

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1

THESE

Présentée à

LA FACULTE DE TECHNOLOGIE

**Département de Génie des Procédés
Pour l'Obtention du Titre de**

**DOCTEUR en SCIENCES
Option: Génie des Polymères**

Par

Mme. LATRECHE LEILA

**Contribution à l'optimisation des propriétés physico-chimiques
des systèmes polymères semi-cristallin / amorphe
par mélange de charges diverses**

Soutenue le: 30 / 09 / 2017

Devant le jury

Président	Pr. BENANIBA M.Tahar	Université Ferhat ABBAS, Sétif -1
Rapporteur	Pr. HADDAOUI Nacereddine	Université Ferhat ABBAS, Sétif -1
Examineur	Pr. ROUABAH Farid	Université Ferhat ABBAS, Sétif -1
Examineur	Pr. DJIDJELLI Hocine	Université Abderrahmane MIRA, Béjaia
Examineur	Pr. REZGUI Farouk	Université Abderrahmane MIRA, Béjaia
Examineur	Pr. BOUKERROU Amar	Université Abderrahmane MIRA, Béjaia

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1

THESE

Présentée à

LA FACULTE DE TECHNOLOGIE

**Département de Génie des Procédés
Pour l'Obtention du Titre de**

**DOCTEUR en SCIENCES
Option: Génie des Polymères**

Par

Mme. LATRECHE LEILA

**Contribution à l'optimisation des propriétés physico-chimiques
des systèmes polymères semi-cristallin / amorphe
par mélange de charges diverses**

Soutenue le: 30 / 09 / 2017

Devant le jury

Président	Pr. BENANIBA M.Tahar	Université Ferhat ABBAS, Sétif -1
Rapporteur	Pr. HADDAOUI Nacereddine	Université Ferhat ABBAS, Sétif -1
Examineur	Pr. ROUABAH Farid	Université Ferhat ABBAS, Sétif -1
Examineur	Pr. DJIDJELLI Hocine	Université Abderrahmane MIRA, Béjaia
Examineur	Pr. REZGUI Farouk	Université Abderrahmane MIRA, Béjaia
Examineur	Pr. BOUKERROU Amar	Université Abderrahmane MIRA, Béjaia

Dédicaces

J'ai l'honneur de dédier ce travail

A la mémoire de ma chère maman

A Mon cher père

A Mon mari et Mes chers enfants :

Lokmane-Taha, Maria-Amina, Selmane-Abderrahim, Younes-Abderrahmene, Abdelwadoud-Imrane.

*En signe de ma gratitude, ma reconnaissance infinie et mon profond amour pour toute la
patience et les sacrifices qu'ils m'ont consenti.*

*IsmahaneDebbah, je vous souhaite une vie pleine de joie, de bonheur et de réussite dans
vos études et votre vie.*

A mes frères, leurs femmes et leurs enfants

A mes sœurs, leurs maris et leurs enfants

A tous mes fidèles amis pour leur aide et leur encouragement

Et à tous ceux qui me sont chers

Que ce travail soit l'expression de ma vive gratitude et de mon profond attachement.

Latreche Leila

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP) de l'université Ferhat Abbas de Sétif dont une grande partie a été menée au sein des Laboratoires : de l'institut de la structure de la matière, département de physique des macromolécules (CSIC, Serrano, Madrid) et de l'institut de Science et de Technologie des Polymères (CSIC, Juan de la Cierva, Madrid).

Tout d'abord, je voudrais exprimer mes sincères remerciements au Professeur Nacereddine Haddaoui directeur du laboratoire Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP) de Sétif. Je le remercie vivement d'être mon rapporteur, je le remercie pour la confiance qu'il a su m'accorder, de m'avoir fait profiter de son expérience tout au long de ces années. Je le remercie également pour sa disponibilité, sa patience, ses compétences scientifiques et ses encouragements.

Monsieur, BENANIBA M. Tahar Professeur à l'U.F.A, me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude.

Je suis très honorée de la présence dans les membres du jury du Pr. DJIDJELI Hocine , Pr. REZGUI Farouk et du Pr. BOUKERROU Amar de l'Université de Bejaia , ainsi que du Pr. ROUABAH Farid de l'Université de Sétif1, pour avoir accepté de donner une partie de leur précieux temps, d'avoir ainsi partagé une partie de leur savoir et de l'attention qu'ils portent à ce travail en acceptant d'être les examinateurs de cette thèse.

Je suis très reconnaissante au Dr MARIA ESPERANZA. Caglio de l'institut de la structure de la matière, département de physique des macromolécules (CSIC, Serrano, Madrid) pour son accueil et sa disponibilité pendant mes divers séjours à Madrid et également pour le temps et l'attention qu'elle a bien voulu accorder à mon travail. Je la remercie pour ses compétences scientifiques et ses conseils très précieux.

J'adresse mes plus vifs remerciements au Pr. ROSARIO Benavente de l'institut de Science et de Technologie des Polymères (CSIC, Juan de la Cierva, Madrid) qui m'a toujours accueilli dans son laboratoire, avec qui j'ai eu de nombreuses discussions. Je la remercie pour sa disponibilité ainsi que pour tout son apport dans ce travail.

Je suis très reconnaissante aux Pr. KHEMLICHE Mabrouk et Pr. Riahi Farid, de l'université de Sétif1, au Pr. José.M. Pereña de (CSIC, Juan de la Cierva, Madrid), au Pr FRANCISCO Balta Calleja de (CSIC, Serrano, Madrid) , au Pr. EL KIHIL Bachir de l'université Mohammed Premier de Oujda Maroc ainsi qu'au Pr BOUOUDINA Mohamed Lakhdar

directeur du centre de nanotechnologie de l'université de Bahrain et au Pr MAHMET Atilla Tasdalen de l'université de Yalova Turquie.

J'aimerais remercier l'ensemble des personnels des Laboratoires de (CSIC, Serrano) et de (CSIC, Juan de la Cierva) de Madrid, ainsi que celui du laboratoire de génie des polymères de l'université de Ferhat Abbas Sétif.1 pour leur support technique. Mes remerciements vont aussi à tous les membres du corps technique des unités : SOFIPLAST, SIPLAST, ENPEC et CALANDRAGE (Zone industrielle de Sétif).

Je ne serai comment exprimer ma parfaite considération à mes étudiants ingénieurs pour la réalisation de certaines parties de ce travail : Mrs TAOUI Mounib, MESSAI Fouzi et Melle DAAS Houria.

Chère DEBBAH Ismahane et chère ALIHILLAL Donia, je vous remercie du fond du cœur pour vos précieux encouragements.

Je remercie chaleureusement mon mari et mes enfants qui n'ont cessé de croire dans ce travail et m'ont été d'un grand support dans tous les moments difficiles.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Latreche Leila

SOMMAIRE

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Table des matières	iv
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	xi
Abréviations	xii
Introduction Générale	1
CHAPITRE UN LES COMPOSITES A MATRICE POLYMERIQUE	5
I.1.Introduction	6
I.2.Matériaux composites	6
I.2.1.La matrice polymère	7
I.2.2. Les charges	7
I.3 Classification des charges	7
I.3.1.Classification selon la couleur	7
I.3.1.1.Noirs de Carbone	7
I.3.1.2.Les charges Claires	8
I.3.1.2.1.Carbonates de calcium	8
I.3.1.2.2.la silice	10
I.3.1. 2.2.1.La silice naturelle	10
I.3.1.2.2.2.Les silices de synthèse	10
I.3.1.2.2.3.Principales propriétés de la silice précipitée	10
I.3.1.2.2.3.1.La structure	10
I.3.1.2. 2.3.2..L'activité chimique	12
I.3.1.2.2.3.3.La dispersibilité (analyse de désagglomération sous ultrasons en milieu aqueux)	13
I.3.1.2.2.3 .4. Procédé de synthèse de la silice« Highly Dispersible Silica » (HDS)	14
I.3.1-2-3-Le kaolin	16
I.3.1.2.3.1.Classification des minéraux argileux	17
I.3.1.2.3.1.1. Les minéraux du type 1/1 (T-O)	17
I.3.1.2.3.1.2.Les minéraux de type 2/1 (T-O-T)	18
I.3.1.2.3. 2.Traitements de surface de la kaolinite	18
I.4. Classification des charges naturelles	19
I.4.1.Composition chimique du bois	20
I.4.1.1.La cellulose	21
I.4.1.2.Les hémicelluloses	22
I.4.1 .3.La lignine	23
I.4.1.4.Les extractibles	24
I.4.1. 5.Les cendres	24
I.5. Références	24

CHAPITRE DEUX	MELANGES DE POLYMERES	28
II.1.Introduction		29
II.2.Les thermodurcissables		29
II.3.Les thermoplastiques		30
II.3.1. Structures des polymères thermoplastiques		30
II.3.1.1.Les Polymères amorphes		31
II.3.1.2.Les polymères semi-cristallins		31
II.3.2.Les étapes de la cristallisation		34
II.3.2.1.Germination		34
II.3.2.2.Croissance		35
II.3.2.3.Cristallisation		35
II.3.3. Polypropylène		35
II.3.4. Le polystyrène		36
II. 4.Les mélanges de polymères		37
II. 4.1.Intérêt des mélanges de polymères		38
II. 4.2.Les mélanges de polymères miscibles		38
II. 4.3.Les mélanges de polymères immiscibles		38
II. 5. La Compatibilisation		40
II. 5. 1.Les voies de compatibilisation		41
II. 5. 1.1. La formation in-situ		41
II. 5.1.2. L'ajout d'un copolymère préformé		41
II. 5. 2. Mélange polystyrène polypropylène		41
II. 5. 3 Mécanisme du greffage radicalaire		43
II. 6. Références		47
CHAPITRE TROIS	MATERIAUX UTILISES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	50
III.1. Organigramme de la partie expérimentale		51
III.2.Caractéristiques des matériaux utilisés		52
III.2.1. Résines		52
III.2.1.1.Le polypropylène PP		52
III.2.1.2.Le polystyrène cristal (PS)		52
III.2.2.Agents compatibilisants		52
III.2.2.1.Le Styène-éthylène- butadiène- styrène (SEBS)		52
III.2.2.2.Ethyl vinyl acétate (EVA)		52
III.2.2.3. styrène-butadiène rubber (SBR)		52
III.2.2.4. PP-g-MAH		53
III.2.2.5. Préparation du PP-g-MAH		54
III.2.3.Les charges		54
III.2.3.1. Le carbonate de calcium CaCO ₃		54
III.2.3.2. La silice SiO ₂		54
III.2.3.3.Le kaolin		55
III.2.3.4.Les charges végétales utilisées		55

III.3. Techniques expérimentales	56
III.3.1. Elaboration des mélanges et des composites	56
III.3.2. Préparation des échantillons	56
III.3.3. Traitements thermiques des échantillons	57
III.3.3.1. Le recuit	57
III.3.3.2. La trempe	57
III.3.4. Traitement de la charge végétale	59
III.3.5. Etude de comportement mécanique	60
III.3.5.1. Essai de traction	60
III.3.5.2. Essai de choc	60
III.3.5.3. Essai de Microdureté	61
III.3.6. Comportement thermique	61
III.3.6.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	61
III.3.6.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	61
III.3.7. Caractérisation morphologique	62
III.3.7.1. Diffraction des Rayon (DRX)	62
III.3.7.2. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)	62
III.3.7.3. Caractérisation par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	62
III.3.8. Caractérisation physique	62
III.3.8.1. Mesure de la densité par (PYCNOMETRE)	63
III.3.8.2. Essai d'absorption d'eau	63
III.4. Références	63
CHAPITRE QUATRE RESULTATS ET DISCUSSIONS	64
IV .1. Spectroscopie IRTF du polypropylène greffé	65
IV .2. Comportement des mélanges PP/PS	66
IV .2.1. Comportement thermique des mélanges PP/PS	66
IV .2.1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	66
IV .2.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	75
IV .2.2. Comportement mécanique des mélanges PP/PS	78
IV .2.3. Morphologie des mélanges PP/PS étudiés	83
IV .3. Comportement des composites (PP/PS /charges végétales)	87
IV .3.1. Comportement thermique des composites (PP/PS /charges végétales)	88
IV .3.2. Comportement mécanique des composites (PP/PS /charges végétales)	91
IV .3.3. Comportement physique des composites (PP/PS /charges végétales)	95
IV .3.4. Comportement morphologique des composites (PP/PS /charges végétales)	97
IV .4. Effet du traitement thermique des composites	100
IV .4.1. Effet du traitement thermique sur les propriétés thermiques des composites (B1 / 5 CaCO ₃ , B1 / 1,5 kaolin et B1 / 2,5 SiO ₂)	103

IV.4.2.Effet du traitement thermique sur les propriétés morphologique des composites (B1 / 5 CaCO ₃ , B1 / 1,5 kaolin et B1 / 2,5 SiO ₂)	106
IV .4.3. Effet du traitement thermique sur les propriétés mécaniques des composites (B1 / 5 CaCO ₃ , B1 / 1,5 kaolin et B1 / 2,5 SiO ₂)	106
IV.4.4. Effet du traitement thermique sur les propriétés physiques des composites (B1 / 5 CaCO ₃ , B1 / 1,5 kaolin et B1 / 2,5 SiO ₂)	108
IV .5. Références	109
Conclusion générale et perspectives	112

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	Les différentes sous-échelles de la poudre de silice
Figure I.2	Les surfaces mesurées par les deux tests BET et CTAB pour deux morphologies
Figure I.3	Illustration de l'état superficiel de la silice
Figure I.4	Procédé de synthèse de la silice précipitée HDS
Figure I.5	Effet du diamètre moyen
Figure I.6	Représentation de la structure de la kaolinite
Figure I.7	Représentation schématique de la molécule de cellulose
Figure I.8	Ponts hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires entre deux macromolécules adjacentes de cellulose
Figure I.9	Formules des sucres (unités monomériques) composant hémicelluloses
Figure I.10	Monomères constitutifs de la lignine
Figure I.11	Schéma structural d'une lignine d'épicéa
Figure II.1	Morphologie d'un polymère semi-cristallin à faible taux de cristallinité
Figure II.2	Morphologie d'un polymère semi-cristallin à fort taux de cristallinité
Figure II.3	Illustration des différentes structures composant un cristal de polymères, a) modèle de faisceaux, b) modèle de lamelles et c) structure sphérolitique
Figure II.4	Vitesses de germination et de croissance cristalline en fonction de la température lors d'un refroidissement à partir de l'état fondu
Figure II.5	Polymérisation de propylène
Figure II.6	Polymérisation du styrène
Figure II.7	Différentes morphologies dans les mélanges de polymères
Figure II.8	L'immiscibilité de mélange PA6/PP
Figure II.9	Spectre RMN ^1H de copolymère PP-g-PS
Figure II.10	Mécanisme général de greffage de l'anhydride maléique sur du polypropylène proposé par Heinen
Figure II.11	Mécanisme général de greffage de l'anhydride maléique sur du polypropylène proposé De Roover
Figure III.1	Photos des charges végétales utilisées
Figure IV. 1	Spectres infrarouge à transformée de Fourier de PP et de PP-g-MAH
Figure IV. 2	Thermogrammes (DSC) (1 ^{er} cycle: entre 90°C et 180°C) des mélanges (50PP/50PS)/Compatibilisant
Figure IV. 3	Thermogrammes DSC de fusion (3 ^{eme} cycle) entre 90°C et 180°C des mélanges P3(50PP/50PS)/Compatibilisant

- Figure IV. 4** Thermogrammes DSC de recristallisation entre 130°C et 90°C des mélanges P3(50PP/50PS)/compatibilisant
- Figure IV. 5** Variation du taux de cristallinité des mélanges P₃(50PP/50PS)/compatibilisant
- Figure IV. 6** Thermogrammes DSC de la 1^{ère} fusion entre 90°C et 180°C des mélanges P7(80PP/20PS)/Compatibilisant
- Figure IV. 7** Thermogrammes DSC de la 2^{ème} fusion entre 90°C et 180°C des mélanges P7(80PP/20PS)/Compatibilisant
- Figure IV. 8** Thermogrammes DSC de recristallisation entre 130°C et 90°C des mélanges P7(80PP/20PS)/compatibilisant
- Figure IV. 9** Variations du taux de cristallinité des mélanges P7/compatibilisant
- Figure IV. 10** ATG des mélanges PP/PS sans compatibilisant
- Figure IV. 11** Thermogramme ATG des mélanges P3(50PP/50PS)/compatibilisant
- Figure IV. 12** Thermogramme ATG des mélanges E₂, E₃, R₂ et R₃
- Figure IV. 13** Variations du taux de Cristallinité et de la microdureté (H) des mélanges PP/PS sans compatibilisant
- Figure IV. 14** Variations du taux de Cristallinité et de la microdureté (H) des mélanges P₃ (50PP/50PS)/ compatibilisant
- Figure IV. 15** Variations de la résistance au choc Izod des mélanges P3(50PP/50PS)/ compatibilisant
- Figure IV. 16** Micrographes (MEB) des mélanges PP/PS : (a) PP, (b) PS, (c) P₃(50PP/50PS)
- Figure IV. 17** Micrographes (MEB) des mélanges (d) B₀, (e) E₀, (f) R₀, (g) B₁,(h) E₁, (i) R₁
- Figure IV. 18** Diffractogrammes (RX) des mélanges PP/PS/sans compatibilisant
- Figure IV. 19** Thermogrammes DSC de 1^{ère} fusion des composites (Da, Apr et WF)
- Figure IV. 20** Thermogrammes DSC de 2^{ème} fusion des composites (Da, Apr , WF)
- Figure IV. 21** Thermogrammes DSC de recristallisation des composites (Da, Apr et WF)
- Figure IV. 22** Thermogrammes ATG des composites Da₁, Da₂, Apr₁, Apr₂, WF₁ et WF₂
- Figure IV. 23** Microdureté des (Da, Apr et WF) en fonction de taux de charge végétale
- Figure IV. 24** Module d'élasticité des composites (Da, Apr et WF) en fonction du taux de charge charge végétale
- Figure IV. 25** Variations de l'allongement à la rupture des composites (Da, Apr et WF) en fonction du taux de charge végétale
- Figure IV. 26** Variations de la résistance au choc des composites (Da, Apr et WF) en fonction du taux de charge végétale
- Figure IV. 27** Densité des composites (Da, Apr et WF) en fonction du taux de charge végétale

- Figure IV. 28** Taux d'absorption d'eau pour les composites (Da, Apr et WF) de charge végétale
- Figure IV. 29** Micrographes (MEB) des composites B₃/charge végétale: (a) B₃, (b) WF1, (c) WF2, (d) WF3
- Figure IV. 30** Micrographes (MEB) des composites B₃/charge végétale: (e) Da1, (f) Da2, (g) Da3, (h) Apr1, (i) Apr2 et (j) Apr3
- Figure IV. 31** Thermogrammes DSC des composites: a) B1/5CaCO₃ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé
- Figure IV. 32** Thermogrammes DSC des composites: b) B1/1.5kaolin en fonction de la température de la 2^{ème} trempé
- Figure IV. 33** Thermogrammes DSC des composites: c) B1/2.5SiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé
- Figure IV. 34** Diffractogrammes des composites: a) B1/5CaCO₃ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé
- Figure IV. 35** Diffractogrammes des composites: b) B1/1.5kaolin en fonction de la température de la 2^{ème} trempé
- Figure IV. 36** Diffractogrammes des composites: c) B1/2.5SiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé
- Figure IV. 37** Microdureté des composites B1/5CaCO₃, B1/1.5kaolin et B1/2.5SiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé
- Figure IV. 38** Résistance au choc Izod des composites B1/5CaCO₃, B1/1.5kaolin et B1/2.5SiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé
- Figure IV. 39** Density des composites B1/5CaCO₃, B1/1.5kaolin and B1/2.5SiO₂ en fonction de la 2^{ème} température de trempé

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1	Principales caractéristiques du PP
Tableau III.2	La composition chimique de CaCO ₃
Tableau III.3	les principales caractéristiques physiques de CaCO ₃
Tableau III.4	La composition chimique du kaolin
Tableau III.5	Liste des mélanges et leurs abréviations
Tableau III.6	Liste des échantillons traités thermiquement et leurs abréviations
Tableau III.7	Liste des composites(B ₃ /CV) et leurs abréviations
Tableau IV.1	Propriétés thermiques des mélanges PP/PS/compatibilisant (DSC)
Tableau IV.2	Propriétés thermiques des mélanges PP/PS/compatibilisant (ATG)
Tableau IV.3	Propriétés thermiques des composites (PP/PS/ charges végétales)(DSC)
Tableau IV.4	Effet du traitement thermique sur le taux de cristallinité des composites (Y1, K1 et H1)

Abréviations

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

MAH : Anhydride maléique

PP-g-MAH : Polypropylène greffé par l'anhydride maléique

EVA : Ethyl vinyl acetate

SEBS: Styrène Ethylène Butadiène Styrène

SBR : Styrène Butadiène Rubber

SEBS: Styrene- ethylene-butadiene- styrene

EPDM: Ethylène propylène diène monomères

PA : Polyamide

PB : Polybutadiène

PET : Poly (éthylène téréphtalate)

PMMA : Poly(méthacrylate de méthyle)

iPP : Polypropylène (isotactique)

SB : Copolymère dibloc polystyrène-*b*-polybutadiène

SBS : Copolymère tribloc polystyrène-*b*-polybutadiène-*b*-polystyrène

χ_c : Taux de cristallinité

d: Densité

E: Module de young

ϵ_r : Allongement à la rupture

H : Microdureté

a_k : Résistance aux choc

MEB: Microscopie Electronique à Balayage

ATG: Analyse Thermogravimétrique

DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage

DRX : Diffraction des rayons-X

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

CV : Charge végétale

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères sont susceptibles de remplacer avantageusement les matériaux de structure traditionnels. On peut distinguer entre autre leur légèreté, leur faible coût, les nombreux procédés disponibles qui permettent de les mettre en œuvre et de les mettre en forme simultanément. D'une manière générale, les propriétés d'un polymère seul sont insuffisantes pour conférer à l'objet que l'on veut fabriquer toutes les propriétés souhaitées en terme de rigidité, résistance mécanique, légèreté ou autre propriété (physico-chimique, électrique, optique). C'est pourquoi on s'oriente de plus en plus vers leurs mélanges ou vers leurs composites.

On fait souvent appel aux mélanges pour associer diverses sortes de polymères, quoiqu'il ne soit pas facile de mélanger deux polymères différents, ils ont tendance à vouloir se séparer [1].

Les matériaux composites sont des matériaux solides hétérogènes et anisotropes, constitués par l'association d'au moins deux matériaux non miscibles aux caractéristiques complémentaires. Dans un matériau composite on distingue généralement le renfort qui joue le rôle de squelette, il assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité), la matrice qui lie ces renforts, elle répartit les efforts (résistance à la compression ou à la flexion), assure aussi la protection chimique et une interphase se crée entre les deux constituants et aura pour rôle de transmettre les contraintes de l'un à l'autre sans déplacement, d'où l'établissement d'une bonne adhérence.

Les composites trouvent leurs principales applications dans le transport aérien, maritime et ferroviaire, le bâtiment, l'aérospatial ainsi que les sports et loisirs, notamment grâce à leur bonne tenue mécanique comparable aux matériaux homogènes comme l'acier et à leur faible masse volumique [1 ,2].

Dans le cas des polymères thermoplastiques nombreux sont leurs particularités qui les rendent intéressants. Cependant, même si la majorité des études des mélanges de thermoplastiques et de leurs composites s'attache à leurs seules propriétés mécaniques, leur comportement est plus complexe et constitue un obstacle majeur qui nécessite des études plus approfondies.

Le développement de nouveaux matériaux composites par les mélanges polymères est devenu de plus en plus important dans les activités industrielles. Cependant la plupart des mélanges sont incompatibles et leurs propriétés mécaniques et physiques résultantes demeurent faibles du fait d'une tension d'interface élevée, qui génère une mauvaise adhésion de phases [2].

Les composites ne cessent d'évoluer vers des produits qui sont, soit les moins coûteux possibles, soit les plus performants, ou bien les deux à la fois. De plus, dans un souci de protection de l'environnement et de santé publique, les composites tendent à intégrer un caractère écologique. Pour réduire les fibres traditionnelles de coût élevé (carbone, verre et aramide), de nouveaux composés ont été développés. Des recherches ont porté leur attention sur les composites renforcés par les fibres végétales. Ces composites combinent de bonnes propriétés mécaniques avec une faible densité. De tels composés offrent un certain nombre d'avantages bien connus qui incluent le coût, la disponibilité des ressources naturelles renouvelables et la biodégradabilité [3-4].

Plusieurs de ces composites à base de fibres végétales présentent des propriétés mécaniques susceptibles d'être utilisées dans les domaines techniques. En effet, l'utilisation industrielle de fibres végétales comme renfort de matériaux composites est croissante dans de nombreux secteurs d'activités (automobile, bâtiment). Ce succès incontestable est lié aux propriétés intrinsèques des renforts végétales [4].

Les mélanges polypropylène-polystyrène (PP/PS) ont reçu beaucoup d'attention ces dernières années vu qu'ils sont, d'une part, des polymères thermoplastiques de grande diffusion parmi les plus utilisés dans l'industrie de transformation et d'autre part, des composants majoritaires des déchets de matières plastiques. Le polystyrène est un polymère très employé, transparent et rigide, mais cassant. Un bon moyen de remédier à cette faiblesse vis-à-vis des chocs est de lui incorporer un autre polymère comme le polypropylène pour améliorer ses propriétés. On aboutit à un matériau différent, macroscopiquement homogène. Cependant au niveau microscopique, les deux polymères restent distincts, ainsi qu'on peut le constater en microscopie électronique [5].

