute presence of PP, we found that the Lees model is the best to describe the viscosity of such mixtures.

### Key Words

Recycled thermoplastics, PP/PE mixtures, power-law behaving polymers, thermo-rheological study