Nous avons procédé à une étude comparative des propriétés des mélanges PP/PS; le polypropylène qui a déjà fait l'objet de plusieurs travaux au sein de notre laboratoire et le polystyrène dont les applications sont très nombreuses.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux mélanges PP/PS élaborés et à leurs comportements thermiques en introduisant différents agents compatibilisants (SEBS, SBR, EVA PP-g-MAH) afin de comprendre les interactions existantes au sein de ces systèmes ; celles-ci déterminent, en effet, la morphologie du matériau final et donc, par suite ses propriétés thermiques, mécaniques et physiques. En suite notre contribution consiste à appliquer la démarche basée sur l'observation des changements de la structure des mélanges PP/PS en incorporant différentes charges naturelles, notre but étant donc

d'étudier les relations entre la morphologie et les propriétés mécaniques, thermiques et physiques des composites réalisés.

Cette thèse comprend quatre chapitres :

Le premier chapitre donne un aperçu théorique sur les composites, leurs intérêts et les différents constituants utilisés pour leur conception. Une partie traite essentiellement les composites à renfort naturel, leur intérêt par rapport aux composites classiques.

Le deuxième chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les polymères thermoplastiques (amorphe et semi-cristallins) leurs structures et les phénomènes de cristallisation, les mélanges polymériques, leurs propriétés et les méthodes de compatibilisation.

Le troisième chapitre décrit la méthodologie expérimentale ainsi que quelques techniques mises en œuvre pour la caractérisation des matériaux étudiés. Ceux-ci concernent les essais mécaniques (traction, choc et microdureté), thermiques (DSC et ATG), les essais physiques (densité) et morphologiques (MEB, DRX et FTIR).

Le quatrième chapitre est consacré à l'ensemble des résultats trouvés et à leurs interprétations.

Une conclusion générale établit un bilan de ce travail et propose quelques perspectives.

CHAPITRE 01

**LES COMPOSITES A MATRICE
POLYMERIQUE**

I.1.Introduction

Si les premières générations de composites démontraient des propriétés qui étaient la somme des propriétés des constituants, les composites modernes permettent des synergies intéressantes pour satisfaire aux nouvelles exigences de conception, de fabrication, de résistance, de sécurité et de confort. Les fibres de carbone sont fragiles et ne peuvent être utilisées seules comme cordage. Certaines résines polymères thermodurcissables se rompent fragilement sous des déformations faibles. Néanmoins, la combinaison de ces deux matériaux offre un des composites les plus rigides et les plus résistants de ce siècle.

Les matériaux composites polymères sont des matériaux offrant de nombreux potentiels pour la conception de pièces mécaniquement performantes et pouvant présenter des formes relativement complexes. En effet, la synergie de l'assemblage d'un matériau de renfort et d'une matrice modelable est pleinement réalisée dans cette catégorie de matériaux [2,6].

Les nombreuses configurations possibles des renforts (particules, fibres courtes ou continues et tissus) permettent une grande variété de géométries et de performances. Les innombrables possibilités de choisir la nature des fibres et des matrices polymères ainsi que de modifier l'arrangement et l'orientation des renforts ouvrent des perspectives intéressantes pour la réalisation de structures dédiées à des applications de plus en plus exigeantes [6-8].

I.2.Matériaux composites

Un matériau composite peut être défini comme un assemblage intime à l'échelle microscopique d'au moins deux composants (en général des fibres de renfort et une matrice) non miscibles, afin de lui conférer à l'échelle macroscopique un ensemble original de propriétés que les constituants pris isolément ne permettent pas d'atteindre. On appelle de façon courante matériaux composites des arrangements de renforts (appelés aussi charges) qui sont noyés dans une matrice [2,9-10].

Les charges minérales et végétales sont largement utilisées pour modifier les propriétés des polymères, pour augmenter leur module, leur résistance à la chaleur et au feu, introduire une propriété spécifique optique, électrique ou magnétique et réduire son coût.

Les matériaux composites trouvent des applications dans des domaines très variés aussi bien en production de grande série (automobiles, sanitaire, sports et loisirs) que dans des domaines de pointe comme l'aérospatiale [7,11].

Les matériaux composites quittent le domaine du laboratoire ou des fabrications en petites

séries, pour conquérir le domaine des applications industrielles en grande série. Les propriétés et les qualités techniques des matériaux composites étant telles, la réussite de ce passage de la petite série à la grande série dépendra uniquement de la possibilité de produire des pièces à un prix de revient compétitif vis à vis des matériaux traditionnels.

I.2.1. La matrice polymère

La matrice assure la cohésion et l'orientation de la charge. Elle permet également de transmettre à la charge les sollicitations auxquelles est soumis le composite. Les matériaux ainsi obtenus sont très hétérogènes. La nature, la forme et la proportion de la matrice et de la charge, la qualité de l'interface et le procédé de production utilisé sont autant de paramètres qui peuvent influencer les propriétés du matériau composite [12-13].

Le rôle de la matrice polymère (thermodurcissable ou thermoplastique) est de recevoir les renforts, répartir les contraintes, apporter la tenue de la structure et donner la forme désirée au composite [13-14].

I.2.2. Les charges

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte minérale ou végétale qui ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement de réduire le prix de revient du matériau transformé.

L'incorporation d'une charge au sein d'une matrice permet d'agir sur plusieurs propriétés du matériau composite formé :

- propriétés physico-chimiques (résistances aux produits acido-basiques).
- propriétés mécaniques (résistances aux chocs, à la compression, au cisaillement).
- propriétés électriques (amélioration de la conductivité ou de la résistance)
- facilité de mise en œuvre et réduction du coût [2,4 ,12-14].

I.3 .Classification des charges

Il n'y a pas un système unique et pratique pour classer les charges particulières destinées à l'industrie des polymères et pour faciliter leur distinction on assiste généralement à des classifications d'ordre technique [12- 14].

I.3.1. Classification selon la couleur

I.3.1.1. Noirs de Carbone

Les Noirs de Carbone sont les charges les plus utilisées à travers le monde. Le Noir de Carbone est obtenu dans des fours spéciaux par décomposition thermique partielle de gaz naturels ou d'hydrocarbures lourds. Un avantage des Noirs de Carbone est leur incorporation aisée dans les élastomères hydrocarbonés du fait de leur nature

chimique proche, comme c'est aussi le cas pour la silice dans les silicones. On retrouve généralement les Noir de Carbone sous forme d'agrégats de taille de l'ordre de la dizaine de nm, "organisés" en agglomérats de tailles comprises entre quelques centaines de nm jusqu'au micron [15- 18].

I.3.1.2.Les charges Claires

Elles comprennent la plupart des charges minérales ayant des compositions chimiques différentes comme l'oxyde de plomb, l'argile, le mica, le talc, l'amiante, le carbonate de calcium, la silice et le carbonate de magnésium. Les charges claires sont utilisées non seulement pour réduire le prix de revient des mélanges (utilisation de la craie) mais aussi pour faciliter leur mise en œuvre (c'est le cas des kaolins), ou encore améliorer certaines propriétés telles que la dureté, la résistance à la rupture ou au déchirement (utilisation de la silice principalement).

Les silices de précipitation sont les deuxièmes charges renforçantes les plus utilisées, après le Noir de Carbone et résultent de l'action d'un acide sur un silicate alcalin. Elles ont des tailles de particules élémentaires assez petites (de l'ordre de 7 nm) et leur chimie est plus simple que celle des Noirs de Carbone (groupement hydroxyles) [15-16].

L'incorporation des silices est en général assez difficile en raison de leur nombre élevé d'agglomérats et de la faible compatibilité des groupements hydroxyles superficiels avec les chaînes hydrocarbonés, il est alors indispensable d'employer un traitement de surface au préalable. On utilise souvent le greffage de molécules silanes qui peuvent jouer selon leur nature le rôle soit d'agents de recouvrement qui permettent de limiter les interactions, soit d'agents de couplage qui permettent l'établissement de liaisons covalentes avec la silice. Parmi les améliorations les plus intéressantes de l'incorporation des silices, on peut signaler selon le traitement chimique celles concernant les allongements, la résistance au déchirement et le vieillissement à la chaleur [15- 18].

I.3.1.2.1.Carbonates de calcium

Les carbonates de calcium sont très répandus dans la nature à l'état de roches calcaires formées de carbonate de calcium plus ou moins pur, certaines variétés de calcaires sont nettement cristallisées, d'autres possèdent seulement une texture plus ou moins cristallisée, d'autres sont amorphes. Les carbonates de calcium sont des poudres blanches, non toxiques, inodores, insolubles dans l'eau pure mais se dissolvent dans l'eau chargée de gaz CO₂ [19].

Le carbonate de calcium représente la charge la plus employée dans le secteur des polymères.

La présence de carbonate de calcium dans les polyoléfines modifie évidemment les conditions de mise en œuvre des mélanges, les propriétés mécaniques et physico-chimiques, permet d'améliorer la rigidité des pièces fabriquées, mais au prix d'une certaine perte de la résistance au choc. Cela est dû à la nature chimique de la charge et à l'absence d'adhérence entre les polymères et la charge. Donc une modification superficielle de la charge par un traitement chimique adéquat est souhaitable [20]. Le traitement de surface du carbonate de calcium est effectué essentiellement pour réduire la tension superficielle et améliorer la dispersion de charge dans la matrice. Plusieurs méthodes ont été employées citons l'utilisation des acides gras comme l'acide stéarique, ou bien la modification faite par des agents de couplage. La modification de surface entre la charge et l'agent de couplage offre plusieurs avantages comme l'amélioration de la stabilité dimensionnelle, la modification des caractéristiques de surface et la dispersion de la charge ce qui améliorent les propriétés des composites [19-21]. Plusieurs travaux ont été menés dans ce domaine.

Zhou et al [22] ont étudié l'influence du traitement de surface du CaCO_3 sur les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques des composites $\text{CaCO}_3/\text{PEEK}$ (poly-ether ether ketone) en extrusion bi-vis, avec différents taux de charge (0% à 30%) pour quatre types de CaCO_3 . Ils ont observé une augmentation du module de Young et de la contrainte à la rupture des composites avec le taux de CaCO_3 . Cette croissance est attribuée aux adhésions des particules à la matrice PEEK, ce qui est prouvé par les photos prises par MEB, la résistance au choc est aussi modifiée. Leurs résultats de DSC montrent que la taille des particules et les traitements utilisés influencent la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f) et la cristallinité des composites $\text{CaCO}_3/\text{PEEK}$.

Gonzalez et al [23], Arroyo et al [24] et Albano et al [25] ont étudié les effets des différentes tailles de CaCO_3 traités sur les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques du mélange PP/PEHD. Leurs résultats montrent des variations du module d'Young, de l'allongement à la rupture et de la résistance au choc avec la taille, le taux et les traitements des particules du CaCO_3 . Ceci peut être confirmé par les micrographes obtenus pour les mélanges étudiés. Les analyses thermiques ont démontré une sensibilité accrue des températures de fusion et de cristallisation. Les auteurs soulignent que la charge pouvait jouer le rôle d'agent de nucléation générant ainsi des structures plus ordonnées à l'interface.

I.3.1.2.2.la silice

La silice est très répandue dans la nature, elle représente plus de 70% de la masse de la croûte terrestre. La silice sous toutes ses formes, propose de nombreuses propriétés (granulométrie, absorption d'humidité, température de fusion très élevée environ 1700°C, viscosité, dureté) qui la destinent à des applications industrielles très diverses. Qu'elle soit sous forme cristalline ou amorphe, poreuse ou gel, la silice se retrouve dans une très large gamme de produits traditionnels ou plus de haute technologie: caoutchouc, agroalimentaire, dentifrice, papier, peinture, médicaments, batteries, microélectronique. Le milieu industriel classe ces différentes silices par leur mode d'élaboration dictant le type d'application [26].

I.3.1.2.2.1.La silice naturelle

A l'état naturel, elle se présente sous une forme cristalline (quartz, cristobalite, tridymite) ou semi-cristalline (diatomées). Elle est issue de la roche d'origine animale formée par sédimentation de carapaces d'organismes variés, minérale (sable, silex.) ou autres (silicates ou aluminosilicates, pyroxènes et amphiboles, micas, zéolites, kaolinite, talc). Les premières industries consommatrices de silice naturelle sont celles de la verrerie. D'autres domaines de l'industrie l'utilisent comme la fonderie pour la fabrication des moules de fours, dans le bâtiment elle est utilisée comme charge minérale dans les enduits, les bétons, ou encore les peintures [26,27].

I.3.1.2.2.2.Les silices de synthèse

La silice pyrogénée propose des surfaces très actives, de haute pureté, elle est utilisée dans le renforcement des silicones. En tant qu'additif, elle améliore la résistance à la traction, la rigidité, la couleur, l'opacité et la brillance. Les silices pyrogénées sont obtenues par réduction à très haute température (à 1000 °C) du tétrachlorure de silicium, puis oxydation du silicium de silice. [27-29].

I.3.1.2.2.3 .Principales propriétés de la silice précipitée

I.3.1.2.2.3.1.La structure

Les particules élémentaires (quelques nanomètres) sont liées les unes aux autres **Figure I.1.** Premièrement une structure primaire et indestructible celle de l'agrégat (30 à 500 nm), ensuite d'autres phénomènes d'attraction de nature physique (Van Der Waals) sont possibles entre les agrégats primaires pour former ce qu'on appelle des agglomérats (0,5 µm à plusieurs µm). Le rôle du malaxage lors de l'élaboration des mélanges est de rompre les agglomérats pour obtenir un état de dispersion ultime à l'échelle de l'agrégat pour que la charge soit renforçante.

Les silices peuvent être considérées comme des objets fractals, il en résulte une certaine porosité, toute la surface ne sera donc pas accessible par n'importe quelle molécule, il pourra même y avoir des pores internes complètement inaccessibles [28,30].

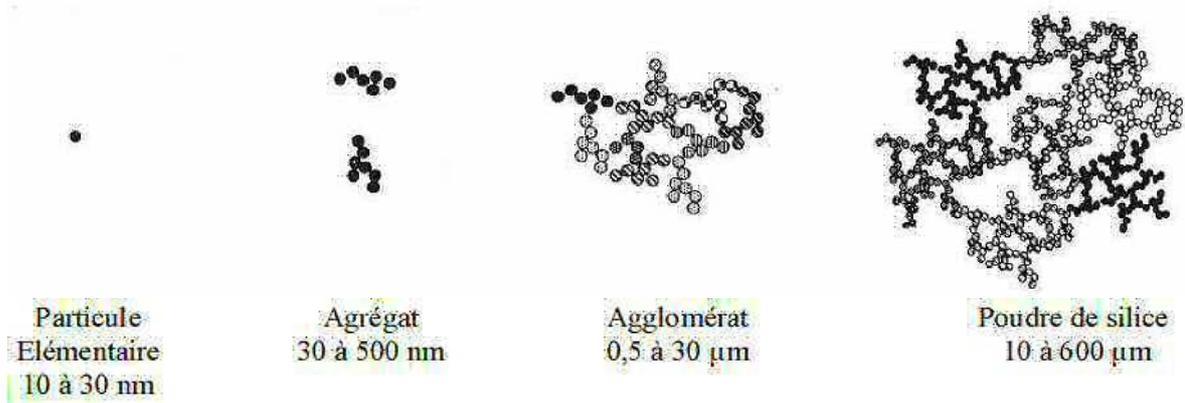


Figure I.1: Les différentes sous-échelles de la poudre de silice [28]

Pour caractériser cette structure particulière, on fait appel aux techniques de microscopie électronique à balayage ou à transmission limitées à la visualisation. La surface spécifique de la silice étant la surface disponible pour être mise en contact avec le polymère. Pour la mesurer, la méthode la plus utilisée est celle de l'adsorption en phase gazeuse de l'azote à la température de 77 K appelée : BET (Brunauer Emmet Teller) [28-31].

Une autre méthode d'adsorption en phase liquide appelée CTAB (Bromure de Triméthyl Céthyl Ammonium) permet en comparaison avec la mesure BET de détecter d'éventuels pores **Figure I. 2.**

La méthode de calcul CTAB suppose que la surface de la silice est sphérique, la valeur obtenue est inférieure ou égale à celle mesurée par la méthode BET à cause du caractère fractal de la surface de charge. La différence constatée entre les deux mesures rend compte de la microporosité de la charge :

Si $BET = CTAB$ alors la silice est non micro-poreuse,

Si $BET > CTAB$ alors la silice est micro-poreuse.

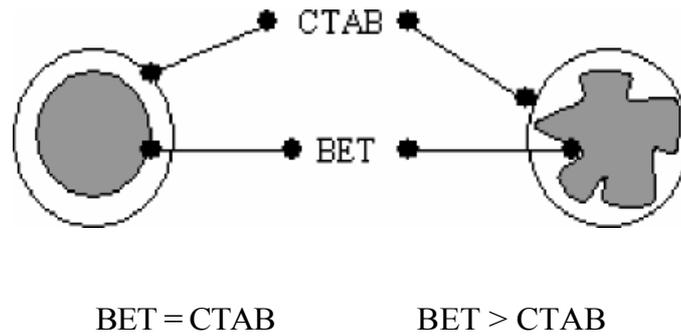


Figure I. 2: Les surfaces mesurées par les deux tests BET et CTAB pour deux morphologies

Si la surface spécifique doit être nécessairement élevée pour qu'une charge soit renforçante, ce n'est pas une condition suffisante. En effet, les silices pyrogénées de surface spécifique pouvant atteindre $400 \text{ m}^2/\text{gramme}$ sont considérées moins renforçantes que les noirs de carbone de surface spécifique de quelques m^2/gramme à $150 \text{ m}^2/\text{gramme}$. Le renforcement au sens des propriétés mécaniques doit être lié à d'autres phénomènes régissant les interactions charge / matrice et les interactions charge / charge [32].

I.3.1.2.2.3 .2. L'activité chimique

Ce facteur est lié à la présence des groupements chimiques à la surface de charge. Dans le cas des noirs de carbone, il peut se former des liaisons de type covalent entre les radicaux libres résultant des scissions de chaînes pendant le malaxage et les charges, mais ceci ne concerne généralement que les noirs de carbone qui sont accepteurs de radicaux libres.

Les silices ne présentent aucune compatibilité avec les chaînes hydrocarbonées de la matrice polymère à cause de la présence de silanols à leur surface **Figure I.3**. Pour cette raison, un agent de couplage est employé. En revanche, les silanols sont très actifs quand il s'agit d'interactions silice/silice. Les silanols sont à l'origine des agglomérations des agrégats de silice et sont néfastes pour une bonne dispersion de la charge. Un agent de recouvrement de la surface de la silice est également nécessaire.

Divers types de silanols, caractérisés par des réactivités différentes peuvent être présents à la surface de la silice [28, 30].

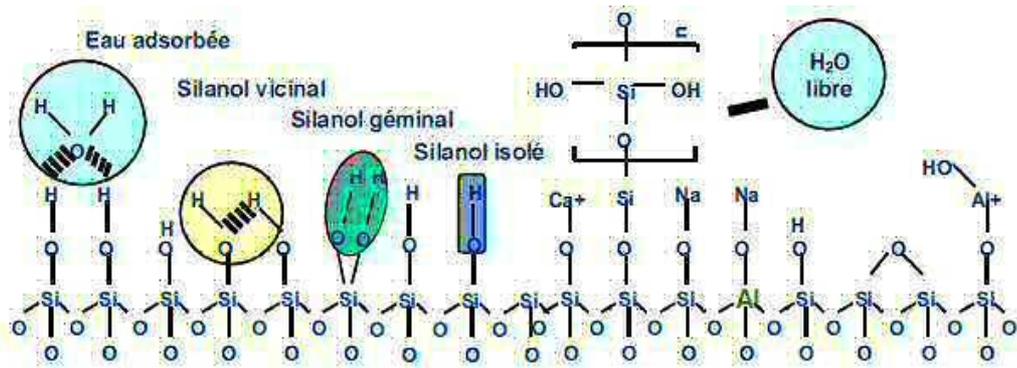


Figure I.3: Illustration de l'état superficiel de la silice [28]

Les silanols peuvent être simples ou isolés, ou encore des silanols géminaux composés de deux silanols voisins pas encore associés pour former des silanols vicinaux **Figure I.3**. Les silanols vicinaux sont liés par des liaisons hydrogène et sont moins réactifs que les autres formes de silanols car ils peuvent former des liaisons siloxanes[31]. Il existe également des filaments siliciques plus ou moins longs terminés par des silanols triples. La surface complexe de la silice est à l'origine de sa réactivité pour l'adsorption d'eau et pour l'agglomération [28].

I.3.1.2.2.3.3. La dispersibilité (analyse de désagglomération sous ultrasons en milieu aqueux)

L'aptitude des agglomérats à se disperser caractérise la dispersibilité de la silice. Pour caractériser la dispersibilité de la silice avant son incorporation dans la matrice, un test consiste à suivre l'évolution de la taille des agglomérats de silice en suspension dans l'eau et soumis à des ultrasons de puissance contrôlée. Le traitement ultrasons génère, dans le cas des silices dispersibles, des tailles de dispersion allant de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns. A l'aide d'un granulomètre laser, la répartition granulométrique est mesurée, on en extrait le diamètre moyen D_{50} .

Bomal et al [33] relie la mesure du diamètre moyen D_{50} obtenue sur deux silices plongées en milieu aqueux à leur état de dispersibilité dans une gomme synthétique SBR.

La technique granulométrique est limitée à un comptage d'objets de diamètres supérieur à $0,1 \mu m$. Les entités très fines de diamètre inférieur à $0,1 \mu m$ ne sont pas détectées par le granulomètre. Pour évaluer leur quantité, le volume de suspension introduit est ajusté de telle manière à avoir une concentration optique proche de 0,2. Le facteur de désagglomération F_d peut être déduit par la formule **(I.1)** [27-28].

$$F_d = \frac{10 \cdot \text{volume de suspension introduite}}{\text{concentration optique}} \quad (\text{I.1})$$

I.3.1.2.2.3 .4. Procédé de synthèse de la silice « Highly Dispersible Silica » (HDS)

Les silices précipitées ont été inventées par la société Rhodia au début des années 1990. Rhodia a mis au point ces silices « de nouvelle génération » qui améliorent les performances des pneumatiques. Elles ont permis, de par leur bonne dispersibilité, le développement du pneu vert à base de matrice SBR [33]. Les silices précipitées sont préparées par un procédé de précipitation en milieu aqueux **Figure I.4**. Elles sont obtenues par l'action d'un acide, le plus souvent l'acide sulfurique (H_2SO_4) sur une solution de silicate de sodium, cette réaction chimique a lieu dans un réacteur agité. Le silicate de sodium est souvent préparé en amont par fusion alcaline du sable naturel à 1400°C à l'aide du carbonate de sodium. On obtient une silice hydratée amorphe. Son caractère amorphe est important pour se prémunir des dangers de toxicité et de silicose produits par des silices présentant une morphologie cristalline [27-31].

Le sulfate de sodium est éliminé lors des étapes de lavage et de filtration. La silice est ensuite séchée et mise en forme pour lui conférer la forme d'utilisation souhaitée (granulés, poudre, microperles). Le séchage par atomisation constitue une étape primordiale qui transforme la morphologie des poudres en microperles. Ces microperles disposent d'une taille régulière, ce qui les rend manipulables et moins volatiles facilitant ainsi la mise en œuvre. La technique de séchage conditionne également le non effondrement des agrégats de silice. Cette étape contribue à la dispersibilité des silices [29-33].

La silice HDS présentant un diamètre moyen D_{50} égale à $2,5 \mu\text{m}$ se démarque nettement de la silice standard pour laquelle D_{50} est égal à $9,4 \mu\text{m}$. Les observations microscopiques effectuées pour caractériser l'état de dispersion des deux silices dans le SBR montrent l'intérêt de la mesure du diamètre moyen D_{50} pour prédire la dispersibilité de la silice voir **Figure I.5**.

L'incorporation de la silice dans les polymères est assez délicate en raison de son degré élevé de structure, des interactions fortes de type dipôle-dipôle entre les groupements hydroxyles présents à sa surface et de la non compatibilité de ces silanols superficiels avec les chaînes hydrocarbonées du polymère. Les silanols ont plusieurs effets néfastes dans la mise en œuvre [28-33].

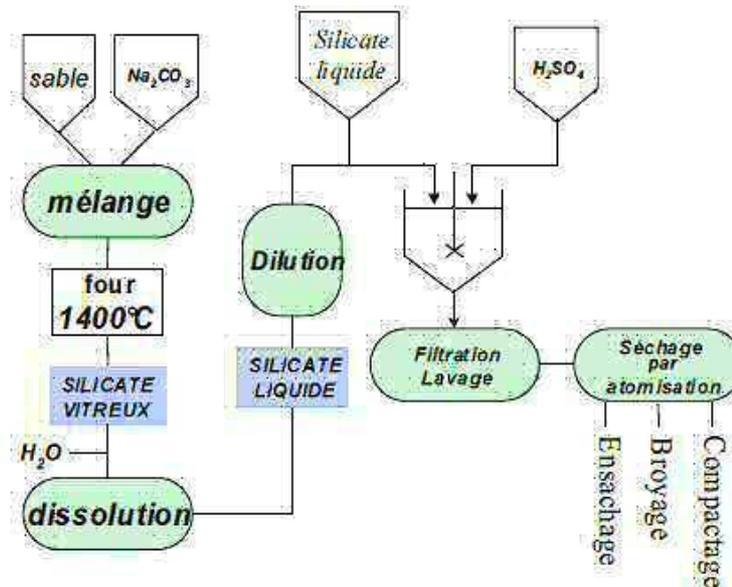


Figure I.4: Procédé de synthèse de la silice précipitée HDS [28]

Sung-Seen et al [26] et Bokobza et al [34] ont montré qu'en présence des groupements OH, les charges de silice n'adhèrent pas à la gomme, les silices ont tendance à s'agglomérer car les silanols agissent contre une bonne dispersion.

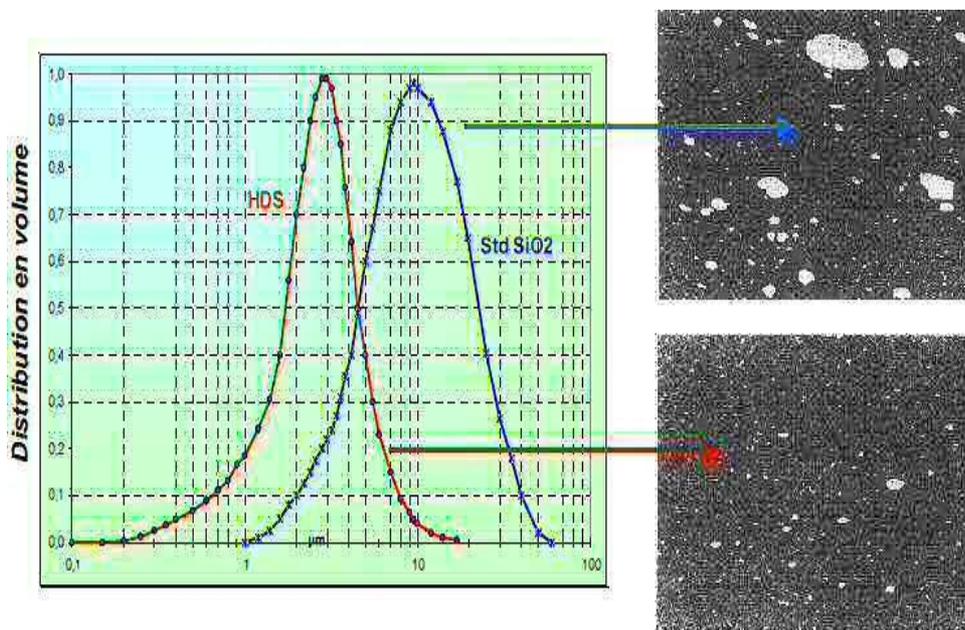


Figure I.5: Effet du diamètre moyen [33]

Ansarifar et al [35, 36] ont conclu que les groupements silanols sont acides, ils réagissent avec des ingrédients de vulcanisation possédant des groupements basiques (=NH), les silices adsorbent ces éléments. Ainsi la silice affecte la densité de réticulation ce qui modifie les caractéristiques de vulcanisation. Il en résulte par ailleurs des temps et des vitesses de vulcanisation inacceptables rendant les processus de réticulation très lents.

Leblanc et al [32] ont conclu que la silice qui est une charge polaire et hydrophile dans une matrice apolaire, elle possède une forte tendance à absorber l'humidité, ce qui influence défavorablement les propriétés de vulcanisation des élastomères. La quantité d'eau adsorbée par les surfaces de la silice affecte l'ionisation des groupements silanols affectant ainsi la vulcanisation et la dispersion des charges.

Tan et al [37] ont montré que quand une grande quantité de silice est ajoutée, la viscosité des mélanges augmente significativement rendant la mise en œuvre plus difficile. L'augmentation de la viscosité est attribuée aux fortes interactions entre les charges de silices. Ce qui engendre une augmentation de la température avec le risque d'endommager la gomme pendant le mélangeage.

Pour que l'incorporation des silices dans le caoutchouc naturel en améliore les propriétés d'usage, il est nécessaire d'une part de recouvrir leur surface pour les empêcher de s'agglomérer et de réagir avec les ingrédients de vulcanisation et d'autre part de les lier avec les chaînes macromoléculaires.

I.3.1.2.3. Le kaolin

Le terme kaolin est utilisé pour un groupe de minéraux argileux, les aluminosilicates issus de l'altération de feldspath, qui comprend un groupe de quatre minéraux: la kaolinite, l'halloysite, la nacrite et la dickite. Mais seules les deux premières sont d'importance commerciale. Ces minéraux ont une structure cristalline très proche et ne diffèrent que dans l'arrangement des ions qui occupent les sites octaédriques. Chimiquement, les argiles sont des aluminosilicates hydratés qui peuvent présenter, dans leur structure du fer, des métaux alcalins et alcalino-terreux. Ses principales applications sont, actuellement, dans la préparation du papier et dans la composition des pâtes céramiques. A plus petite échelle, la kaolinite est utilisée dans la fabrication des peintures, des colles, des ciments, des matières plastiques, du caoutchouc, des insecticides, des pesticides aliments et produits pharmaceutiques [38].

I.3.1.2.3.1. Classification des minéraux argileux

Les principaux groupes de minéraux argileux sont caractérisés par le type d'empilement d'un nombre constant de couches de tétraèdres et d'octaèdres dans un feuillet. Les feuillets sont séparés par un espace appelé espace interfeuillet qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés. L'adhésion entre les feuillets est due à des forces de cohésion (forces de Van der Waals) et éventuellement aux liaisons hydrogènes qui s'établissent entre les groupements hydroxyles de la couche octaédrique d'un feuillet et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent. L'ensemble feuillet-espace interfoliaire est appelé « unité structurale » et l'épaisseur de celle-ci, nommée « distance interbasale », constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux.

Les phyllosilicates sont classés en huit groupes en fonction du type de lamelles 1 :1 ou 2 :1, de la charge des plaquettes et du type d'espace interfoliaire. Ces groupes sont subdivisés en fonction du type de la couche octaédrique, de la composition chimique, de la géométrie de superposition des couches individuelles et de l'espace interfoliaire [38-39].

I.3.1.2.3.1.1. Les minéraux du type 1/1 (T-O)

Les argiles 1/1 sont des aluminosilicates finement divisées. Les deux principaux éléments sont les deux couches qui constituent leur structure : un tétraèdre de silice-oxygène et un octaèdre composé d'aluminium-oxygène (**Figure I.6**). Le partage des atomes d'oxygènes entre les couches de silice et d'alumine donne un minéral de type 1 :1. La distance interbasale est de l'ordre de 7 Å.

L'ensemble des charges est répartie de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation. Les minéraux de type 1 :1 ont leurs successifs empilés de telle sorte que le plan des oxygènes d'un feuillet se trouve face au plan des groupements hydroxyles du feuillet voisin. Il résulte de cet arrangement une stabilisation par liaisons hydrogène inter-feuillets. Les particules se présentent comme des plaquettes dont la dimension est de l'ordre de quelques µm et l'épaisseur de quelques dizaines de nm. Parmi les minéraux du type 1 :1 on trouve la dickite et la kaolinite [38-42].

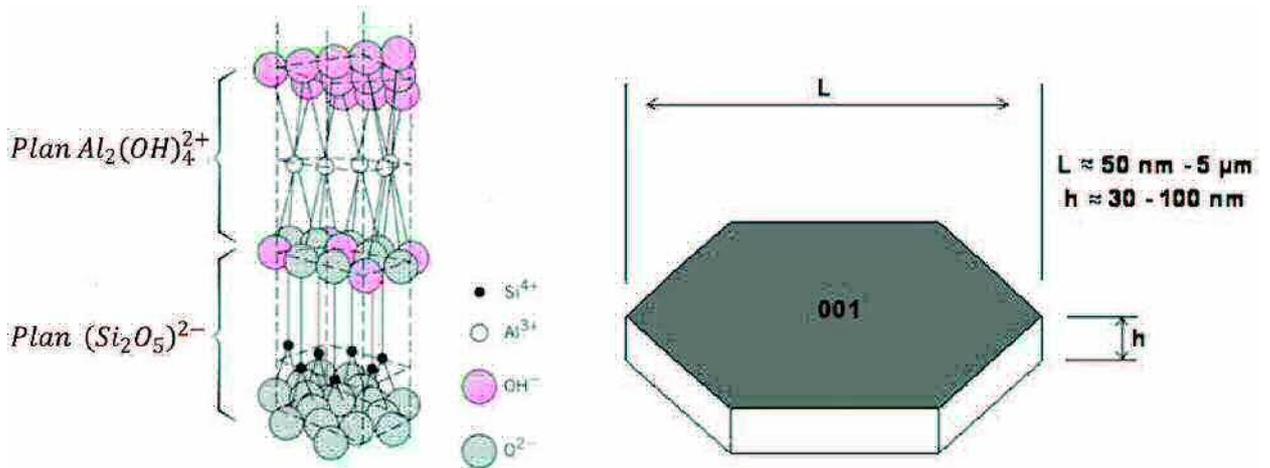


Figure I.6: Représentation de la structure de la kaolinite

I.3.1.2.3.1.2. Les minéraux de type 2/1 (T-O-T)

Les feuillets des minéraux de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques contenant du silicium, encadrant une couche octaédrique contenant de l'aluminium.

En l'absence de substitution cationique, le déficit de charge est nul et il n'y a pas de cations dans l'espace interfeuille. La distance interbasale est de l'ordre de 9 Å. Cependant, dans le cas des minéraux de type 2/1, des substitutions cationiques sont souvent observées. Les substitutions dans les tétraèdres correspondent au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} . Dans les octaèdres, les substitutions correspondent au remplacement de Al^{3+} par Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Mn^{2+} . Quant aux cations Fe^{2+} ou Mg^{2+} , ils peuvent être remplacés par Li^+ [40-43].

I.3.1.2.3.2. Traitements de surface de la kaolinite

Afin d'améliorer l'affinité avec une matrice polymère, l'approche pouvant être utilisée est l'organo-fonctionnalisation de la surface de la kaolinite, en utilisant un modifiant chimique porteur d'un groupement organique spécifique qui va pouvoir créer une liaison avec la surface de l'argile.

Ariffin et al [44] ont utilisé trois traitements de surface différents, en milieu aqueux pour la modification de la kaolinite : du chlorure de benzalkonium, de la soude (NaOH) et de l'hexamétaphosphate de sodium pour voir l'influence de ces traitements sur la dispersion de la kaolinite dans une matrice polypropylène chargée à 30% ainsi que l'influence de la présence d'un polypropylène greffé anhydride maléique sur les propriétés du polypropylène chargé avec de la kaolinite.

Ces auteurs ont montré que les traitements basés sur le chlorure de benzalkonium et l'hexamétaphosphate de sodium étaient efficaces pour disperser la charge minérale. Par contre, le traitement à la soude ne permet pas d'éliminer tous les agglomérats.

L'effet de l'incorporation de la kaolinite modifiée par des agents silanes dans le polyéthylène a été étudié par **Braggs et al [45]**.

Dans leur étude, les auteurs ont modifié la kaolinite avec deux composés silanes différents : le vinylsilane et le 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate silane, ils ont conclu que le 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate silane était plus efficace pour améliorer la cristallinité à l'interface et ont montré que ce taux de cristallinité était le facteur le plus important pour l'amélioration de la résistance mécanique.

Domka et al [46] ont traité la kaolinite avec du 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate silane. Après traitement, la kaolinite a été incorporée dans du polyéthylène. La dispersion a été améliorée et la surface spécifique de la charge a été augmentée de 10,9 à 16,6 m²/g, cela a eu comme effet une amélioration des propriétés mécaniques du composite chargé à 4 % en masse. La résistance à la déchirure a été améliorée de façon très significative par un facteur de 11 par rapport au polymère non chargé ou chargé avec de la kaolinite non traitée.

I.4. Classification des charges naturelles

Ces charges peuvent être organiques ou inorganiques (minérales ou métalliques)

-les charges minérales qui sont souvent utilisées comme additifs et permettent d'améliorer les propriétés mécaniques du composite tout en réduisant son prix de revient.

-les charges métalliques qui améliorent les propriétés électriques et thermiques du composite.

-les charges organiques ou les polymères biodégradables peuvent également être utilisés comme charge dans les matériaux composites à matrice non dégradables. Ils permettent, tout comme les autres charges, d'agir sur les propriétés d'usage des matrices. Après utilisation, la présence d'une charge dégradables bien dispersée dans le composite facilite le recyclage de celui-ci. En effet, sous l'effet d'activités microbiennes, la charge se dégrade et la matrice se retrouve sous forme de fragments fins et est donc plus simple à réutiliser en l'état qu'un composite à charge non dégradables qui nécessite une étape préalable de fragmentation pour réduire la taille de l'objet à recycler [47-52].

Le souci de préserver l'environnement, le besoin de devenir de plus en plus indépendant vis-à-vis des produits pétroliers et la nécessité de trouver un débouché au surplus des

résidus (déchets) des productions agricoles sont parmi plusieurs facteurs qui expliquent l'utilisation variée de la biomasse dans les matériaux composites. Plusieurs charges végétales ont été proposées comme substituant aux charges classiques parmi lesquelles le chanvre, le lin, le jute ou encore le palmier dattier et l'alfa [49-54]. Nous nous intéresserons dans cette thèse aux charges issues des poudres des noyaux de dattes, des poudres des noyaux d'abricot et de la farine de bois qui constituent l'une des richesses végétales les plus abondantes en Algérie et qui de nos jours, restent peu exploitées.

Les polymères biodégradables les plus utilisés comme charges sont l'amidon, la farine de bois et le chanvre. En effet, ils présentent l'avantage d'être disponibles en quantité abondante, renouvelable, bon marchés et ils possèdent une bonne stabilité thermique. -L'amidon a été incorporé à des polymères conventionnels avec l'objectif de conférer un certain niveau de biodégradabilité aux composites résultants. Les premiers travaux sont attribués à **Griffin [55]** qui a incorporé de l'amidon dans du polyéthylène basse densité. Différents travaux ont été menés par la suite sur ces constituants, **Danjaji et al [56]**, **Abdul Khalil et al [57]**, **Willett [58]** et **Szymanowski et al [59]**. L'amidon a également été associé à d'autres polymères synthétiques comme l'alcool polyvinylique, **Siddaramaiah et al [60]**, **Zou et al [61]**, le poly (acétate de vinyle) **Vargha et Truter [62]** et le polystyrène **Kiatkamjornwong [63]**.

-Le bois est un matériau écologique qui, dans le contexte de développement durable actuel, suscite un intérêt croissant. Il possède notamment de nombreux avantages techniques (une bonne résistance mécanique, un module élastique élevé, une faible densité, des propriétés isolantes, un caractère renouvelable, un faible coût et un esthétisme agréable). Mais lorsqu'il est utilisé en tant que matériau, il présente certains défauts liés notamment à son anisotropie, son caractère hydrophile et sa photosensibilité ; ces propriétés ont un impact non négligeable sur son vieillissement (instabilité dimensionnelle, biodégradation, photodégradation). Le caractère hydrophile de la matière lignocellulosique est également responsable des problèmes de compatibilité entre fibre et matrice, lorsque le bois est utilisé en tant que charge dans le domaine des composites à matrice polymère [64].

I.4.1. Composition chimique du bois

La composition chimique du bois est complexe. Une première distinction peut être faite entre les principaux composants macromoléculaires des parois cellulaires (cellulose, hémicelluloses et lignine) et ceux minoritaires à bas poids moléculaires tels que les

substances minérales et extractibles. Les proportions et la composition chimique de la lignine et des polyoses diffèrent suivant les types de bois (dur ou mou). Ces polymères végétaux ne sont pas distribués uniformément au sein des parois cellulaires. De plus, leurs concentrations varient d'une région morphologique à une autre [65].

Le bois est un matériau triphasé composé de trois polymères de base. Les proportions ainsi que la disposition de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine au sein de la structure du bois font de lui le composite organique le plus primitif [49-54].

Ces macromolécules présentes dans les parois cellulaires du bois occupent 95 % du volume total réparti comme suit : 40 à 50 % pour la cellulose, 15 à 30 % pour la lignine et 10 à 30 % pour les hémicelluloses [49,51].

I.4.1.1. La cellulose

La cellulose est le constituant majoritaire du bois et celui presque unique du coton et des fibres textiles du type lin, chanvre, jute et ramie. La cellulose est constituée par un enchainement de cycles glucopyranose (Figure I. 7) [65].

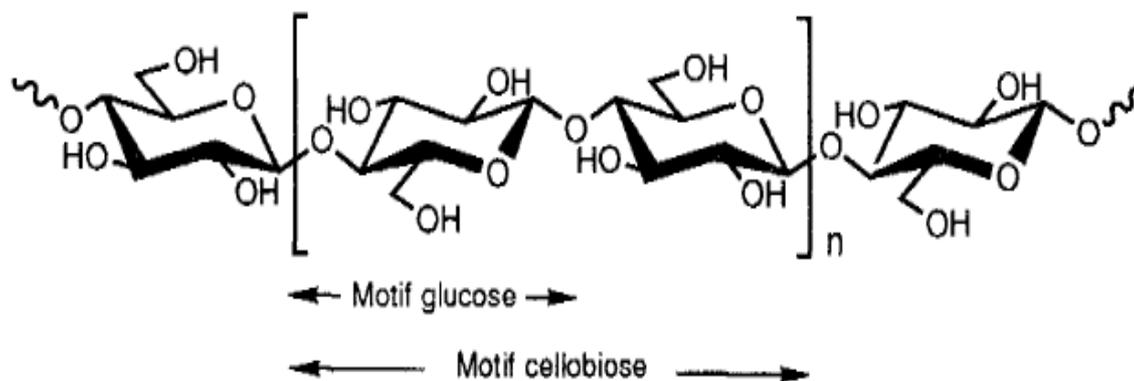


Figure I.7 : Représentation schématique de la molécule de cellulose [65]

Les nombreux groupements hydroxyles sont responsables du comportement physico-chimique de la cellulose. Ils sont capables de former deux types de liaisons hydrogènes selon leur position dans l'unité de glucose. Elles existent entre deux fonctions hydroxyles adjacentes présentes dans la même chaîne de cellulose (liaisons intramoléculaires) et entre celles issues de deux chaînes adjacentes (liaisons intermoléculaires). Ces dernières sont responsables de la formation des microfibrilles. Celles-ci sont imbriquées dans une matrice d'hémicelluloses et de lignine pour constituer la paroi cellulaire

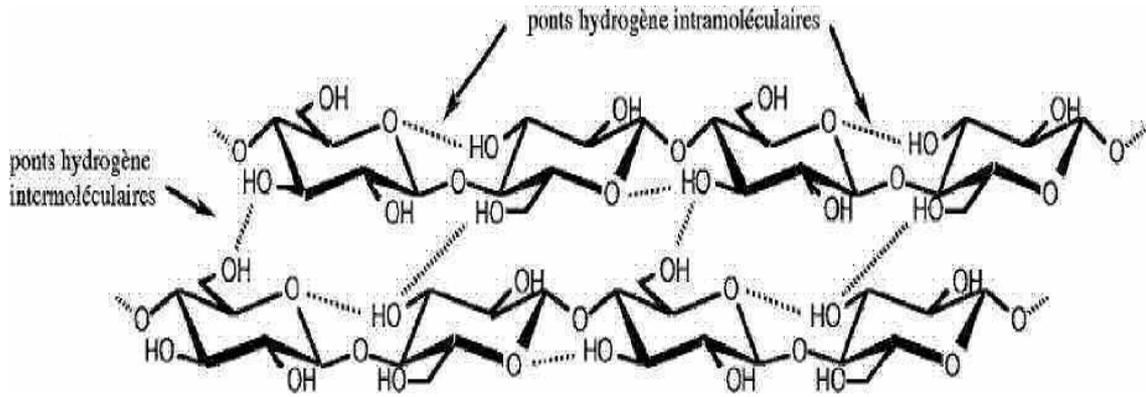


Figure I. 8 : Ponts hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires entre deux macromolécules adjacentes de cellulose [50]

I.4.1.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont définies comme étant des polysaccharides (polyosides) non cellulosiques présents dans les parois cellulaires des végétaux. Ces macromolécules polyosidiques présentent une grande diversité de structure. Les chaînes sont plus courtes que celles de la cellulose et sont souvent ramifiées. Elles correspondent à des polymères dont l'unité monomère est un sucre (**figure I.9**). De même que pour la cellulose, les hémicelluloses possèdent un grand nombre de fonctions hydroxyles. Comme elles ne forment pas de réseaux cristallins, leur fonctionnalisation est par conséquent plus facile que celle de la cellulose [50, 51,65].

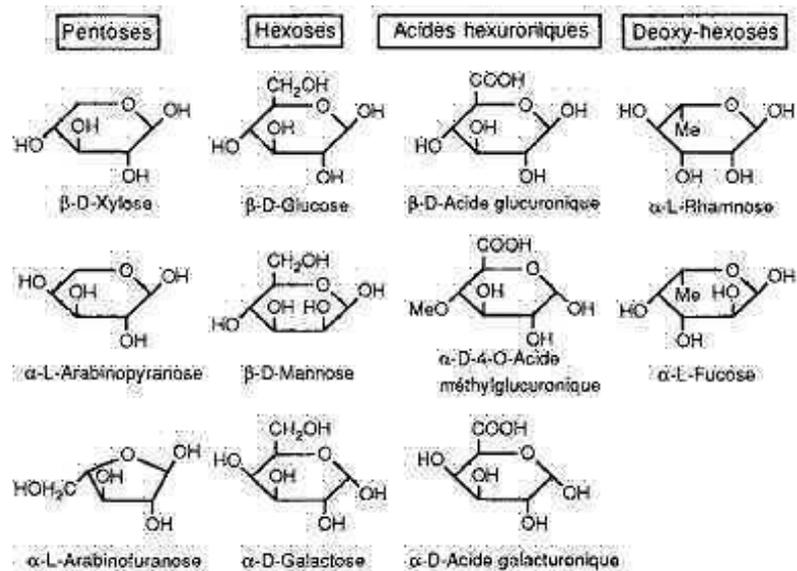


Figure I. 9: Formules des sucres (unités monomériques) composant hémicelluloses [50,65]

I.4.1.3. La lignine

La lignine est après la cellulose, la matière organique renouvelable la plus abondante à la surface de la terre. La lignine originelle ou "protolignine" est la plus importante fraction non saccharidique des fibres végétales [51].

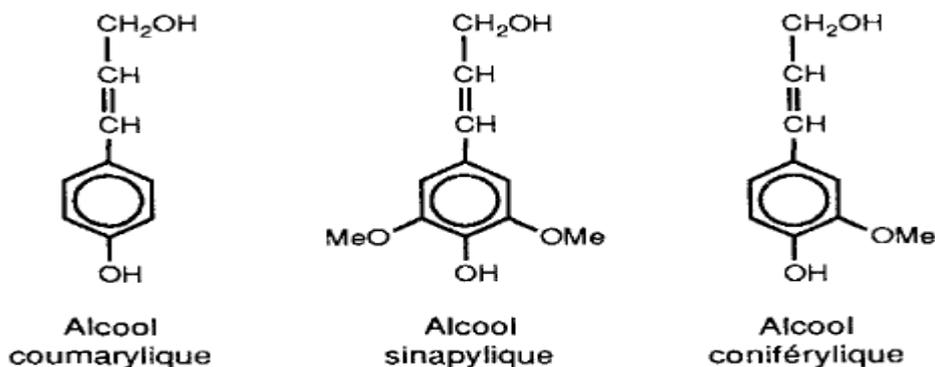


Figure I.10 : Monomères constitutifs de la lignine [51]

Dans le bois, la lignine est biosynthétisée à partir de trois alcools phénoliques voir (**Figure I.10**). La **Figure I.11** présente la structure schématisée d'une lignine, sa structure complexe comprenant de nombreuses fonctions phénoliques, hydroxyles et éthers explique sa grande réactivité [51,65].

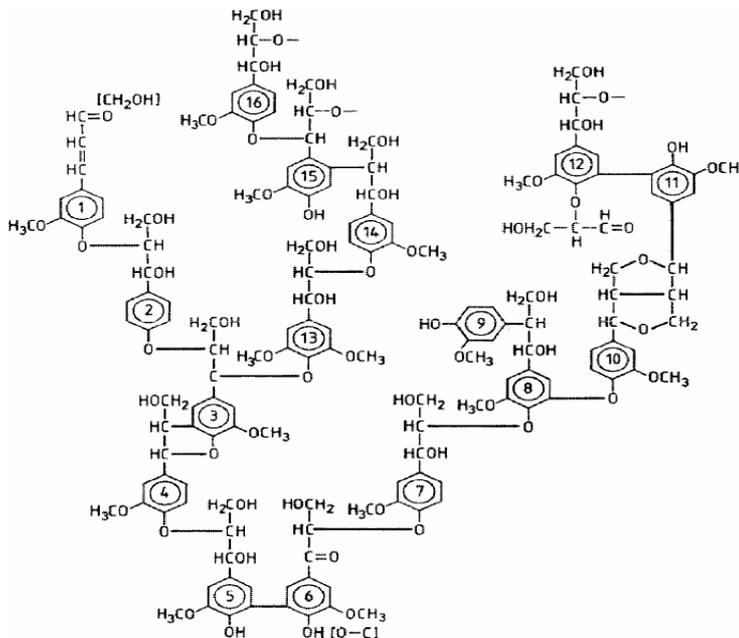


Figure I.11: Schéma structural d'une lignine d'épicéa [65]

I.4.1.4.Les extractibles

Les extractibles sont des molécules qui peuvent être extraites du bois par des solvants polaires (acétone, eau, éthanol) ou apolaires (toluène, cyclohexane, dichlorométhane). La teneur et la composition de ces extractibles varient fortement d'une essence à l'autre. Bien qu'ils ne représentent qu'un faible pourcentage, l'odeur, la couleur et la résistance aux agents de dégradation biologique, dépendent en grande partie de ces extraits.

I.4.1.5.Les cendres

Ce sont les résidus minéraux obtenus après combustion du bois à haute température. Ils représentent généralement moins de 1 % de la masse sèche du bois [50-51].

I.5. Références

- [1] L.Tracki, Commercial Polymer Blends. London:Chapman & Hall, 16- 35, **1998**.
- [2] G.Renard, A.E.Poitou, Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère. Paris: Lavoisier, 122-130, **2005**.
- [3] P, K, Mallick, Composites Engineering, Handbook. New York, USA: Marcel Dekker, 57-75, **1997**.
- [4] H.Bouafif, Effet des caractéristiques intrinsèques des fibres de bois et des procédés de mise en forme sur la performance des matériaux composites bois/thermoplastiques, Thèse de doctorat. Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement, **2009**.
- [5] J. Stepek, H.Daoust, Additives for Plastics, Spring Verlag, New York, 103-144, **1988**.
- [6] M.Kato, A.Usuki, T. J. Pinnavaia, G. W.Beall, In Polymer-Clay Nanocomposites, John Wiley & Sons, New York, 95-98, **2000**.
- [7] U.A.Handge, K.H.Höchstötter, V.Altstädt, Polymer, 51,12, 2690-2699, **2010**.
- [8] G.A. Ari, I.Aydin, Polym. Eng. Sci, 51, 1574-1579, **2011**.
- [9] C.M. Harribart, Composites, Part A, 29, 1313-1315, **1998**.
- [10] C.Zapata-Massot, Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux, Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique, Toulouse, **2004**.
- [11] W.K. Wong, G. Ourieva, J. of.Macro, 194, 175-184, **2003**.
- [12] M. Poncot, Comportements thermomécaniques de polymères chargés selon différents chemins de déformation et traitements thermiques, Thèse de doctorat. Institut national

polytechnique, Lorraine, **2009**.

[13] F. Yang, G.L. Nelson, *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 3844-3850, **2004**.

[14] S. Zitouni, Etude des propriétés des mélanges composites à base de polypropylène/PP-g-MAH/polyamide 66 renforcés par les fibres de verre, influence de la modification interfaciale, Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas, Setif, **2008**.

[15] L.H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*, 2nd Edition, New York: Wiley Interscience, 59-72, **1992**.

[16] A. Lapra, Caractérisation moléculaire et propriétés mécaniques des réseaux élastomères SBR renforcés par la silice, Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, Paris IV, **1999**.

[17] J. Ramier, Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge/polymère, influence de la morphologie, Thèse de doctorat. Ecole Doctorale Matériaux: INSA Lyon, **2004**.

[18] M. Thomine, Relations viscoélasticité/tribologie des élastomères chargés. Application aux joints d'étanchéité dans les roulements à billes, Thèse de doctorat. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon IV, **2004**.

[19] M. Xantos, *Functional fillers for plastics, Part II. In: Surface Modifiers and Coupling agents*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, 58-67, **2005**.

[20] A. Lazzeri, Y.S. Thio, R.E. Cohen, *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 2, 925-935, **2004**.

[21] B. Pukanszky, *New Polym. Mater.* 3, 205, **1992**.

[22] B. Zhou, X. Ji, Y. Sheng, L. Wang, Z. Jiang, *Eur. Polym. J.* 40, 2357-2363, **2004**.

[23] J. Gonzalez, C. Albano, M. Ichazo, B. Diaz, *Eur. J.* 38, 2465-2470, **2002**.

[24] M.A. Ramos, *J. Polym. Eng. Sci.* 31, 245-251, **1991**.

[25] C. Albano, *J. Comp. Stru.* 48, 49-58, **2000**.

[26] C. Sung-Seen, C. Nah, S.G. Lee, B.W. Jo, *Polym. Inter.* 52, 8, 1382-1389, **2003**.

[27] O.Y. Chun, Etude des interactions à l'interface silice-caoutchouc, Thèse de doctorat. Université de Haute Alsace, **1994**.

[28] A. Bennani, Elaboration, comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice, Thèse de doctorat. Ecole des Mines, Paris, **2006**.

[29] M.A. Ansarifard, A. Jain, T. Nanapoolsin, *J. rubb. Resear.* 3, 169-184, **2002**.

[30] M. Wagner, Renforcement des élastomères par les charges, mobilité moléculaire et spécificité des interactions à l'interface silice/caoutchouc styrène-butadiène, Thèse de doctorat. Université de Haute Alsace, **1997**.

- [31] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309-319, **1998**.
- [32] J.L. Leblanc, *Prog. Polym. Sci.* 27, 627-687, **2002**.
- [33] Y. Bomal, P. Cochet, B. Dejean, P. Fourré, D. Labarre, *L'actualité chimique*, 1, 42-48, **1996**.
- [34] L. Bokobza, O. Rapoport, *Macromol. Symposia*. 194, 125-133, **2003**.
- [35] A. Ansarifar, T. Nijhawan, M. Nanapoulosin, *Rubb. Chem. Tech.* 76, 1291-1310, **2003**.
- [36] A. Ansarifar, A. Azhar, N. Ibrahim, S.F. Shiah, J.M.D. Lawton, *Int. J. Adhesion and adhesives*. 25, 77-86, **2005**.
- [37] E.H. Tan, S. Wolff, M. Haddeman, H.P. Grewatta, M.J. Wang, *Rubb. Chem. Tech.* 66, 594-603, **1993**.
- [38] B.K. G. Theng, *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, Elsevier, Amsterdam, **1979**.
- [39] D. Weiss, B. Hirsemann, M. Biersack, A.H. Ziadeh, E. Müller, J. Breu, *Polymer*, 54, 4, 1388-1396, **2013**.
- [40] M. Batistella, *Modification de kaoliniques submicroniques en vue de leur incorporation dans des matrices polymères*, Thèse de doctorat. Université Montpellier II, **2013**.
- [41] M.S. Zbikandr. L. Frost, *J. Collo. Interf. Sci.* 339, 1, 110-116, **2009**.
- [42] V. Gupta and J.D. Miller, *J. Collo. Interf. Sci.* 344, 2, 362-371, **2010**.
- [43] L.R. Avila, E.H. de Faria, K.J. Ciu, E.J. Nassar, P.S. Cale, *J. Collo. Interf. Sci.* 341, 1, 186-193, **2010**.
- [44] A. Ariffin, A.S. Mansor, S.S. Jikan, Z.A.M. Ishak, *J. Polym. Sci.* 108, 6, 3901-3916, **2008**.
- [45] B. Braggs, D. Fornasiero, J. Ralston, R. St. Smart, *Clay Miner.* 42, 2, 123-136, **1994**.
- [46] L. Domka, A. Malicka, N. Stachowiak, *Acta Physica Polonica. A*, 114, 2, 413-421, **2008**.
- [47] S. Saka, *Chemical composition and distribution*, *Wood and Cellulosic Chemistry*, Shiraishi N., Hon D.N.-S., Ed. M. Dekker, 59-88, **1991**.
- [48] G. Guo, K.H. Wang, C.B. Park, Y.S. Kim, G. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* 104, 1058-1063, **2007**.
- [49] E. Sjostrom, *Wood chemistry: fundamentals and applications*. San Diego, Academic Press Inc, 277-284, **1993**.
- [50] M. Jebrane, *Fonctionnalisation chimique du bois par transesterification des esters d'enol*, Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1, **2009**.
- [51] S. Sheshmani, A. Alireza, H. Yahya, *J. Appl. Polym. Sci.* 118, 3255-3259, **2010**.

- [52] M.A. Khan, M. I. Alik, *J. Appl. Polym. Sci.* 49-55, **2001**.
- [53] R. Rowell, Chemical modification of wood, In: D. N.S Hon, and N. Shiraishi, (Eds.), *Handbook on Wood and Cellulosic Materials*. Marcel Dekker, New York, 703–725, **1999**.
- [54] A. Seyni, Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage, Thèse de doctorat. Université De Toulouse, 2008.
- [55] G.J.L.Griffin, *Adv.Chem. Seri.*134, 159-170, **1974**.
- [56] D.Danjaji, R.Nawang, U. S.Ishiaku, H.Ismail, Z. A. M.Ishak, *J. Appl. Polym. Sci.*79, 1, 29-37, **2001**.
- [57] H.P.S.Abdul Khalil, W.C. Chow, H.D.Rozman, H.Ismail, M.N.Ahmad, R.N. Kumar, *Polym.Plas. Tech.Eng.*40, 3, 249-263, **2001**.
- [58] J.L. Willett, F.C.Felkerb, *Polymer.* 46, 3035–3042 , **2005**.
- [59] H.Szymanowski, M.Kaczmarek, M. Gazicki-Lipman, L.Klimek, B.Wozniak, *Surf.Coat. Tech.* 200, 539-543, **2005**.
- [60] B, Raj, R.Somashekar, M. Siddaramaiah, *J. Appl. Polym. Sci.*91, 630-635, **2004**.
- [61] G.X..Zou.,J..P.Qu, X..L.Zou, *Polym. Comp.*28, 5,674-679, **2007**.
- [62] V.Vargha, P. Truter, *Eur. Polym.J.* 41, 715–726, **2005**.
- [63] S.Kiatkamjornwong, M.Sonsuk, S.Wittayapichet, P.Prasassarakich, P.C.Vejjanukroh, *Polym. Degr. Stab.*66, 3, 323-335, **1999**.
- [64] A.Seyni, N.L. Bolay, S.M.Boisseau, *Powd. Tech.*190, 176-184, **2009**.
- [65] S.Thiebaud, Valorisation chimique de composés lignocellulosiques: obtention de nouveaux matériaux, Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique, Toulouse, **1995**.

CHAPITRE 02
MELANGES DE POLYMERES

II.1.Introduction

Les mélanges de polymères constituent un point fort du développement industriel des matériaux polymères. Développer un mélange à partir de polymères existants revient considérablement moins cher que mettre au point une nouvelle molécule. Une mise en œuvre assez simple (mélangeur interne, extrudeuse) comparée à une synthèse chimique parfois plus coûteuse, moins flexible et moins accessible, rend ces mélanges très intéressants. La réalisation de mélange est un processus complexe et la mise en application n'est pas évidente. En effet, la non miscibilité des polymères entre eux a été un frein au développement de cette catégorie de matériaux. Ce qui nécessite un effort de recherche important dans le domaine des méthodes de compatibilisation des composés macromoléculaires susceptibles d'assurer le lien entre les différentes phases du mélange[1,2].

La plupart des mélanges de polymères sont des mélanges immiscibles. Ils ne forment pas une phase unique, mais se présentent sous la forme de plusieurs. Ainsi, si la frontière est nette entre les deux régions, il n'y a le plus souvent qu'une faible interpénétration des phases, ce qui amène un comportement mécanique faible du matériau dans cette zone. Cette défaillance s'explique par les faibles forces d'adhésion aux frontières. Les propriétés physiques d'un tel mélange sont généralement plus faibles que celles des constituants le composant. Les mélanges compatibles possèdent de bonnes propriétés mécaniques. Ces propriétés, liées à la qualité de l'interface entre les deux phases, seront le plus souvent comprises entre celles des composants initiaux [1-3].

II.2.Les thermodurcissables

Les matrices polymères les plus utilisées sont les résines thermodurcissables à cause de la facilité d'imprégnation des mèches de renfort par les prépolymères non réticulés. Elles présentent cependant certains inconvénients comme des temps de cycle de mise en œuvre très longs, stockage des semis produits à base température coûteux en énergie, production en grande série limitée, impossible de recycler le matériau après réticulation du réseau. Les thermodurcissables durcissent de façon définitive lors de leur transformation, qui est irréversible. Ce sont les matrices les plus utilisées dans la production de matériaux composites. On trouve les résines polyester qui associées à des fibres de verre ont une bonne tenue à la température et aux agents chimiques, les résines époxy qui possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques, et les résines phénoliques qui résistent bien au feu [1,4].

II.3. Les thermoplastiques

Ils se présentent sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme et les refroidir pour les fixer ; cette opération est réversible. Les matrices thermoplastiques ont de faibles propriétés mécaniques ; un renforcement par l'incorporation de charge leur confère une tenue thermique et mécanique améliorée et une bonne stabilité dimensionnelle. Les matrices les plus courantes sont le polychlorure de vinyle qui est utilisé dans la fabrication des tuyauteries, le poly (acétate de vinyle) que l'on trouve dans les colles et adhésifs, le polyéthylène dont on se sert pour fabriquer les jouets, les bouteilles de shampoing ou les sacs de supermarchés, le polypropylène pour les boîtes alimentaires ou les revêtements de sols, le polystyrène qui intervient dans la composition des contenants alimentaires, de la vaisselle jetable, des jouets ou des vitres.

Les thermoplastiques constituent une importante classe de matériaux synthétiques utilisés de plus en plus dans diverses applications. Dans le bâtiment et la construction, les thermoplastiques remplissent diverses fonctions comme éléments légers structuraux et décoratifs ou comme parties auxiliaires pour d'autres matériaux et éléments [5-8].

Les thermoplastiques sont dérivés de polymères linéaires ou légèrement ramifiés. Sous l'action de la chaleur, le matériau thermoplastique se ramollit et les chaînes moléculaires s'écoulent les unes sur les autres, le matériau se solidifie par refroidissement en prenant une nouvelle forme. Le processus de ramollissement par chauffage et de durcissement par refroidissement peut être répété un nombre indéfini de fois, car à la différence des résines thermodurcissables, les matières thermoplastiques ne subissent aucune modification chimique ; par conséquent, les déchets thermoplastiques peuvent être récupérés et recyclés.

Les pièces fabriquées à partir de thermoplastiques peuvent couvrir toute une gamme de produits, allant des épingles et capteurs à des grands réservoirs d'eau et peuvent inclure des formes complexes telles que des revêtements, des adhésifs, des mousses, des plastiques renforcés (armés), ainsi que des matériaux résistants aux températures élevées [1, 5,7].

II.3.1. Structures des polymères thermoplastiques

C'est dans la structure macromoléculaire en chaîne elle-même que réside l'origine des propriétés si spécifiques des substances macromoléculaires, et c'est à cette nature macromoléculaire que toute interprétation de propriété spécifique des polymères en général, devra en définitive être ramenée.

Les thermoplastiques forment le groupe le plus important parmi les polymères de synthèse. Ils constituent la plus grande proportion du tonnage annuel fabriqué par l'industrie.

Ils sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées. La cohésion entre les chaînes moléculaires est assurée par des liaisons secondaires (Van der Waals ou hydrogène). Les thermoplastiques sont rigides à basse température et leur rigidité diminue par une élévation de température. Ils acquièrent une grande plasticité à chaud et se ramollissent si la température est supérieure à la température de transition vitreuse T_g (-100°C - 150°C), cette température est liée à la phase amorphe. Ce processus est réversible et peut être répété plusieurs fois sans trop altérer les propriétés du matériau [7,9].

II.3.1.1. Les Polymères amorphes

L'état amorphe des matériaux polymères est caractérisé par l'absence d'ordre à grande distance. Il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation de celles-ci dans les zones sub-microscopiques, et ceci en raison de la structure et de la disposition aléatoire des chaînes individuelles [8,10].

II.3.1.2. Les polymères semi-cristallins

Les polymères semi-cristallins ont une structure moléculaire hautement ordonnée, avec des points de fusion très précis. Ils ne ramollissent pas au fur et à mesure que la température augmente, mais restent durs jusqu'à ce qu'une certaine quantité de chaleur soit absorbée, puis se transforment rapidement en un liquide à basse viscosité. Si certains polymères, tels que le polystyrène atactique ou les thermodurcissables sont amorphes à l'état solide, d'autres polymères synthétiques, tels que les polyéthylènes, polypropylènes, polyamides ou polyesters thermoplastiques, ont l'aptitude de cristalliser. Pour constituer des cristaux, les chaînes macromoléculaires doivent à priori présenter une régularité dans leur structure moléculaire, puis dans leur structure conformationnelle. Ceci implique en particulier une configuration régulière (isotactique ou syndiotactique) et une conformation globale régulière (zig-zag ou hélice). De façon générale, tous les défauts dans la chaîne (irrégularités dans les enchaînements, ramifications, copolymérisation à arrangement aléatoire, etc.) sont défavorables à la cristallisation [11-16].

L'importance des polymères semi -cristallins est due principalement à deux propriétés:

- La facilité des procédés de mise en forme (faible coût et rapidité) ; citons ici deux exemples, le moulage de grandes pièces (réservoir, planche à voile) et le filage par extrusion et étirage.
- Les polymères semi-cristallins possèdent les excellentes propriétés mécaniques et la maîtrise de celles-ci en variant les paramètres de mise en œuvre, en changeant la nature du polymère (défauts, copolymère, branchement, mélange de polymères, etc.).

Selon que le taux de cristallinité d'un polymère est faible ou élevé, on peut distinguer deux types extrêmes de morphologies des systèmes semi-cristallins:

-Pour les faibles taux de cristallinités : La morphologie peut être assimilée à un modèle de micelles frangées, formant des cristallites de petites dimensions dispersées dans une matrice de polymère amorphe voir **figure II.1** [17]. Les polymères semi cristallins sont formés par des segments appartenant à plusieurs chaînes et par ailleurs, qu'une même chaîne peut participer à la formation de plusieurs cristallites, il en résulte une impossibilité de séparation physique des domaines amorphes et cristallins.

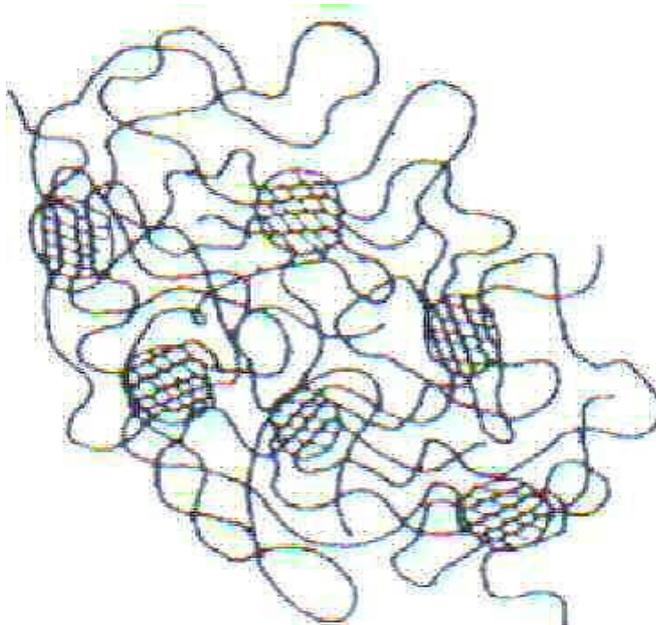


Figure II.1 : Morphologie d'un polymère semi-cristallin à faible taux de cristallinité [17]

Les cristallites sont des zones de forte densité d'énergie cohésive et jouent le rôle de nœuds physiques, même en faible proportion elles peuvent influencer fortement les caractéristiques mécaniques du matériau solide. Ainsi les difficultés d'origine rhéologiques rencontrées pour la mise en forme du PVC seraient dues à la cristallisation de courtes séquences à enchaînement syndiotactique [28-32].

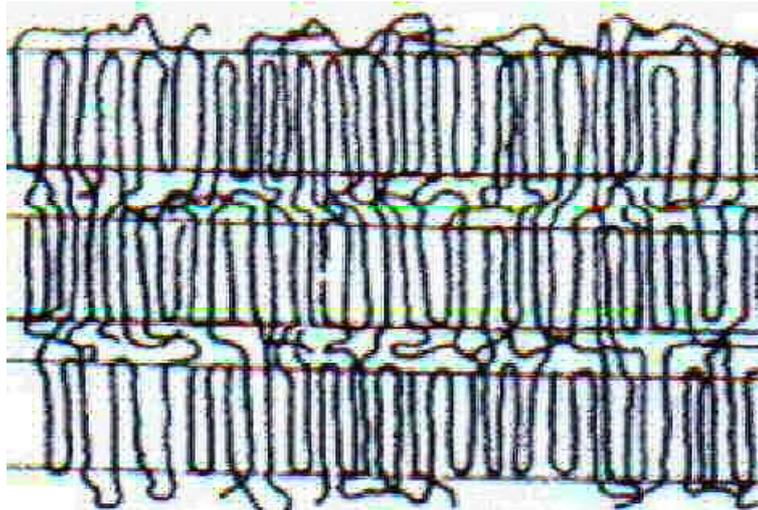


Figure II.2: Morphologie d'un polymère semi-cristallin à fort taux de cristallinité [17]

-Pour un taux de cristallinité élevé : Intervient une organisation supérieure des zones cristallines. Celles-ci sont majoritaires et s'assemblent en lamelles par repliement des chaînes voir figure II.2 et figure II.3.

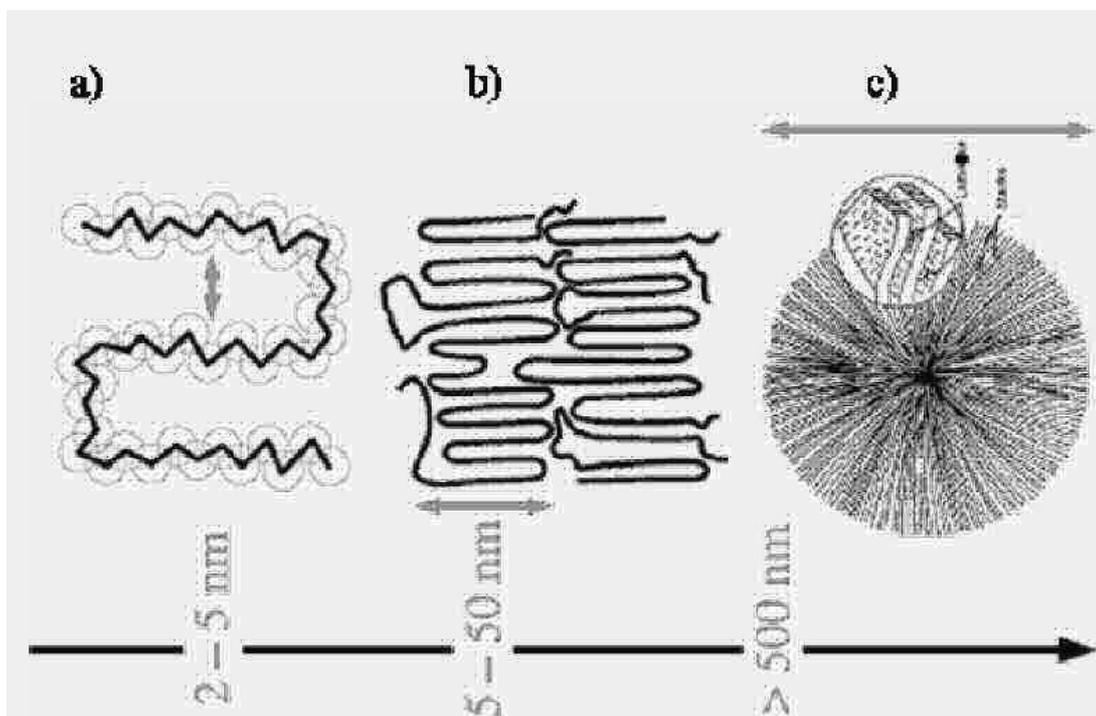


Figure II.3: Illustration des différentes structures composant un cristal de polymères : a) modèle de faisceaux, b) modèle de lamelles c) structure sphérolitique [17]

II.3.2. Les étapes de la cristallisation

II.3.2.1. Germination

L'étape initiale d'une cristallisation consiste en la formation d'îlots stables de phase cristalline dans une phase amorphe, en créant de petites régions ordonnées ou les molécules s'alignent à partir de l'état liquide (molécules désordonnées). Ce phénomène s'appelle la nucléation, ces îlots constituent des germes cristallins.

La nucléation est soit homogène soit hétérogène, la première est intrinsèque aux polymères purs, elle est due à des fluctuations thermiques lors du refroidissement du polymère fondu ou lors de la saturation du polymère en solution, la seconde la plus courante naît à partir de corps étrangers aux polymères comme les impuretés ou les bords du récipient contenant le polymère liquide [9, 11, 17].

Lorsque la température décroît, la cristallisation devient thermodynamiquement de plus en plus favorable. La viscosité de la matière fondue augmente et la mobilité des chaînes diminue (facteur cinétique). Ces effets opposés, se produisant lors d'un abaissement de la température, sont à l'origine d'un maximum non seulement pour la vitesse de formation mais aussi pour la vitesse de croissance des germes, ces maxima situent entre la température de fusion et la température de transition vitreuse voir **figure II.4** [9, 17].

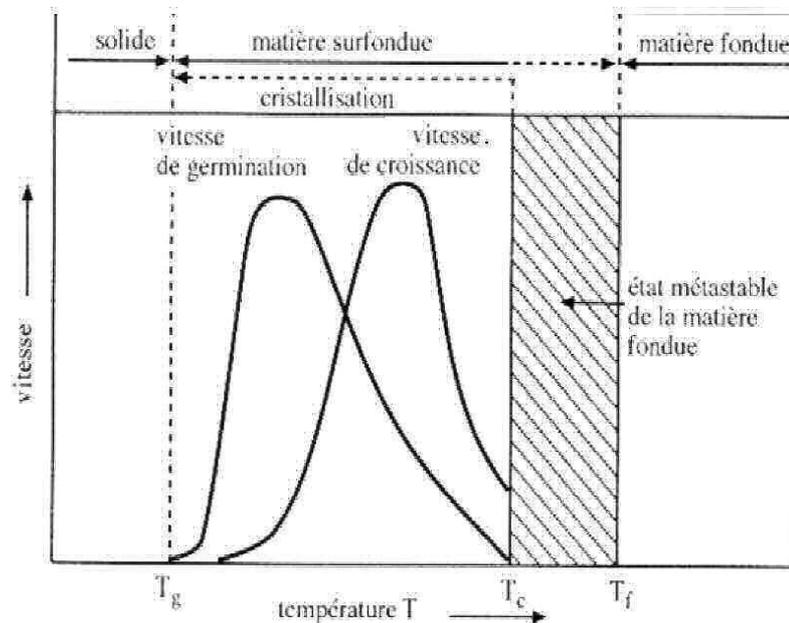


Figure II.4 : Vitesses de germination et de croissance cristalline en fonction de la température lors d'un refroidissement à partir de l'état fondu [17]

II.3.2.2.Croissance

La formation de lamelles cristallines se fait par adjonction de nouvelles chaînes macromoléculaires sur les germes créés pendant l'étape précédente de nucléation. Ce phénomène conduit à une croissance des lamelles cristallines caractérisée par une vitesse de croissance.

II.3.2. 3.Cristallisation

En cours de croissance, les lamelles s'assemblent et s'organisent souvent en sphérolites, c'est la cristallisation primaire. Les sphérolites grossissent et s'imbriquent les uns dans les autres à ce stade la vitesse de croissance diminue puis s'arrête. Ce dernier stade est la cristallisation secondaire. Si dans la phase de germination il s'est formé beaucoup de germes, les sphérolites seront de petite taille et nombreux, sinon on obtient un résultat inversé [9, 11,17].

II.3.3. Polypropylène

Le polypropylène est un thermoplastique semi-cristallin, Il est polymérisé en présence de catalyseurs suivant le procédé Ziegler Natta comme le PEHD. Le PP possède une meilleure tenue mécanique que le PE ; module plus élevé, plus rigide, excellentes propriétés en fatigue de flexion, non fissuration sous charge.

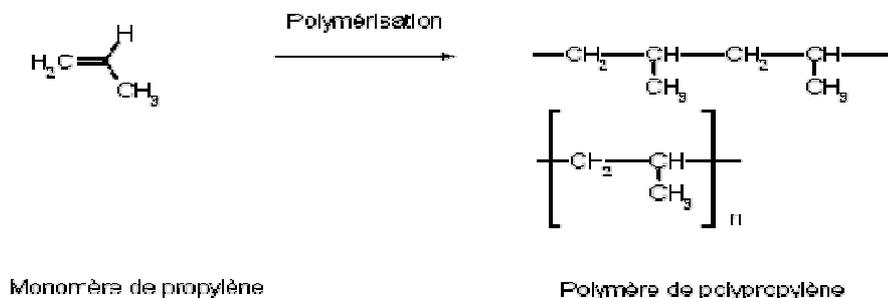


Figure II.5 : Polymérisation de propylène [20]

La température de fusion dépend de l'isotacticité du PP, celle-ci a lieu sur une plage de température, sa température de ramollissement Vicat dépend de sa cristallinité. Il possède une bonne inertie chimique mais il est très sensible aux rayons ultraviolets en présence d'oxygène. Le PP est un polymère non polaire donc c'est un très bon isolant électrique.

Le polypropylène est utilisé pour la fabrication des pièces industrielles (automobile: bonne résistance à la température et aux produits chimiques), équipements ménager, corps creux,

tuyaux eau chaude, composants électriques et électroniques et dans l'emballage alimentaires (bac, pot, couvercle, seau) [18-20].

II.3.4. Le polystyrène

Le styrène obtenu par fixation de l'éthylène sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium, puis déshydrogénation de l'éthylbenzène ou déshydrogénation des monochloroéthylbenzènes, est l'un des monomères vinyliques les plus facilement polymérisables.

Sous ion des peroxydes organiques, il se polymérise en masse en donnant des produits dont la masse moléculaire varie de 50.000 à 200.000. La polymérisation en émulsion aqueuse donne des polystyrènes dont la masse moléculaire atteint 600.000[21-25].

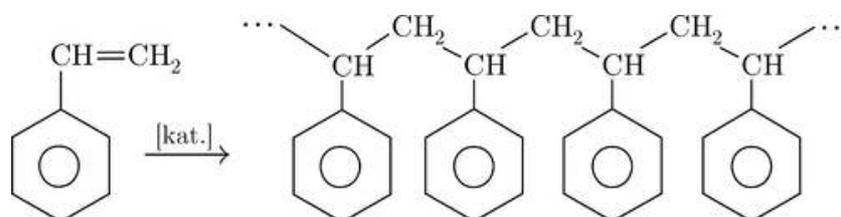


Figure II.6 : Polymérisation du styrène [23]

Le polystyrène se présente en masses incolores transparentes dont la densité est de 1,05 à 1,07, l'indice de réfraction 1,67 avec un coefficient de transmission de la lumière de 90%. C'est un très bon isolant électrique. Il est insensible à l'eau et insoluble dans les alcools. Il se dissout dans les carbures aromatiques, les hydrocarbures chlorés, l'acétone, l'éther, les esters acétiques. Il résiste bien aux acides et aux bases, même assez concentrés. Un de ses inconvénients est sa fragilité, mais il est possible de pallier ce défaut par copolymérisation (Polystyrène-choc).

Le polystyrène de base, appelé PS cristal, est une matière dure et cassante, pouvant être transparente ou colorée. Ses propriétés mécaniques et thermiques peuvent être modifiées par l'ajout de plastifiants ou de polybutadiène (caoutchouc) pour en faire un polystyrène dit choc. C'est un matériau très facile à transformer, par injection ou extrusion [23-25].

Le polystyrène est non biodégradable mais il se recycle facilement après étuvage et peut se combiner avec les autres styréniques (ABS, SAN).

Les polystyrènes sont utilisés dans l'industrie des peintures et vernis, après plastification par le phtalate de butyle, les phosphates tributylque, triphénylique ou tricrésylique. Ils sont

utilisés également comme matière thermoplastique et fournissent par moulage des objets transparents. Les tubes et feuilles de polystyrène sont employés pour le guipage des fils électriques. La copolymérisation du styrène et du divinylbenzène fournit des résines tridimensionnelles, thermodurcissables, ayant une grande résistance à la chaleur, utilisables dans l'industrie électrique. Comme il est utilisé dans l'emballage alimentaires, calages pour objets fragiles, isolants pour glacières, boîtier CD (PS cristal) et les articles de décoration ou de bureau [21-24].

II. 4. Les mélanges de polymères

Les principales morphologies rapportées à l'échelle macroscopique dans la littérature sont schématisées dans la **figure II.7**. A cette échelle, la morphologie globale d'un mélange de deux polymères 1 et 2 pourrait se limiter à l'une des trois possibilités suivantes :

- Une morphologie particulaire où le polymère 1 est dispersé,
- Une morphologie bi continue où les phases 1 et 2 sont interconnectées,
- Une morphologie particulaire, mais correspondant cette fois à la dispersion du polymère 2 dans le polymère 1.

Bien évidemment, le passage à une échelle d'observation inférieure révèle que la réalité est beaucoup plus complexe notamment, l'existence de sous structures au sein de la phase dispersée est fréquemment citée [9, 17,26-29].

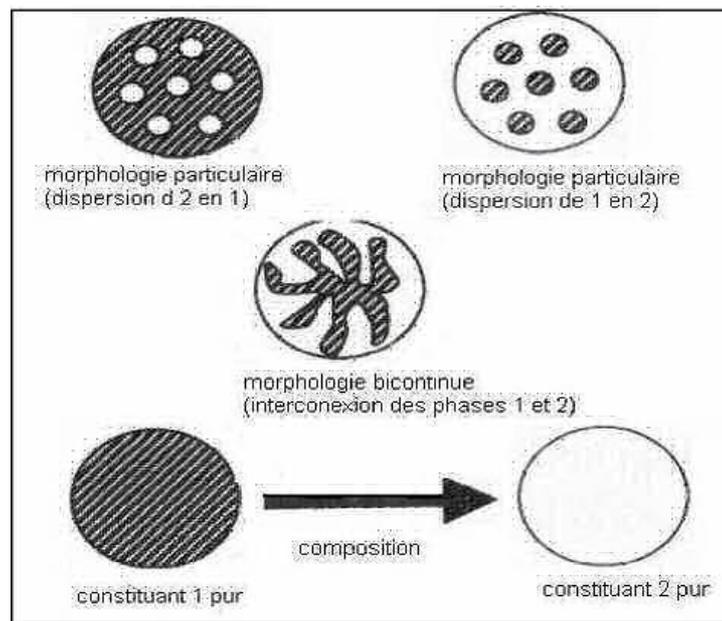


Figure II.7: Différentes morphologies dans les mélanges de polymères [9]

II. 4.1. Intérêt des mélanges de polymère

Les propriétés susceptibles d'être atteintes par mélange de deux polymères ou plus sont multiples. Ce mélange donne soit un mélange de polymères miscibles avec des propriétés moyennes par rapport aux homopolymères qui les composent, soit un mélange de polymères immiscibles, systèmes hétérogènes avec des propriétés intéressantes et parfois inattendues.

Cette voie ne nécessite ni investissement dans de nouvelles unités de fabrication ni modification des lignes de production. A partir de produits existant, il est possible d'élargir la gamme de propriétés ou d'obtenir des matériaux avec des compromis de propriétés avantageux pour l'application recherchée. Le mélange de polymères constitue donc une voie intéressante pour l'obtention de nouveaux matériaux.

L'objectif des mélanges était d'améliorer une propriété donnée de la matrice, le plus souvent sa résistance aux chocs [26-29]. Actuellement, de nouveaux enjeux se développent, tels que la réduction des coûts (dilution d'un polymère technique coûteux), la réponse à un cahier des charges donné avec le meilleur rapport propriétés/coût. Les mélanges de polymères peuvent également constituer une voie intéressante pour le recyclage des polymères. En effet contrairement à d'autres méthodes de recyclage, elle ne nécessite pas la séparation complète des différents composants des déchets plastiques qui sont en importante augmentation ces dernières années [28-35].

II. 4.2. Les mélanges de polymères miscibles

Les mélanges miscibles ne constituent qu'une minorité des cas rencontrés. Leur intérêt principal est qu'ils permettent d'étendre la fenêtre d'utilisation des homopolymères qui les composent. Les mélanges de polymères immiscibles sont beaucoup plus fréquents. Il existe, cependant, quelques exemples de mélanges polymères homogènes, le plus connus d'entre eux est le Noryl, de GE Plastics BV, obtenu par mélange de polystyrène (PS) et de poly (oxyphénylène) (PPO). On peut aussi citer les mélanges de PS avec le poly (vinylméthyléther) (PVME) et de PVC avec le PMMA [9,35-38].

II. 4.3. Les mélanges de polymères immiscibles

Elaborer un matériau original à partir d'un mélange de polymères semble, au premier abord, moins coûteux et moins aléatoire que synthétiser un polymère inconnu à partir

d'un nouveau monomère. Les faits expérimentaux infirment malheureusement cette vision élémentaire car, dans la majorité des cas, la règle qui prévaut dans le domaine des polymères est celle de l'immiscibilité des entités macromoléculaires de nature chimique différente voir la **figure II.8 [9, 28,37-39]**.



Figure II.8 : L'immiscibilité de mélange PA6/PP [9]

L'incompatibilité des polymères entre eux provoque leur démixtion et se trouve être la cause principale des propriétés médiocres qui caractérisent la plupart des mélanges de polymères, en conséquences:

A l'état fondu, le système tend à diminuer son énergie par diminution de l'aire interfaciale.

A l'état solide, les interfaces sont des défauts de moindre cohésion.

A l'échelle moléculaire cependant, l'interface apparaît plutôt comme une zone reliant les phases où l'enchevêtrement de segments de macromolécules de chacune des phases est admis, mais sur une distance de quelques manomètres seulement.

Pour palier à cet inconvénient la compatibilisation des mélanges immiscibles s'impose, elle consiste à la fonctionnalisation des phases par des terminaisons réactives et puis les mettre en contact par des procédés conventionnels et/ou souvent l'incorporation d'agents dont le rôle est d'améliorer les interactions entre les phases, sans autant nuire aux propriétés résultantes [29,36-40].

Traugott et al. [41] ont étudié des pièces injectées obtenues à partir de mélanges PET/PEHD. Ils ont montré que le module d'élasticité des mélanges diminuait régulièrement en fonction de la proportion de PEHD. Ceci s'explique par les propriétés

d'élasticité du PEHD inférieures à celles du PET ; de même, une chute de la contrainte au seuil d'écoulement a été observée. Une autre étude [42] décrit le diagramme 'résistance à la rupture/proportion de PEHD', elle confirme le fait que l'ajout de PEHD dans du PET amène un risque de rupture plus important.

Wignall et al. [43] ont été les premiers à mettre en évidence la séparation de phases à l'état fondu dans un mélange polypropylène/polyéthylène, par des mesures de diffraction des neutrons aux petits angles. Cependant, même si ces mélanges sont immiscibles au repos, il a été montré plus récemment que sous des conditions de température élevée et de gradient de cisaillement important, PP et HDPE pouvaient être miscibles l'un dans l'autre [44]. Il semblerait que cette miscibilité, tout au moins partielle, dépend en partie de la structure du polyéthylène mélangé au polypropylène [45].

Une séparation de phases est de toute façon toujours observée lors du refroidissement du mélange quelle que soit la composition de celui-ci. Celle-ci est liée à la cristallisation séparée des deux polymères. En effet, même s'ils cristallisent tous deux dans une structure lamellaire et une morphologie sphérolitique, les deux polymères cristallisent lors du refroidissement sous des formes et à des températures différentes [44, 46].

II. 5. La Compatibilisation

La compatibilisation est une notion vague désignant toute action sur un mélange visant à améliorer ses propriétés. Comme elle a un effet critique sur les propriétés du mélange, son principal objectif est de contrôler la morphologie (distribution de tailles des phases, nature et composition des phases, adhésion interfaciale).

Les principaux effets recherchés lors de la compatibilisation d'un mélange sont la diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion (mouillage); la stabilisation de la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre du mélange et une augmentation de l'adhésion interfaciale entre phases à l'état solide pour favoriser le transfert de contrainte entre les phases et améliorer les propriétés mécaniques du mélange. Selon la méthode de compatibilisation choisie et le type de compatibilisant utilisé, chacun des objectifs précédents peut être plus ou moins bien atteint. Pour améliorer les propriétés des mélanges, des méthodes de compatibilisation ont été développées. Elles permettent en général d'améliorer l'une des propriétés (résistance aux chocs, par exemple), au détriment d'une autre

(rigidité, par exemple) [34-40].

II. 5. 1. Les voies de compatibilisation

Les deux méthodes les plus fréquemment utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères non miscibles sont :

II. 5. 1.1. La formation in-situ

La formation in-situ d'un copolymère par réaction chimique à l'interface entre les espèces réactives des phases au cours de la préparation du mélange [32].

Colbeaux et al [29] ont élaboré des mélanges polypropylène/ polyéthylène PP/PE par extrusion réactive, en ajoutant des chaînes de polypropylène et de polyéthylène greffées anhydride maléique dans chacune des phases. **Rosch et al [47]** et **Horiuchi et al [48]** ont élaboré des mélanges de polyamide et de polypropylène PA/PP et de polycarbonate PC/PA par compatibilisation réactive in-situ en ajoutant du SEBS greffé anhydride maléique SEBS-g-MA comme compatibilisant. **Jaziri [49]** a étudié le greffage à l'état fondu de l'anhydride maléique sur l'ABS lors de l'élaboration des mélanges Polycarbonate/ ABS.

II.5.1.2. L'ajout d'un copolymère préformé

L'ajout d'un copolymère préformé, de nature et de structure adaptée, susceptible d'interagir avec chacune des phases en présence. Le choix de ce copolymère comme compatibilisant est basé sur la miscibilité de ses segments, avec au moins un des composants du mélange. Les copolymères sont considérés comme agents interfaciaux vrais, puisqu'ils tendent à se concentrer et à agir à l'interface comme émulsifiants [29-34].

Les études sur l'efficacité des agents compatibilisants montrent une dépendance de leur nature et de leur structure. Cependant, l'efficacité reste difficile à prévoir car d'autres facteurs comme le taux introduit, la structure chimique des blocs, leurs masses molaires ainsi que le type et la composition des mélanges à compatibiliser sont aussi à en prendre en compte. Par exemple, dans certains cas où le taux de la phase dispersée est très faible l'introduction d'un agent compatibilisant peut avoir des effets fragilisants sur les propriétés mécaniques du mélange [9,29].

II. 5. 2. Mélange polystyrène polypropylène:

Le polypropylène et le polystyrène sont les composants majoritaires des déchets plastiques. Ils sont donc les deux polymères dont la consommation est la plus importante à l'heure actuelle. Ils font partie des composants majoritaires des déchets plastiques. Comme leur séparation totale est délicate, il semble intéressant de les recycler sous la forme de mélanges.

Les polymères de ces deux familles sont immiscibles et forment lors de leur mise en œuvre des mélanges incompatibles. Leurs propriétés mécaniques sont médiocres mais peuvent être améliorées. Ceci peut être notamment réalisé en jouant un copolymère préformé ou en formant une réaction chimique à l'interface entre les espèces réactives des phases [1,5].

Du fait de l'incompatibilité de ses composants, les propriétés d'un mélange polypropylène/polystyrène dépendent non seulement des caractéristiques propres à chaque phase et de la composition du système, mais aussi de l'adhésion entre phases et de la morphologie, comme dans tous les mélanges de polymères incompatibles. Ainsi, elles sont liées à la structure macromoléculaire des chaînes en présence (possibilité d'enchevêtrement à l'interface, miscibilité partielle), le rapport de viscosités entre les phases, aux conditions de mise en œuvre (nature du procédé, température) aux traitements thermiques et le vieillissement subis par le système après sa mise en œuvre. Un refroidissement rapide peut piéger des macromolécules aux interfaces, alors qu'un refroidissement lent ou un recuit favorise l'organisation des phases en présence. Tous ces paramètres ne sont bien sûr pas indépendants, il est délicat d'en modifier un sans en faire varier d'autres simultanément [1, 5, 9,29].

L'ajout d'un copolymère peut permettre de créer de nombreuses liaisons entre les différentes phases, et donc de stabiliser les nodules de la phase dispersée dans la phase 'matrice'. La tension interfaciale entre les deux phases diminue ce qui améliore les propriétés mécaniques des mélanges. Le mélange PP/PS est un mélange non compatible; les propriétés rhéologiques de ce mélange non-compatibilisé montrent que sa viscosité se trouve entre les valeurs des viscosités des polymères parents.

Plusieurs procédés ont été découverts pour améliorer la compatibilité de ce mélange, **Jinge et al [50]** ont proposé l'utilisation du polystyrène greffé le (TiO₂-g-PS) par une compatibilisation in-situ, et à la présence d'un catalyseur Friedel-Crafts Al/Styrène pour former le mélange PP/TiO₂-g-PS.

Le polypropylène-greffé-polystyrène (PP-g-PS) voir **Figure II.9** composé d'un copolymère PP dans la chaîne principale et le PS dans les chaînes latérales a amélioré la compatibilité du mélange PP /PS, mais cette structure a été difficile à contrôler.

Le choix d'un copolymère élastomère compatibilisant joue aussi un rôle important dans la détermination des performances pratiques des mélanges PP /PS à travers une variété de facteurs thermiques et morphologiques.

Smit et al [51] en incorporant un copolymère comptabilisant SEP (2,5% en poids) ont montré que ce dernier diminue la taille du PS dispersé, les sphérolites du PP deviennent plus larges et une meilleure compatibilisation du mélange est observée.

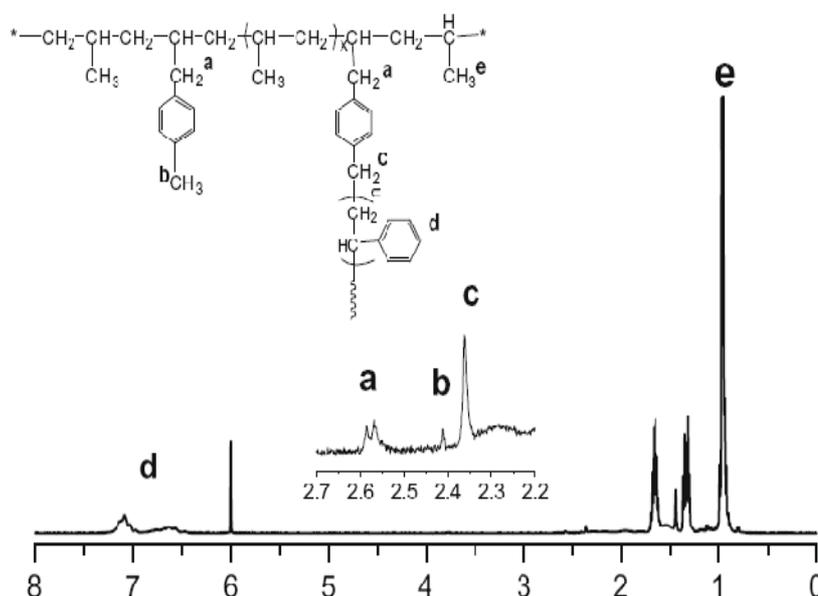


Figure II.9: Spectre RMN ^1H de copolymère PP-g-PS [50]

II. 5. 3. Mécanisme du greffage radicalaire

Si l'intérêt porté aux polyoléfines greffées est si grand, c'est que la fonctionnalisation des chaînes par des groupements polaires permet l'élargissement du domaine d'application de ces matériaux.

Le polyéthylène et le polypropylène présentent de multiples utilisations, du fait de leurs nombreux avantages (faible coût, densité basse, bonnes propriétés mécaniques et physiques). Cependant, leur faible niveau d'interaction avec des composés plus polaires, liée à leur polarité basse et à leur forte cristallinité, limite parfois les applications. L'ajout d'une petite proportion de polyoléfines greffées dans une phase pure est l'une des voies les plus efficaces d'amélioration des propriétés d'adhésion [5, 9,29].

La fonctionnalisation des chaînes apolaires par les cycles anhydride maléique s'effectue principalement par voie radicalaire.

A première vue la procédure semble simple, il "suffit" de mettre en contact des chaînes macromoléculaires, avec un amorceur radicalaire et des

molécules insaturées d'anhydride maléique. Pratiquement, la réalisation du greffage est complexe, car elle nécessite une bonne compréhension des phénomènes mis en œuvre ainsi qu'un contrôle strict du procédé et des conditions expérimentales, de sorte à obtenir un produit final aux caractéristiques voulues [5, 9,29].

Le mécanisme général de greffage de l'anhydride maléique sur du polypropylène est détaillé sur les **figure II.10** et **figure II.11**.

Parallèlement à la réaction principale de greffage, des réactions secondaires peuvent avoir lieu, les plus fréquentes sont :

- la dégradation de chaînes par β -scission,
- le branchement des chaînes par recombinaison de macroradicaux,
- l'homopolymérisation de l'anhydride maléique, qui entraîne la formation d'oligomères de poly (anhydride maléique) libres ou greffés sur les chaînes.

L'importance des deux premiers types de réactions secondaires dépend de la nature et de la stabilité des macroradicaux intermédiaires formés au cours de la réaction de greffage. La β -scission est surtout rencontrée dans le cas du polypropylène, alors que la recombinaison est favorisée lors du greffage sur des chaînes de polyéthylène [5, 9,29].

De nombreux auteurs ont étudié le mécanisme de greffage des polyoléfines par voie radicalaire, **Heinen [52]** et **De Roover [53-54]** ont présenté de nouveaux travaux. Ces auteurs ne sont pas tous d'accord sur le positionnement des greffons anhydride maléique sur la chaîne et la possibilité d'oligomérisation ou non de l'anhydride maléique au cours de la réaction de greffage.

Sur les **figure II.10** et **figure II.11** sont détaillés les mécanismes de greffage sur le polypropylène établis par **Heinen**, ainsi que le modèle de **De Roover**. Les conditions de greffage (température, procédé, additifs) semblent fortement influencer la réaction et le produit de celle-ci, d'où les légères différences entre ces deux modèles [29].

Un contrôle strict des conditions du procédé permet d'optimiser le greffage et de limiter les réactions secondaires. De nombreux paramètres peuvent influencer la réaction comme, la nature du peroxyde, la concentration initiale en anhydride maléique et en amorceur radicalaire, la nature du milieu

réactionnel, le temps de réaction, la température de mise en œuvre, la vitesse de cisaillement, l'ordre d'addition des réactifs ou encore la présence ou non de stabilisants.

L'ajout de certains additifs dans le milieu réactionnel peut permettre de diminuer l'importance des réactions secondaires et/ou d'améliorer le taux de greffage. Il peut s'agir :

- d'un monomère électrodonneur dont la présence dans le milieu provoque une augmentation de la vitesse de greffage et diminue la dégradation du polypropylène.

- du diméthylformamide ou diméthylacétamide (DMF ou DMAC), ils limitent la possibilité de formation d'oligomères [29,52-54].

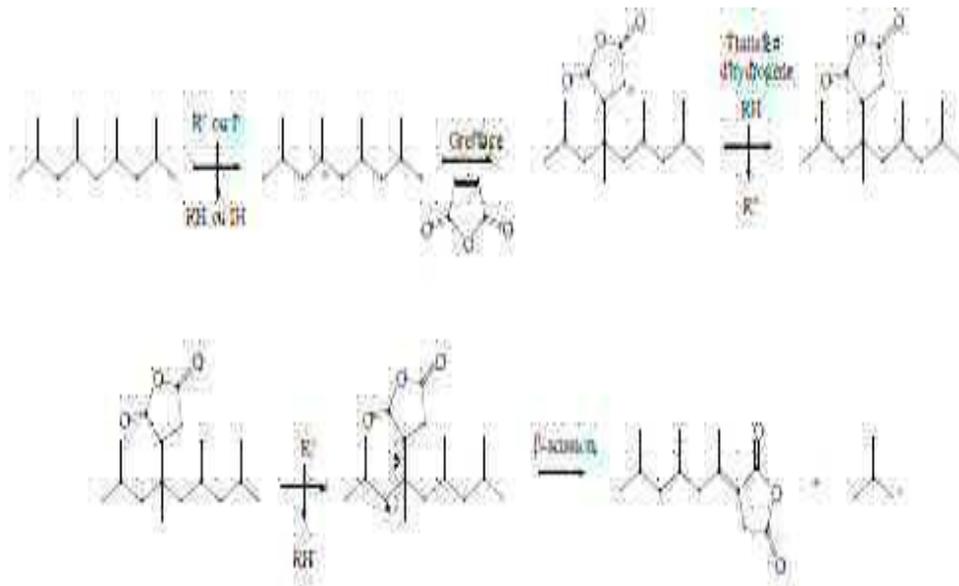


Figure II.10 : Mécanisme général de greffage de l'anhydride maléique sur du polypropylène proposé par **Heinen** [52]

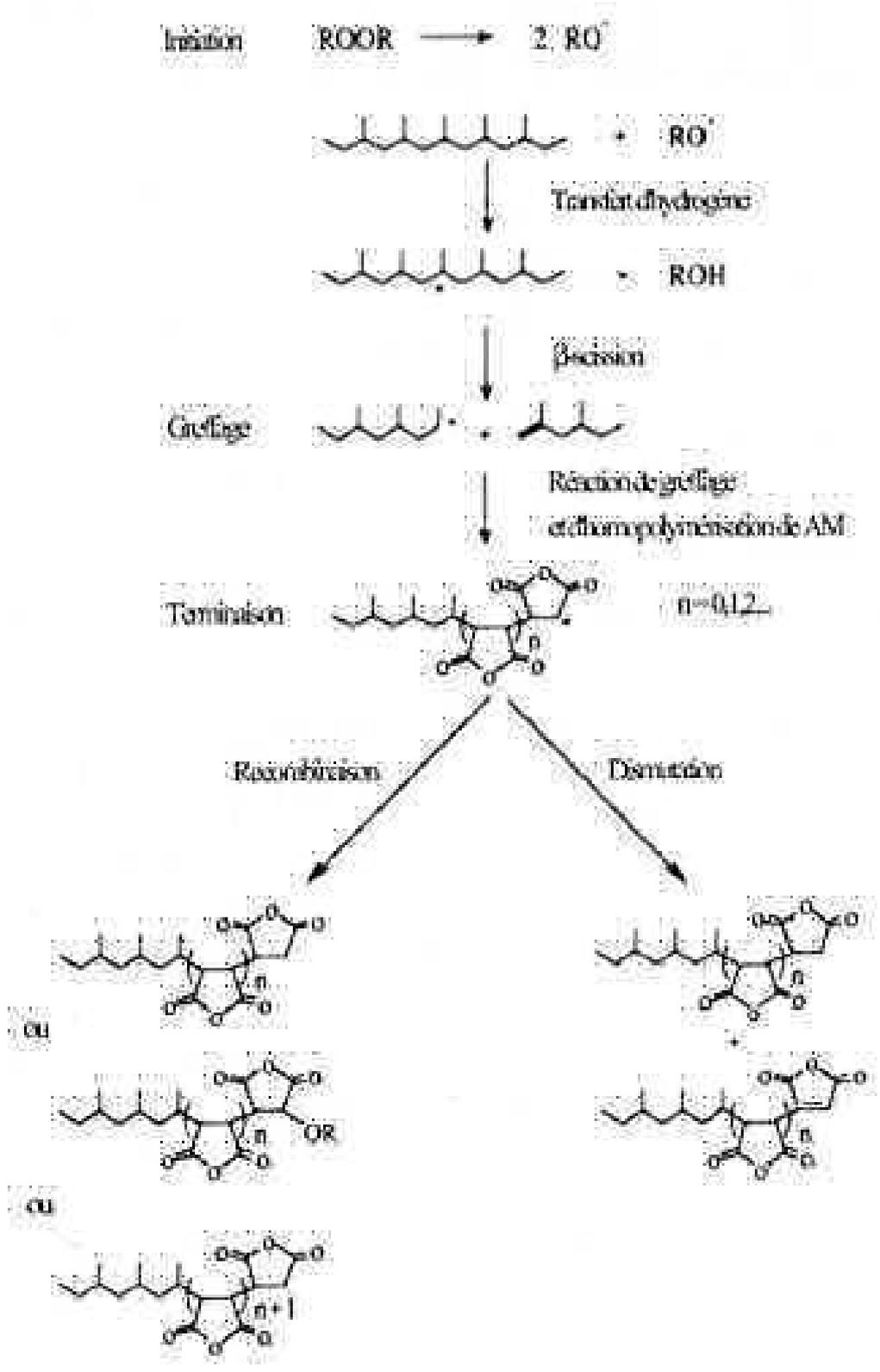


Figure II.11 : Mécanisme général de greffage de l'anhydride maléique sur du polypropylène proposé De Roover [53]

II. 6. Références

- [1] L.Tracki, Commercial Polymer Blends. London : Chapman & Hall, 6-53, **1998**.
- [2] G.Strobl, The Physics of Polymers, Springer, Berlin, **1989**.
- [3] J.Stepek., Daoust. H., Additives for Plastics, Spring Verlag, New York, 103-144, **1988**.
- [4] P.A.Bhadane, M.F.Champagne, M.Huneault, F.Tofan, B.Favis, Polymer.47, 2760-2771, **2006**.
- [5] T. K.Kalled, Etude de mélanges PE/PS Contribution au recyclage, Thèse de Doctorat. Institut National des Sciences Appliquées ,Lyon, **2003**.
- [6] S.Fuzessery.Polypropylène. **In** : Plastiques. Paris: Techniques de l'ingénieur, A3 320, 1-6, **1991**.
- [7] C.Zapata-Massot, Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux, Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique, Toulouse, **2004**.
- [8] L.H.Sperling, Introduction to physical polymer science, 2nd edition, New York, Wiley Interscience, **1992**.
- [9] S.Zitouni, Etude des propriétés des mélanges composites à base de polypropylène/pp-g-mah/polyamide66 renforcés par les fibres de verre, influence de la modification interfaciale, Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas, Setif, **2008**.
- [10] H.Bouafif, A.Koubaa, P.Perré, J.W.Chem.Tech.28,4,296-315, **2008**.
- [11] L.Corté, Renforcement des polymères semi-cristallins, Thèse de doctorat. Université Pierre Et Marie Curie, **2006**.
- [12] B.A.G.Schrauwen, L.E.Govaert, G.W.M.Peters, H.E.H. Meijer, Macromol. Symp.185,89-102, **2002**.
- [13] A.J.Kinloch, R.J.Young, Fracture behaviour of polymers Elsevier Applied Science, London, 2nd Edition, **1985**.
- [14] H.Keskkula, D.R.Paul, Toughened nylons in Nylon Plastics Handbook, Kohan, M.I. (Ed), Hanser, Munich, 414-434, **1995**.
- [15] L.Corté, F.Beaume, L.Leibler, Polymer. 46, 2748-2757, **2005**.
- [16] V.S.Chevali, D.R.Dean, G.M.Janowski, Polym.Degrad.Stab.95,2628-2640, **2010**.
- [17] O.Zaki, Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des

phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène, Thèse de doctorat. Université de Paris-Est, **2008**.

[18] S. Fuzessery. Polypropylène. **In** : Plastiques. Paris: Techniques de l'ingénieur, A3 320, 1-6, **1991**.

[19] J. Garde, R. Catalá, R. Gavara, R. J. Hernández, Food Add. Contam. 18, 8, 750-762, **2001**.

[20] C. Duval, Polypropylène. **In**: Plastiques. Paris: Techniques de l'ingénieur, AM3 320, 2-5, **1991**.

[21] M. Carrega, Matériaux polymères, 2nd Edition, .dunod, Paris, 134-163, **2007**.

[22] A. J. Peacock, Handbook of polystyrene: Structure, Properties and Applications. New York : Marcel. Dekker, **2007**.

[23] B. Brian, Polystyrène. **In** : Plastiques. Paris: Technique de l'ingénieur, J655, 2-7, **2009**.

[24] L. D. Lickly, K. M. Lehr, G. C. Welsh, Food. Chem. Toxic. 33, 6, 475-481, **1995**.

[25] S. Kiatkamjornwong, M. Sonsuk, S. Wittayapichet, P. Prasassarakich, Polym. Degr. Stab. 66, 3, 323-335, **1999**.

[26] D. R. Paul, S. Newman, Polymer Blends, Vol. 1. New York, **1978**.

[27] R. J. Gaymans, D. R. Paul, C. B. Bucknall, Polymer Blends, Vol. 2. New York, **2000**.

[28] B. D. Favis, J. P. Chalifoux, Polymer, 29, 10, 1761-1767, **1988**.

[29] A. Colbeaux, Compatibilisation des mélanges PP/PE extrusion réactive, Thèse de doctorat. Ecole doctorale : Matériaux, Lyon, **2001**.

[30] N. K. Kalfoglou, D. S. Skafidas, Polymer. 36, 23, 4453-4462, **1995**.

[31] V. Flaris, A. Wasiak, W. Wenig, J. Mater. Sci. 28, 6, 1685-1688, **1992**.

[32] N. Virgilio, P. Desjardins, B. D. Favis, Macromo, 42, 7518-7529, **2009**.

[33] A. N. Wilkinson, M. L. Clemens, V. M. Harding, Polymer, 45, 5239-5249, **2004**.

[34] T. S. Omonov, C. Harrats, G. Groeninckx, Polymer, 46, 12322-12336, **2005**.

[35] A. R. Kamdar, H. P. Wang, E. Baer, J. Phys. Sci. Part B: Polym. phys. 47, 16, 1554-1572, **2009**.

[36] C. A. Freitas, T. S. Valera, A. M. Souza, N. R. Demarquette, Macromo. Sympo. 247, 260-270, **2007**.

[37] I. Fortelny, M. Lapclikova, J. Mikesova, J. Polym. Sci. Part B. Polym. phys. 47, 21, 2158-2170, **2009**.

[38] Y. Lin, V. Yakovleva, H. Chen, A. Hiltner, E. Baer, J. Appl. Polym. Sci. 113, 1945-1952, **2009**.

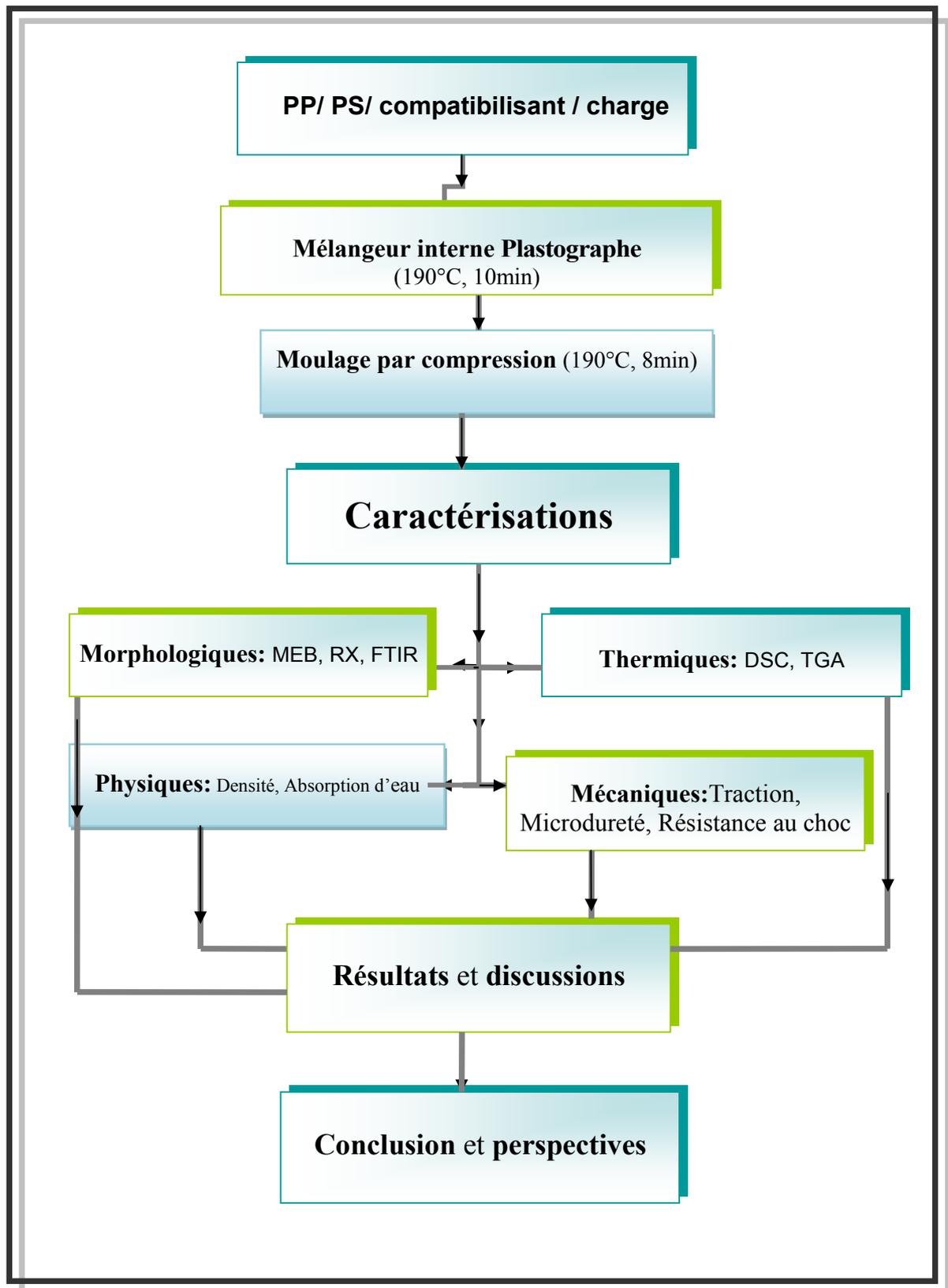
- [39] K. P.Tchomakov, B. D. Favis, M. A. Huneault, M. F. Champagne, F. Tofan, The Canad. J.chem. Eng.83, 300-309, **2005**.
- [40] M. Hemmati, H.Nazokdast, H. Shariatpanahi, J. Appl. Polym. Sci.82,1138-1142, **2001**.
- [41]D.Traugott, J.W. Barlow,D.R. Paul, J.Appl.Polym.Sci. 28, 2947-2954, **1983**.
- [42]B.Boutevin, J.M. Lusinchi, Y. Pietrasanta, J.J. Robin,Polym. Eng. Sci. 36, 879-882, **1996**.
- [43]P.Wignall, Polymer. 23, 36, 957–964,**1982**.
- [44] H. Sano, H. Yui, H.Li , Polymer. 39, 21, 5265 – 5267, **1998**.
- [45]R.Shanks,J.Li, L.Yu, Polymer.41, 21, 3321-3336, **2000**.
- [46]M.Hill,L.Oiarzabal,J.Higgins, Polymer. 35. 15, 3332-3333,**1994**.
- [47] J. Rösch, R.Mulhaupt, J. Appl. Polym. Sci. 56, 1607-1612, **1995**.
- [48] S. Horiuchi, N.Matchariyakul, K.Yase, T.Kitana, H. K.Choi, Y. M.Lee, Polymer. 31, 1411-1423, **1990**.
- [49]M.Jaziri, Etude du greffage à l'état fondu de l'anhydride maléique sur l'ABS Influence du composé obtenu sur l'élaboration et les propriétés des mélanges Polycarbonate/ ABS, Thèse de doctorat.Université Jean Monnet Saint Etienne, **1992**.
- [50]L.Jinge,L. Huayi, W. Chunhong,Euro. Polym. J.45, 2619–2628, **2009**.
- [51] L.Yangand T.Smith, J.Appl. Polym. Sci. 58, 117-127, **1995**.
- [52]W.Heinen,H.Rosenmoller,C.Wenzel,Macromolecules.29,1151-1157,**1996**.
- [53]B.DeRoover,M.Sclavons,V.Carlier,J.Polym.Sci.PartA.Polym.Chem.33,829-842,**1995**.
- [54]B.D.Roover,J.Legras,J.Polym.Sci.PartA.Polym.Chem.34,1195-1202,**1996**.

CHAPITRE 03

MATERIAUX UTILISES ET

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1. Organigramme de la partie expérimentale



III.2. Caractéristiques des matériaux utilisés

III.2.1. Les résines

Les polymères choisis dans notre étude sont :

III.2.1.1. Le polypropylène PP

C'est un homopolypropylène Isotactic commercialisé sous la marque **Koylene SS35N** vendu par Basell **Polyolefins**. Il se présente sous forme de granulés résistant et transparent dont les caractéristiques essentielles sont répertoriées dans le **Tableau III.1** [1].

Tableau III.1: Principales caractéristiques de PP [1]

Caractéristiques	Valeurs	Unités	Méthodes
Masse volumique	0.899		ASTM D-1505
Indice de fluidité	43.84	g/10min	ASTM D-1238-826
Taux de cristallinité	50	%	DSC
T _f	165	°C	DSC

III.2.1.2. Le polystyrène cristal (PS)

C'est un produit commercialisé sous la marque **LG/GPPS, 15NFI**, vendu par la société **HAMTECH**. C'est un thermoplastique amorphe qui se présente sous forme de granulés transparent.

Il a un indice de fluidité de 24.75 g/10min selon la norme ASTM D-1238-826 [2].

III.2.2. Les agents compatibilisants

III.2.2.1. Le Styrene-ethylene- butadiene-styrene (SEBS)

C'est un bloc copolymère commercialisé sous la marque **Kraton G 1652**, vendu par la société **Tiram Kimia Sdn.Bhd**. Il a une densité de 0.916, un indice de fluidité de 24 g/10 min selon la norme ASTM D-1238 et avec un taux de styrene de 35% [3].

III.2.2.2. Ethyl vinyl acetate (EVA)

C'est un copolymère commercialisé sous la marque **Alcudia®PA440**, fabriqué par **Repsol**, de densité 0.95, un taux d'acetate de vinyl de 28%, avec une température de fusion de 75°C et un allongement maximal de 760% [4].

III.2.2.3. styrene-butadiene rubber (SBR)

Il est commercialisé sous la marque **JINGMI** et de type **WDT-W** par **Nitriflex SA**, de densité 0.911 g/cm³, avec un taux de styrène de 26% et un taux de butadiene de 74% [5].

Le styrène-butadiène rubber SBR est un copolymère statistique de butadiène (67-85%) et de styrène (15-33%). Le butadiène est principalement dans une configuration trans. La température de transition vitreuse d'une composition typique 75/25 est de -60°C. Il est l'un des caoutchoucs les moins chers du marché. Il s'agit d'un polymère amorphe qui ne cristallise pas sous contrainte, comparé au caoutchouc naturel (ou Natural Rubber, NR). Le SBR ne cristallise pas à cause du styrène qui engendre des gênes stériques empêchant les chaînes de cristalliser [6].

III.2.2.4. PP-g-MAH

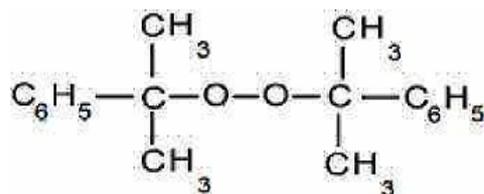
Il est préparé dans notre laboratoire avec du dicumyl peroxide (DCP) et d'anhydride maléique (MAH).

-L'anhydride maléique (MAH)

L'anhydride maléique est un composé chimique sous forme de pastilles ou poudre blanches, il joue un rôle important dans le greffage des mélanges à base des polyoléfines. Le MAH employé est une poudre blanche solide, de formule générale $C_4H_2O_3$, de masse molaire 98g/mol avec un point de fusion de 52,8°C et un point d'évaporation de 202°C. Il est vendu par la société **Bayer (M) Ltd. de Cologne, Allemagne** [7].

- Le peroxyde de dicumyle (DCP)

Les amorceurs de greffage radicalaire sur les polyoléfines sont préférentiellement des peroxydes. Le peroxyde choisi est le peroxyde de dicumyle, c'est un composé chimique solide cristallisé de formule générale:



Ce DCP de 99% de pureté et de masse molaire 270g/mol se décompose à 178°C, il est vendu par la société **Bayer (M) Ltd. De Cologne, Allemagne** [8].

-L'acide stéarique

L'acide stéarique utilisé est une poudre soluble dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 , le toluène et le benzène, de formule chimique: $C_{17}H_{35}COOH$, ayant un point de fusion entre 56-63°C et une température de décomposition de 300°C.

III.2.2.5. Préparation du PP-g-MAH

Dans un excès d'acétone, on disperse le peroxyde de dicumyle et l'anhydride maléique, une fois la solution obtenue est homogène, les granulés de polypropylène sont imprégnés sous agitation (2h). L'acétone est ensuite évaporée à 70°C dans une étuve pendant 24h. Le greffage est réalisé à l'état fondu dans un mélangeur interne à 175°C et une vitesse de la vis de 40 tr/min. Le produit obtenu est soumis à un broyage afin d'être employé dans la compatibilisation des mélanges.

III.2.3. Les charges

III.2.3.1. Le carbonate de calcium CaCO_3

La charge utilisée est le carbonate de calcium CaCO_3 commercialisé sous la marque **Hermacarb 2FT**, fournie par la **Société Tunisienne d'Industrie de Carbonate de Calcium (STICC)**. C'est une charge traitée caractérisée par sa blancheur éclatante, sa pureté et son pourcentage élevé de fines particules de diamètre moyen de 2 μm . La composition chimique est résumée dans les **tableau III.2** et **tableau III.3** [9].

Tableau III.2: La composition chimique de CaCO_3 [9].

Composé	Teneur %
CaCO_3	98.50
MgO	0.29
Al_2O_3	0.40
Fe_2O_3	0.04
SiO_2	0.30

III.2.3.2. La silice SiO_2

La silice utilisée est une silice précipitée amorphe dite hautement dispersible, elle est commercialisée par **Rhodia**, la référence **ZMP1160**. Elle possède une surface spécifique (BET) (mesurée par technique d'adsorption en phase gazeuse) de 163 m^2/g et CTAB (bromure de cethyl trimethyl ammonium mesuré en phase liquide) de 159 m^2/g . Vu que ces valeurs sont très proches, cette silice a une faible microporosité[10].

Tableau III.3: les principales caractéristiques physiques de CaCO₃[9].

Paramètres	Valeurs
Absorption d'humidité %	≤ 0,2
pH d'une solution aqueuse	9,00
Masse volumique g/cm ³	2,70
Diamètre moyen des particules μm	2,00
Résidus (à 1000 °C) %	44,30

III.2.3.3. Le kaolin

C'est le **ECH Kaolin KT2** de Tamazert (gisement de Tamazert à proximité de MILA dans l'est algérien). L'argile de base utilisée est traitée en usine **SOALKA** complexe des kaolins d'EL MILIA, cette argile présente quelques impuretés qu'il est nécessaire de supprimer par un traitement chimique approprié P.A.F à 1000°C (perte au feu à 1000°C) est de 12.25 % de son poids. Les compositions chimique et minéralogique sont données dans le **Tableau III.3** [11].

Tableau III.4: La composition chimique du kaolin [11].

Oxydes	Teneur %
SiO ₂	4.97
Al ₂ O ₃	3.46
Fe ₂ O ₃	0.67
TiO ₂	0.29
CaO	0.08
MgO	0.33
K ₂ O	0.25
BaO	0.08
Kaolinite	80
Quartz	11
Illite	

III.2.3.4. Les charges végétales utilisées

Les charges végétales utilisées sont; la poudre des noyaux de dattes, la poudre des noyaux d'abricot et la farine de bois locales. Les noyaux de dattes et d'abricot lavés, ont été laissés à l'air libre pour quelques jours afin de réduire leurs taux d'humidité,

ensuite, ont été cassés en petit morceau, étuvés à une température de 70°C pendant 24 heures, enfin ont subi un broyage mécanique. Les noyaux ainsi broyés ont été tamisés d'où l'obtention d'une poudre fine.



Figure III.1: Photos des charges végétales utilisées

III.3. Techniques expérimentales

III.3.1. Elaboration des mélanges et des composites

Les polymères PP, PS (séché à 80°C, 24h) et le compatibilisant sont introduits dans un Plastographe de marque «**PLASTI-CORDER** ». Les différentes formulations ont été malaxées et homogénéisées à 190°C pendant 10 min avec une vitesse de 40 tr/min. Le même procédé est employé pour l'élaboration des composites en ajoutant une charge (séché à 80°C, 24h) selon la formulation choisie.

III.3.2. Préparation des échantillons

Les échantillons et les films ont été moulés par compression dans une presse hydraulique à plateaux de marque **DAVENPORT** et de charge maximale de 25 tonnes. La pression, la température et le temps de maintien sous pression ont été maintenus constants durant tous les tests et sont respectivement égaux à 150 kg/cm², 190°C et 8 minutes. La mise en œuvre des divers échantillons a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires en utilisant un seul moule. Les dimensions des échantillons sont conformes aux normes **ASTM**.

Tableau III.5: Liste des mélanges et leurs abréviations

Mélanges	Abréviations
iPP / aPS 100/0	P ₀
iPP/aPS 90/ 10	P ₁
iPP/aPS 70/30	P ₂
iPP/aPS 50/50	P ₃
iPP/aPS 30/70	P ₄
iPP/aPS 10/90	P ₅
iPP/aPS 0/100	P ₆
iPP/aPS 80/ 20	P ₇
iPP/aPS /SBES 50/50/5	B ₀
iPP/aPS /EVA 50/50/5	E ₀
iPP/Aps/SBR 50/50/5	R ₀
iPP/Aps/SBES/PP-g-Ma 50/50/4/1	B ₁
iPP/Aps/EVA/PP-g-Ma 50/50/4/1	E ₁
iPP/Aps/SBR/PP-g-Ma 50/50/4/1	R ₁
iPP/aPS /SBES 80/20/5	B ₂
iPP/aPS /EVA 80/20/5	E ₂
iPP/aPS /SBR 80/20/5	R ₂
iPP/aPS /SBES /PP-g-Ma 80/20/4/1	B ₃
iPP/aPS /EVA /PP-g-Ma 80/20/4/1	E ₃
iPP/aPS /SBR /PP-g-Ma 80/20/4/1	R ₃

III.3.3. Traitements thermiques des échantillons

III.3.3.1. Le recuit

Les éprouvettes du 50PP / 50PS /5 CaCO₃ (Y1) ,50PP / 50PS /1.5 kaolin (K1) et 50PP / 50PS /2.5 SiO₂ (H1) prétrempées à l'air libre ont été placées dans une étuve à 130°C pendant deux heures (le temps de séjour des films est de 20 minutes), puis refroidies lentement (10°C/30min pour les éprouvettes et 10°C/ 10 min pour les films) dans l'étuve jusqu'à la température ambiante pour éliminer les contraintes thermiques.

III.3.3.2. La trempe

On a effectué une trempe libre aux éprouvettes et aux films. Les éprouvettes du 50PP / 50PS /5 CaCO₃ (Y1),50PP / 50PS /1.5 kaolin (K1) et 50PP / 50PS /2.5 SiO₂ (H1) prétrempées à l'air libre subissent un traitement thermique dans une étuve à 130°C, pendant 2 heures (le temps de séjour des films est de 20 minutes) pour permettre à toutes

orientations moléculaires de se relaxer, puis trempées rapidement dans un bain thermostaté à : 0, 20, 30, 40, 50, 60,70 ,80°C et à l'air libre.

Tableau III.6: Liste des échantillons traités thermiquement et leurs abréviations

Echantillons	Température de trempe (°C)	Abréviations
50PP / 50PS /5 CaCO ₃	Reference	Y1
50PP / 50PS /5 CaCO ₃	0	Y1.0
50PP / 50PS /5 CaCO ₃	40	Y1.40
50PP / 50PS /5 CaCO ₃	80	Y1.80
50PP / 50PS /5 CaCO ₃	Air	Y1.air
50PP / 50PS /5 CaCO ₃	recuit	Y1. recuit
50PP / 50PS /1.5 kaolin	Reference	K1
50PP / 50PS /1.5 kaolin	0	K1.0
50PP / 50PS /1.5 kaolin	40	K1.40
50PP / 50PS /1.5 kaolin	80	K1.80
50PP / 50PS /1.5 kaolin	Air	K1.air
50PP / 50PS /1.5 kaolin	recuit	K1. recuit
50PP / 50PS /2.5 SiO ₂	Reference	H1
50PP / 50PS /2.5 SiO ₂	0	H1.0
50PP / 50PS /2.5 SiO ₂	40	H1.40
50PP / 50PS /2.5 SiO ₂	80	H1.80
50PP / 50PS /2.5 SiO ₂	Air	H1.air
50PP / 50PS /2.5 SiO ₂	recuit	H1. recuit

Le temps de transfert des échantillons à partir de l'étuve jusqu'au bain d'eau soit le minimum possible, et le volume d'eau utilisé dans le bain soit inchangé dans les différentes trempes. Les éprouvettes sont séjournées dans le bain pendant 15 min (le temps de séjour des films est de 5 minutes), puis refroidies à l'air libre jusqu'à la température ambiante.

Tableau III.7: Liste des composites(B₃/CV) et leurs abréviations

Echantillons		Abréviations
PP/PS/SBES/PP-g-MAH	80/20/4/1	B ₃
PP/PS/SBES/PP-g-MAH/da	80/20/4/1/10	Da1
PP/PS/SBES/PP-g-MAH/da	80/20/4/1/20	Da2
PP/PS/SBES/PP-g-MAH/da	80/20/4/1/30	Da3
PP/PS/SBES/PP-g-MAH/apr	80/20/4/1/10	Apr1
PP/PS/SBES/PP-g-MAH/apr	80/20/4/1/20	Apr2
PP/PS/SBES/PP-g-MAH/apr	80/20/4/1/30	Apr3
PP/PS/SBES/PP-g-MAH/wf	80/20/4/1/10	WF1
PP/PS/SBES/PP-g-MAH/wf	80/20/4/1/20	WF2
PP/PS/SBES/PP-g-MAH/wf	80/20/4/1/30	WF3
Poudre des noyaux des dattes		da
Poudre des noyaux des abricots		apr
Farine de bois		wf

III.3. 4. Traitement de la charge végétale

Les charges végétales séchées ont été introduites séparément dans une solution de toluène /éthanol (2v/1v) avec vive agitation pendant 24heures à température ambiante. Après filtration la charge récupérée a été lavée avec l'eau distillée plusieurs fois puis séchée dans une étuve à 80C° pendant 48 heures. La charge obtenue a été traitée par l'acide stéarique, l'imprégnation a été faite par une solution de toluène à 80°C pendant 24 heures, puis séchée à 100°C pendant 24 heures [12].

III.3.5. Etude du comportement mécanique

III.3.5.1. Essai de traction

L'essai de traction a été réalisé à l'aide d'un dynamomètre de type **ZWICK /Roell (D-89079ULM)** assistée par un micro-ordinateur, l'erreur maximale est de l'ordre de 1% et la vitesse de déplacement est de 20 mm/min.

Les éprouvettes de mélanges ou des composites sont préparées selon la norme **ASTM D638**, ayant les dimensions (115×12.7 ×3 mm³). Le module d'élasticité (E) et la déformation à la rupture (ε_r) sont affichés par l'ordinateur pour chaque éprouvette testée.

III.3.5.2. Essai de choc

Les éprouvettes de choc avec et sans entaille sont préparées selon la norme **ASTM 256-73** de dimensions (63×12.7×3 mm³).

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil d'essai de choc de type **IMPACTOR CEAST 6546** de dispositif Izod d'une énergie de 7.5 joules et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau et un emplacement pour éprouvette dont l'une des deux extrémités est fixée et l'autre est mobile, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc.

Dans le cas des éprouvettes entaillées : l'entaille est de 0.5 mm de profondeur et d'angle de 45°, on l'introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette. La résilience d'une éprouvette entaillée désignée par **A_k** est donnée par l'équation **(III.1)**:

$$a_k = A_k / (L-P) \times e \quad \text{(III.1)}$$

Où:

A_k: énergie de l'éprouvette (KJ)

L: largeur de l'éprouvette (cm)

e: Epaisseur de l'éprouvette (cm)

P: profondeur de l'entaille (cm)

III.3.5.3. Essai de Microdureté

La microdureté (H) est mesurée à la température ambiante, à l'aide d'un appareil Leitz **tester** équipé d'un indenter en diamant à base carrée. La valeur de H est donnée selon l'équation (III.2):

$$H = Kp/d^2 \quad (\text{III.2})$$

Où

d: est la longueur de la diagonal imprégnée en mètre

P: la charge appliqué en newton

K: est un facteur géométrique égale à 1.854

Le temps d'application de la charge était 0.1 minute, 8 pénétrations étaient effectuées sur chaque échantillon, et la moyenne des résultats était calculée.

III.3.6. Comportement thermique

III.3.6.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage étaient effectuées en utilisant une DSC de type **PE NELSON Differential Scanning Calorimeter (DSC) model 1022**, la masse de l'échantillon était 5-8 mg. L'appareil de mesure enregistre les variations de flux de chaleur de l'échantillon sous atmosphère d'azote N₂ avec un débit de 30 cm³/min pour une vitesse de balayage de 10 °C/min. Le taux de cristallinité χ_c est donné par l'équation (III.3):

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (\text{III.3})$$

Où

ΔH_m : est la valeur de l'enthalpie de fusion de l'échantillon

ΔH_m^0 : 209 J/g, l'enthalpie de fusion du polypropylène PP 100% cristallin [13]

III.3.6.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Nous avons utilisé une microbalance électronique de marque **Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer TA Q500**. L'appareil enregistre les variations de masse et de température avec une précision de 1%. L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon (10mg) en fonction du temps ou de la température lorsque la température de l'échantillon change de façon contrôlée dans une atmosphère déterminée. La montée de la température est de 20 °C/min.

III.3. 7. Caractérisation morphologique

III.3. 7. 1. Diffraction des Rayon (DRX)

L'analyse des films de 100- 150 μm est effectuée sur un diffractomètre **Bruker** qui comprend une anode en Cu K_α radiation. Les enregistrements donnent l'intensité en fonction de l'angle de diffraction. Les essais étaient faits à température ambiante avec une tension de 40 KV ,un courant de 35 mA et dans une gamme angulaire de 5°- 35°,avec des pas de 0.05°.

III.3. 7. 2. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie des échantillons préparés a été étudiée en utilisant un microscope électronique à balayage de type **XL30 ESEM PHILIPS**, avant l'observation au microscope, les échantillons ont été fracturés dans l'azote liquide et pulvérisés par de l'or. Les photos obtenues ont été enregistrées à différentes magnitudes.

III.3. 7. 3. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'appareil utilisé est un spectromètre de marque **SHIMADZU** modèle 8400S, assisté par un micro ordinateur. Les différents spectres montrant la transmittance (%) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) sur un domaine d'étude de 4000 à 500 cm^{-1} .

III.3.8. Caractérisation physique

III.3.8. 1.Mesure de la densité par (PYCNOMETRE)

Un pycnomètre est un flacon dont le col et le bouchon s'ajustent exactement. Une fois rempli, le pycnomètre rejette par un fin capillaire l'excédent de liquide de sorte que sa capacité est toujours la même si la température reste constante. Dans la "méthode du flacon", la masse volumique d'un échantillon $\rho_{\text{éch}}$ est déterminée par trois pesées :

la masse du pycnomètre plein de liquide: $m_1 = m_{\text{pyc}} + m_{\text{liq}}$

La masse de l'échantillon seul : $m_2 = m_{\text{éch}}$

La masse du pycnomètre plein de liquide avec l'échantillon immergé dedans :

$$m_3 = m_{\text{pyc}} + m_{\text{éch}} + m_{\text{liq}} - \Delta m_{\text{liq}}$$

Où la masse du liquide est exprimée par :

$$\Delta m_{\text{liq}} = \rho_{\text{liq}} \cdot V_{\text{éch}} = m_{\text{éch}} \rho_{\text{liq}} / \rho_{\text{éch}}$$

De la combinaison de ces quatre équations on tire la masse volumique $\rho_{\text{éch}}$ et de la densité d_t de l'échantillon :

$$\rho_{\text{éch}}(t) = m_2 \cdot \rho_{\text{liq}} / m_1 + m_2 - m_3 \quad (\text{III.4})$$

$$d_t = m_2 \cdot \rho_{\text{liq}} / (m_1 + m_2 - m_3) \cdot \rho_{\text{eau}} \quad (\text{III.5})$$

III.3.8. 2.Essai d'absorption d'eau

Les échantillons ont été séchés à 80°C pendant 24 heures avant l'immersion dans l'eau distillée (1h) à température ambiante (25°C), puis ils ont été tirés au fur et à mesure de l'eau, essuyés soigneusement, ensuite la masse des échantillons a été mesurée par une balance électronique. Le taux d'absorption d'eau a été calculé suivant la formule (III.6):

$$\text{Taux d'absorption d'eau (\%)} = (M_e - M_o) / M_o \cdot 100 \quad (\text{III.6})$$

M_o : La masse de l'échantillon avant l'immersion (g)

M_e : La masse de l'échantillon après l'immersion (g)

III.4.Références

- [1]Fiche technique du polypropylène fournie par **Basell Polyolefins**.
- [2]Fiche technique du polystyrène fournie par la société **HAMTECH**.
- [3]Fiche technique de SBES fournie par la société **Tiram Kimia Sdn.Bhd**.
- [4]Fiche technique de l' EVA fournie par **Repsol**.
- [5]Fiche technique du SBR fournie par la société **Nitriflex SA Nitriflex SA**.
- [6]S.Mzabi, Caractérisation et analyse des mécanismes de fracture en fatigue des élastomères chargés, These de doctorat. Université Pierre et marie curie, **2010**.
- [7]Fiche technique de MAH fournie par Bayer (M) Ltd.
- [8]Fiche technique de DCP fournie par Bayer (M) Ltd.
- [9]Fiche technique du CaCO₃ fournie par **la Société Tunisienne d'Industrie de Carbonate de Calcium (STICC)**.
- [10]Fiche technique de SiO₂ fournie par **Rhodia**.
- [11]Fiche technique du kaolin fournie par **SOALKA complexe des kaolins d'El Milia.Algerie**.
- [12]R. Rowell, Chemical modification of wood, **In**: D. N.S Hon, and N. Shiraishi, (Eds.), Handbook on Wood and Cellulosic Materials. Marcel Dekker, New York, 703–756, **1999**.
- [13]ATLAS Data bank. <http://athas.prz.rzeszow.pl> (Consulté janvier **2016**).

CHAPITRE 04
RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV .1. Spectroscopie IRTF du polypropylène greffé

La figure IV.1 représente les spectres IRTF de polypropylène vierge PP et de polypropylène greffé par l'anhydride maléique PP-g-MAH:

On remarque l'apparition de deux bandes vers 1605.02cm^{-1} et $1714,54\text{ cm}^{-1}$ indiquant la présence du groupement carbonyle de l'anhydride maléique et de l'acide carboxylique respectivement.

D'un autre coté les bandes centrées vers 1706 cm^{-1} et $1714,54\text{ cm}^{-1}$ relatives à l'absorption du groupement carbonyle de la fonction acide carboxylique semblent confirmer que le cycle anhydride maléique est particulièrement sensible à l'hydrolyse. Les taux de greffage rencontrés sont au maximum de l'ordre de quelques pourcents.

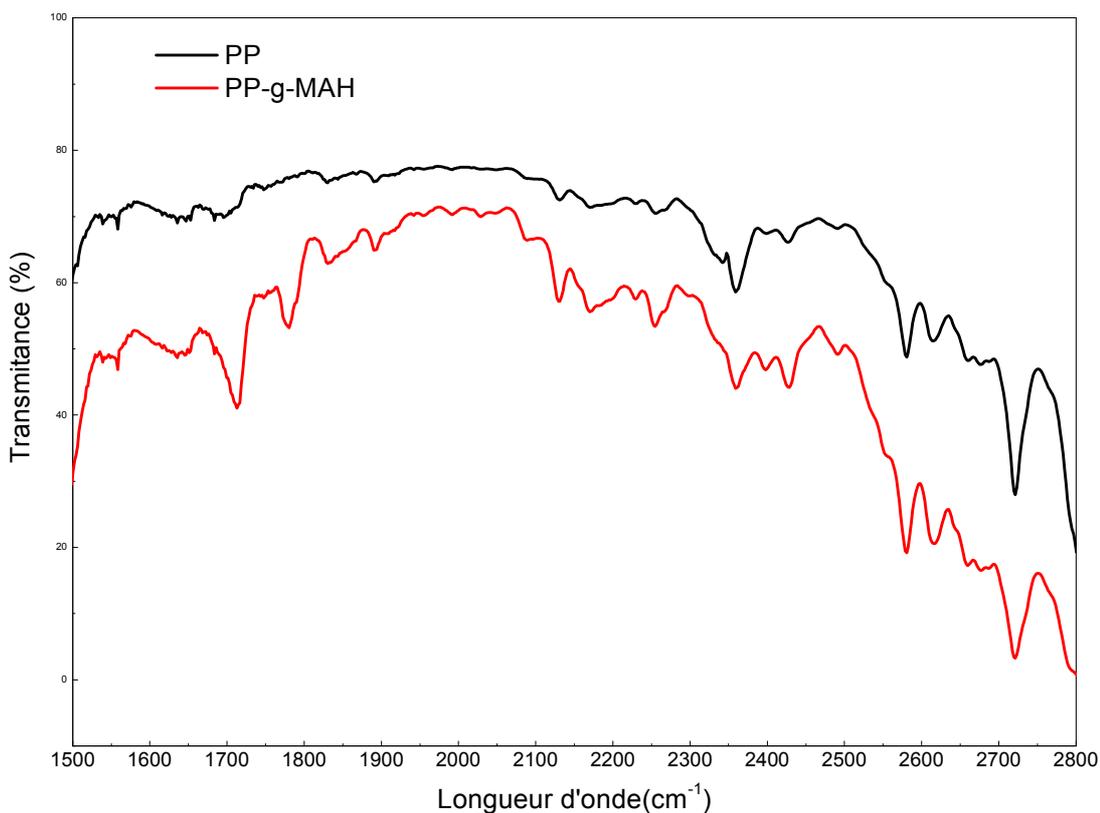


Figure IV. 1: Spectres infrarouge à transformée de Fourier de PP et de PP-g-MAH

IV .2. Comportement des mélanges PP/PS

IV .2.1.Comportement thermique des mélanges PP/PS

IV .2.1.1.Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle (ou DSC : Differential Scanning Calorimetry) est une technique permettant de détecter les changements d'état physique de la matière lors de chauffages ou de refroidissements, en reliant la puissance calorifique apportée par l'appareil aux variations d'enthalpie du matériau. Cet appareil va ainsi déceler tout changement d'état physique de l'échantillon, en ce qui concerne les polymères:

- la transition vitreuse de la partie amorphe,
- la température et l'enthalpie de fusion (phénomène endothermique) de la partie cristalline.
- la température et l'enthalpie de cristallisation (phénomène exothermique).

Tableau IV.1: Propriétés thermiques des mélanges PP/PS /compatibilisant (DSC)

Mélanges	Fusion I		Recristallisation		Fusion II	
	T _f I(°C)	ΔH (J/g)	T _c (°C)	ΔH (J/g)	T _f II(°C)	ΔH (J/g)
P ₃	161.27	2.387	111.49	-2.991	160.54	2.333
B ₀	156.85	1.902	108.38	-2.504	156.46	1.958
E ₀	161.55	1.270	108.49	-2.594	157.06	1.831
R ₀	161.34	2.114	109.42	-3.437	159.36	2.079
B ₁	163.34	1.922	109.28	-3.309	159.71	1.913
E ₁	156.96	2.190	112.03	-2.905	156.34	1.925
R ₁	159.06	1.952	109.50	-2.966	157.41	2.079
P ₇	160.00	3.061	113.23	-4.596	160.13	3.311
B ₂	162.04	2.607	109.46	-3.821	159.18	2.694
E ₂	159.14	2.322	111.24	-4.155	156.96	2.595
R ₂	160.75	2.114	109.42	-3.437	159.31	2.159
B ₃	160.40	3.153	112.11	-4.811	159.99	3.037
E ₃	157.73	2.292	109.59	-3.713	155.84	2.575
R ₃	161,85	2.547	110.16	-3.326	159.97	2.712

Le taux de cristallinité (X_c) est calculé à partir des enthalpies de fusion déterminées et de

l'enthalpie d'un PP 100 % cristallin égale à 20 9 J/g [1] :

$$X_c = \Delta H_f (\text{échantillon}) / \Delta H_f (100\% \text{ cristallin}) \quad (\text{IV.1})$$

Les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle sont répertoriés dans le **Tableau IV.1**. Les **figures IV.2, IV.3 et IV.4** donnent les thermogrammes (DSC) de fusion et de recristallisation des mélanges PP/PS avec ou sans compatibilisant. Les données des enthalpies de fusion ou de recristallisation des différents mélanges ont été déterminées à partir des aires correspondant à la fusion et à la recristallisation des échantillons et sont exprimées en J/g. La mesure de ΔH_f doit nous permettre de quantifier le pourcentage de cristallinité en connaissant à priori la chaleur de fusion du polypropylène parfaitement cristallin $\Delta H_{f \text{ PP}} = 20 \text{ 9 J/g}$ [1]. Les températures de fusion et de recristallisation ont été prises aux sommets des pics et correspondent respectivement à la fusion totale, ainsi qu'à la recristallisation des mélanges PP/PS.

Un copolymère pourra être utilisé comme compatibilisant, s'il peut présenter des interactions avec chacune des phases en présence. La nature chimique, l'architecture et la composition du copolymère jouent un rôle sur son effet émulsifiant.

Theoriquement **Leibler [2]** a établi la supériorité de l'effet compatibilisant des copolymères diblocs symétriques. Avec ce type de copolymère, les contraintes conformationnelles à l'interface sont moindres et l'interdiffusion possible des blocs constitutifs dans chacune des phases est plus importante. La microstructure de chaque bloc doit être la plus proche possible de celle des phases du mélange.

Expérimentalement, de nombreux auteurs ont cherché à comparer l'effet compatibilisant des différentes architectures de copolymères. Par exemple, il a pu être montré que l'efficacité des copolymères diblocs et statistiques était identique vis-à-vis des propriétés mécaniques. En revanche, leur effet sur la morphologie est différent [3]. Un copolymère dibloc stabilise mieux la morphologie qu'un copolymère statistique. La dispersion est également meilleure, surtout aux forts taux de compatibilisant. Les effets observés sur la morphologie sont liés à des organisations très différentes à l'interface. Le copolymère à bloc s'organise en monocouche autour des particules, alors que les macromolécules

de copolymère statistique se positionnent de façon désordonnée. De fait, la couche de copolymère à l'interface a tendance à s'épaissir quand le taux de copolymère statistique dans le mélange augmente.

En comparant les effets de copolymères dibloc et tribloc, il a été mis en évidence qu'un copolymère dibloc était plus efficace sur la dispersion de la phase minoritaire. Par contre, l'utilisation du copolymère tribloc donne de meilleurs résultats sur les propriétés mécaniques et pour la stabilisation de la morphologie. Tous les copolymères diblocs n'ont pas forcément le même effet compatibilisant. Un copolymère symétrique (même longueur de blocs) semble plus efficace qu'un copolymère dissymétrique. L'utilisation d'un copolymère dibloc partiellement alterné au centre a par contre le même effet émulsifiant qu'un copolymère dibloc pur [2].

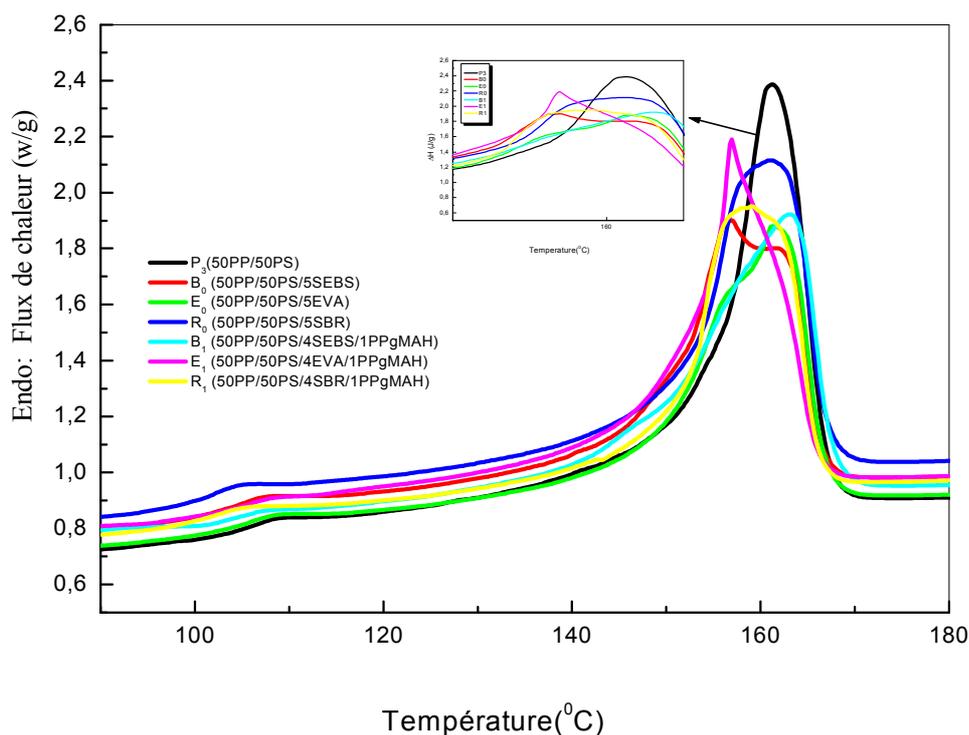


Figure IV. 2: Thermogrammes (DSC) (1^{er} cycle: entre 90°C et 180°C) des mélanges (50PP/50PS)/Compatibilisant

Théoriquement, quelques pourcents de copolymère dibloc symétrique suffisent pour compatibiliser un mélange de polymères immiscibles [3].

Expérimentalement, la taille des particules de la phase dispersée a

tendance à diminuer quand le taux de copolymère ajouté dans le milieu augmente, puis se stabilise. Cependant, quelques pourcents en poids de copolymère dibloc symétrique sont suffisants pour diminuer fortement la taille moyenne des domaines de phase dispersée, ceci a également été montré théoriquement.

Parfois, un taux de copolymère plus important est nécessaire. Les écarts observés entre la théorie et l'expérience résultent de deux phénomènes superposés :

Les chaînes de copolymère doivent diffuser vers l'interface. La cinétique de diffusion dépend de la viscosité du milieu mais aussi de la longueur des chaînes de copolymère. Il est possible que des micelles de copolymère se forment dans l'une ou l'autre des phases. Par contre, cette taille minimale semble indépendante de la longueur du copolymère.

La morphologie du mélange est d'autant plus stable que la masse molaire du copolymère est élevée, à taux de compatibilisant dans le milieu égal [2,4].

En modifiant la nature des comptabilisants, des variations sur les températures de fusion et les taux de cristallinité sont observées. Les propriétés thermiques de nos mélanges ont été analysées par calorimétrie différentielle à balayage afin de voir l'influence de la nature et du taux de compatibilisant sur les températures de fusion de cristallisation et sur le taux de cristallinité. De même, en substituant 1pcr de chaque compatibilisant par 1pcr de PP-g-MAH, on observe que cette substitution influence de manière sensible le taux de cristallinité des mélanges **Tableau IV.1**.

L'ajout des compatibilisants influe d'une manière importante sur les propriétés thermiques des mélanges, on remarque une augmentation de la température de fusion des mélanges (50PP/ 50PS/ compatibilisant), elle croît de 160,33°C de P₃(50PP/ 50PS) à 163,83°C, 161,80°C et 161,30°C pour les mélanges: B₁ (50PP/ 50PS/ 4SEBS/1PPgMAH), E₀ (50PP/ 50PS/ 5EVA) et R₀ (50PP/ 50PS/ 5SBR) respectivement mais diminue à 159,06 °C, 156,96 °C et 156,02 °C pour les mélanges : R₁ (50PP/ 50PS/ 4SBR/1PPgMAH), E₁ (50PP/ 50PS/ 4EVA/1PPgMAH) et B₀ (50PP/ 50PS/ 5SEBS) respectivement, la température de cristallisation a également été affectée comme le montrent le **tableau IV.1** et la **figureIV.4**.

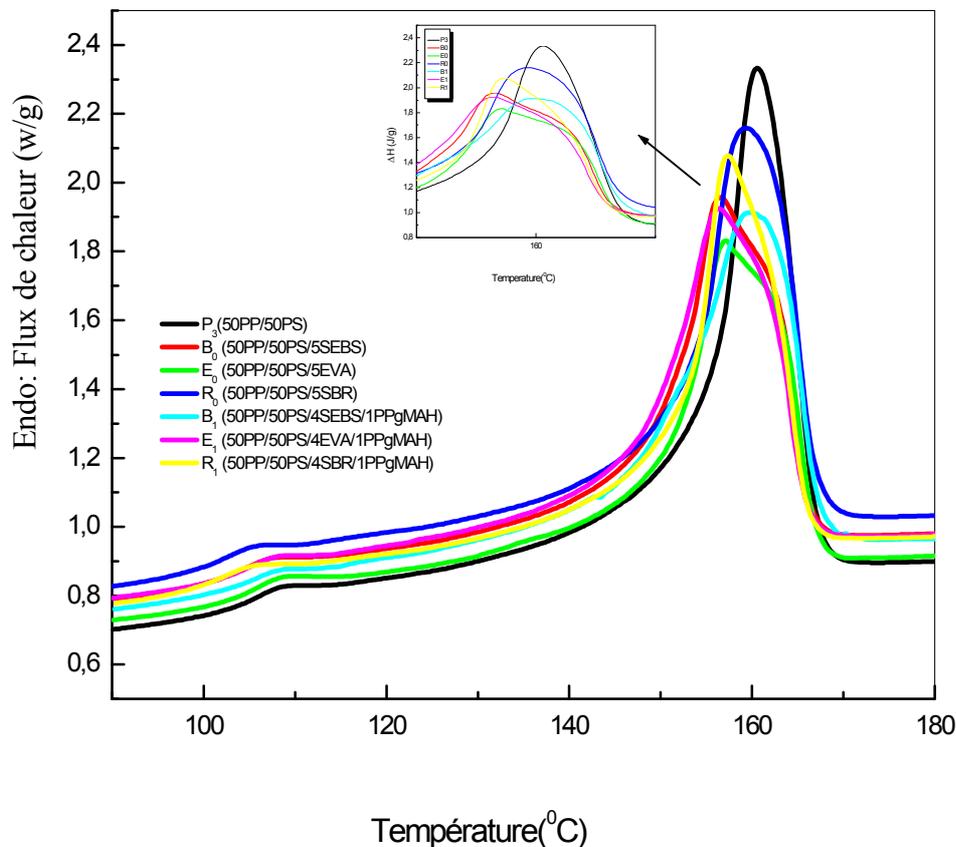


Figure IV. 3: Thermogrammes (DSC) (3^{ème} cycle: entre 90°C et 180°C) des mélanges (50PP/50PS)/Compatibilisant

La présence de deux pics de fusion ou d'un pic à deux sommets observée lors du refroidissement, suggère l'existence de deux températures de fusion. Ainsi, lors de la cristallisation, deux familles de lamelles d'épaisseur différente se forment pour le mélange B₀ (50PP/50PS/5SEBS) voir la **figure IV.4**. Les molécules de PP peuvent, suivant la vitesse du refroidissement précéder l'étape de fusion, se réorganiser.

Le premier pic (à haute température) serait alors issu de la fusion des cristaux 'parfaits' formés à température de cristallisation constante. Le deuxième (à basse température) traduirait la fusion des cristaux moins 'parfaits' formés de façon désorganisée au cours de l'expérience.

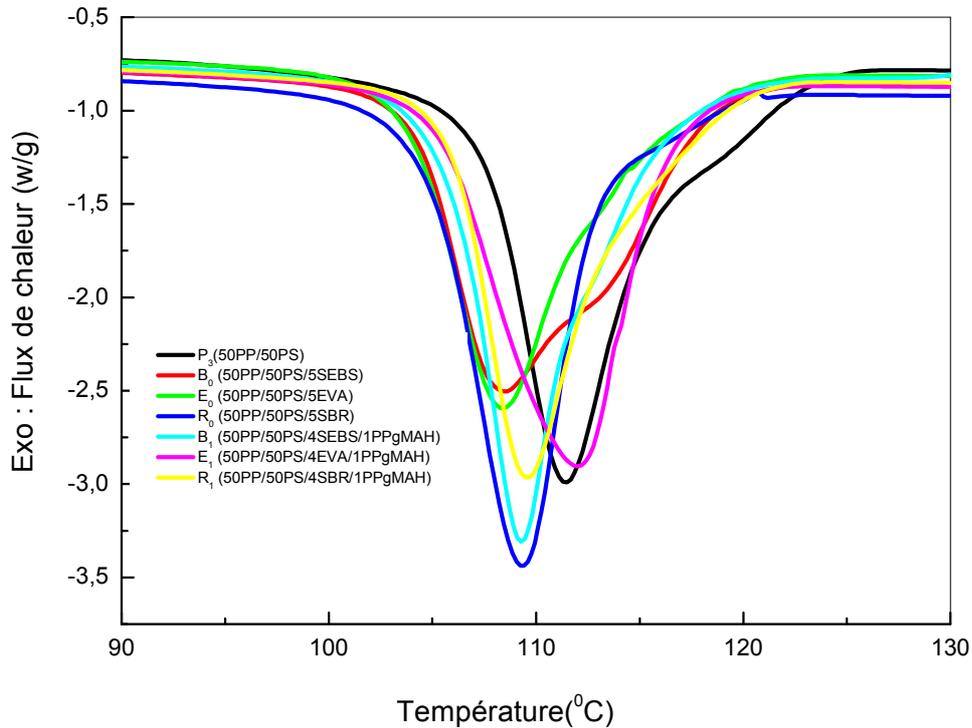


Figure IV. 4: Thermogrammes (DSC) (2^{ème} cycle: recristallisation 130°C et 90°C) des mélanges (50PP/50PS)/compatibilisant

La **figure IV.5** montre les variations du taux de cristallinité des mélanges P3(50PP/50PS)/compatibilisant, lors de la première et de la deuxième fusion du test (DSC), on fait varier la nature du compatibilisant, on modifie le taux de cristallinité des mélanges ce qui fait varier leur mobilité moléculaire. La substitution de 1pcr (SEBS) par 1pcr (PP-g-MAH) augmente le taux de cristallinité du mélange B₀ (50PP/50PS/5SEBS) de 40,36% à 46,74% pour B₁ (50PP/50PS/4SEBS/1PPgMAH) alors qu'une réduction spectaculaire du taux de cristallinité des mélanges E₀ (50PP/50PS/5EVA) et R₀ (50PP/50PS/5SBR) avec l'addition de 1 pcr (PP-g-MAH) est observée, les copolymères (SEBS, EVA et SBR) ne réagissent pas de la même manière en présence de (PP-g -MAH).Le compatibilisant non seulement, il réduit la tension interfaciale et augmente l'adhérence interfaciale entre les polymères immiscibles, mais il a un grand effet sur le taux de cristallinité des mélanges, on modifie le compatibilisant, on affecte le taux de cristallinité des mélanges. Cependant, plusieurs auteurs ont montré que l'agent de compatibilité réduit seulement la granulométrie de la phase dispersée, mais n'a aucun effet sur la morphologie cristalline.

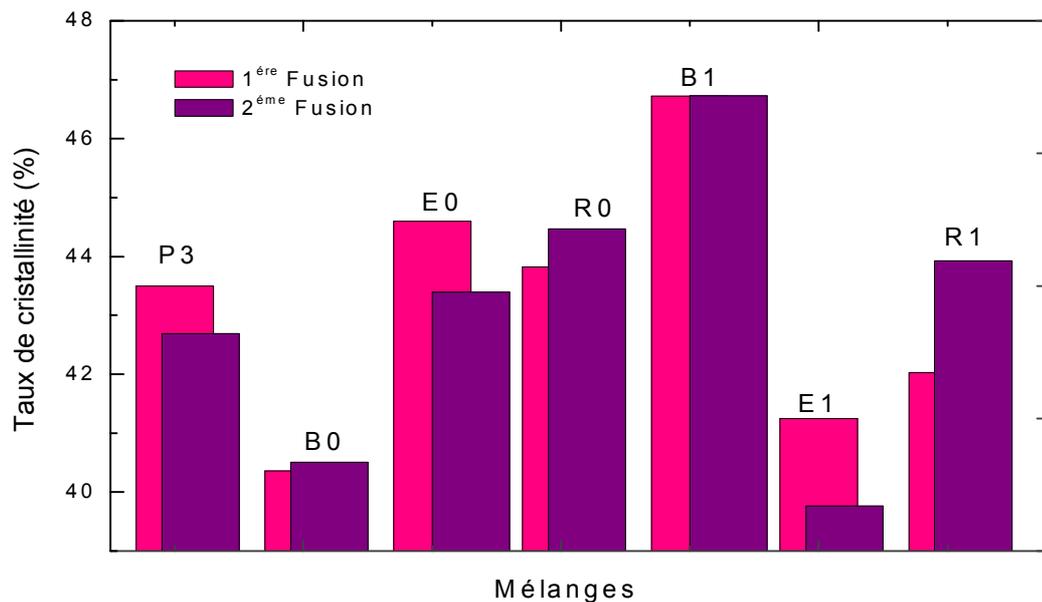


Figure IV. 5: Variations de taux de cristallinité des mélanges 50PP/50PS/compatibilisant

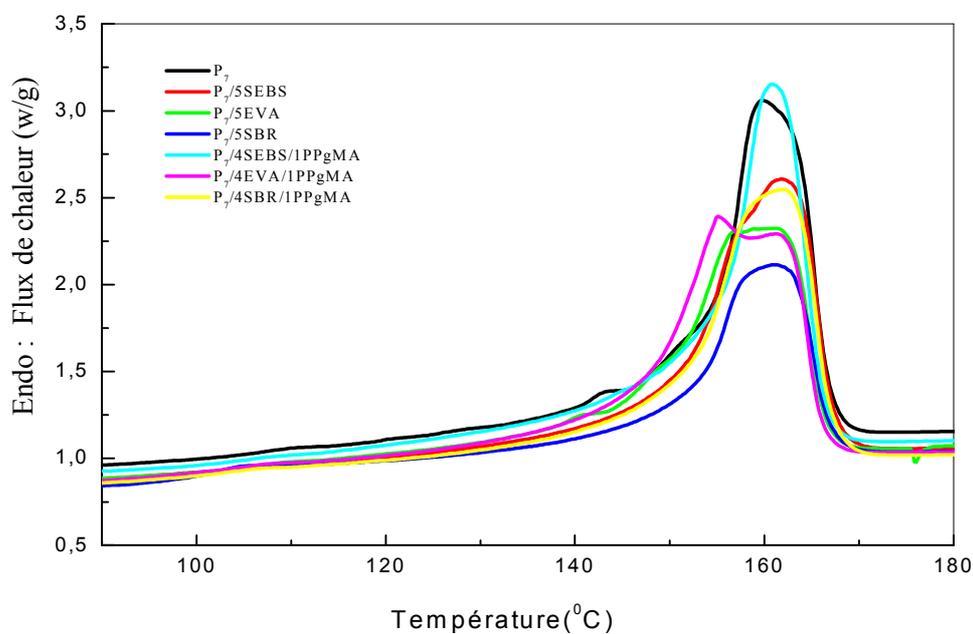


Figure IV. 6: Thermogrammes (DSC) (1^{er} cycle: fusion entre 90°C et 180°C) des mélanges P₇ (80PP/20PS)/Compatibilisant

Lors de la première et de la deuxième fusion du test de DSC (**Figure IV.6** et **Figure IV.7**), et lors du refroidissement (**Figure IV.8**) on remarque aussi des variations du taux de cristallinité des mélanges P₇(80PP/20PS)/ compatibilisant. En modifiant le compatibilisant, on affecte le taux de cristallinité des mélanges, ce qui fait varier leur mobilité moléculaire et cela peut être dû à l'augmentation de l'ordre dans le mélange.

La **figure IV. 9** montre que les mélanges compatibilisés avec le PP-g-MAH ont un taux de cristallinité plus élevé, la substitution de 1pcr de SEBS par 1pcr de PP-g-MAH fait croître le taux de cristallinité du mélange B₂(80PP/20PS/5SEBS) de 50,94% à 54,78% pour le mélange B₃(80PP/20PS/4SEBS/1PPgMAH),de même pour les mélanges E₂(80PP/20PS/5EVA) et R₂(80PP/20PS/5SBR) ou leurs taux de cristallinité augmentent de 47,34 % et 49,85% aux 47,98% et 52,92% respectivement. Une réduction spectaculaire du taux de cristallinité des mélanges : E₂(80PP/20PS/5EVA) ,R₂(80PP/20PS/5SBR) et E₃(80PP/20PS/4SBR/1PPgMAH) comparée au mélange incompatible P₇(80PP/20PS) est observée.

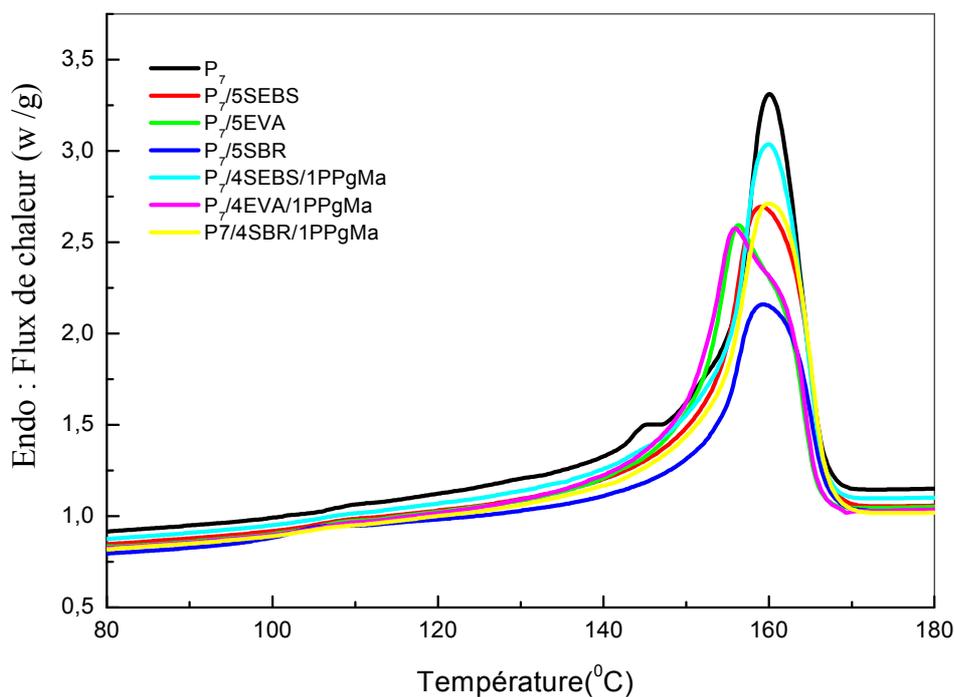


Figure IV. 7: Thermogrammes (DSC) (3^{ème} cycle: fusion entre 90°C et 180°C) des mélanges P₇ (80PP/20PS) /Compatibilisant

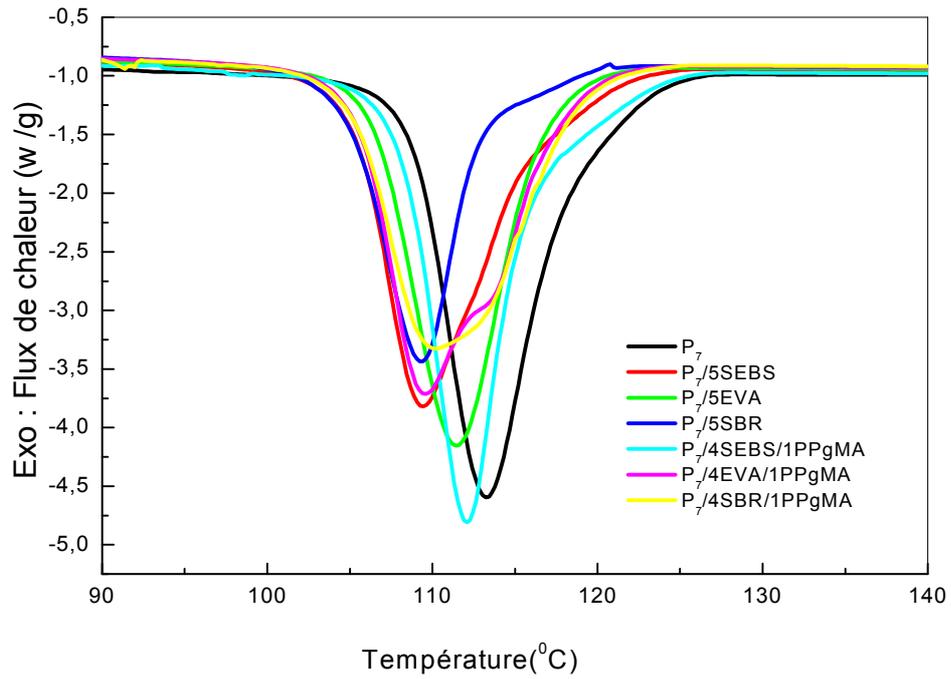


Figure IV.8: Thermogrammes (DSC) (recristallisation entre 130°C et 90°C) des mélanges P₇ (80PP/20PS) /Compatibilisant

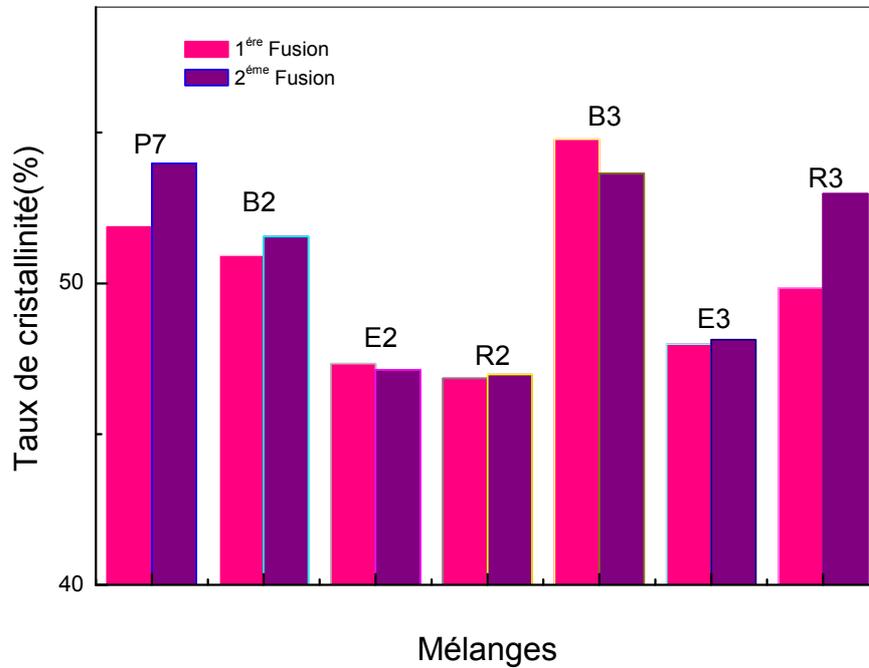


Figure IV. 9: Variations de taux de cristallinité des mélanges P₇ /compatibilisant

IV .2.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La perte de masse d'un polymère en fonction du temps ou de la température est couramment déterminée par la technique de (TGA), qui peut refléter les comportements de stabilité thermique et de dégradation thermique des polymères. La perte de masse d'un polymère due à la dégradation thermique est un processus irréversible. Cette dégradation thermique est largement liée à l'oxydation par laquelle les liaisons moléculaires d'un polymère sont attaquées par des molécules d'oxygène.

Le comportement thermique concerne les propriétés des matériaux à travers une large gamme de température, de la fusion jusqu'à sa dégradation thermique. La perte de masse des différents échantillons est suivie en fonction de l'élévation de température, sous atmosphère inerte. Les résultats par cette étude sur nos échantillons sont donnés sur les **figures IV. 10-13.**

Tableau IV.2: Propriétés thermiques des mélanges PP/PS/ compatibilisant (ATG)

Mélanges	T _d (°C)	Résidu (%)	T _{95Rési} (°C)	T _{50Rési} (°C)	T _{5Rési} (°C)
P ₃	415.00	49.01	370.24	414.44	464.06
B ₀	423.76	53.35	370.04	425.77	459.51
E ₀	417.94	55.77	369.90	420.71	465.33
R ₀	421.95	57.68	384.20	425.56	464.49
B ₁	414.96	55.79	378.13	417.89	460.59
E ₁	419.40	56.59	376.72	422.57	460.83
R ₁	423.31	57.00	377.46	426.91	466.93
P ₇	412.28	70.92	374.80	429.25	474.55
B ₂	416.06	47.62	372.89	414.88	459.22
E ₂	445.41	32.43	394.52	435.23	464.04
R ₂	451.38	26.87	389.98	436.36	467.51
B ₃	435.33	56.16	394.38	438.14	468.31
E ₃	428.19	57.28	382.18	432.70	467.64
R ₃	423.25	66.22	384.49	433.96	468.12

La **figure IV.10** montre que les thermogrammes des mélanges PP/PS présentent un palier de stabilité plus intéressant qui dépend du taux de PP dans le mélange non comptabilisé. Comme il est représenté également sur la **figure IV. 11**, la décomposition complète de ces mélanges s’effectue presque à 480°C.

Les mélanges : E₁ (50PP/50PS/4EVA/1PPgMAH), R₁(50PP/50PS/4SBR/1PPgMAH), B₁(50PP/50PS/4SEBS/1PPgMAH) ou du (5 SBR) pour R₀ présentent des températures de dégradation initiale (T_d) plus élevées, ce qui indique que ces mélanges sont relativement plus stables que les mélanges compatibilisés avec le (5 SEBS) ou (5 EVA).

La masse du résidu du mélange R₀ (50PP/50PS/5SBR) est supérieure à celle des mélanges B₀ (50PP/50PS/5SEBS) ou E₀ (50PP/50PS/5EVA) voir **Tableau IV.2**. De notre point de vue, l'interphase renforcée entre PS et PP pour le mélange R₀ sert de couche protectrice qui est probablement responsable de l'amélioration de l'adhérence interfaciale et de la dispersion morphologique.

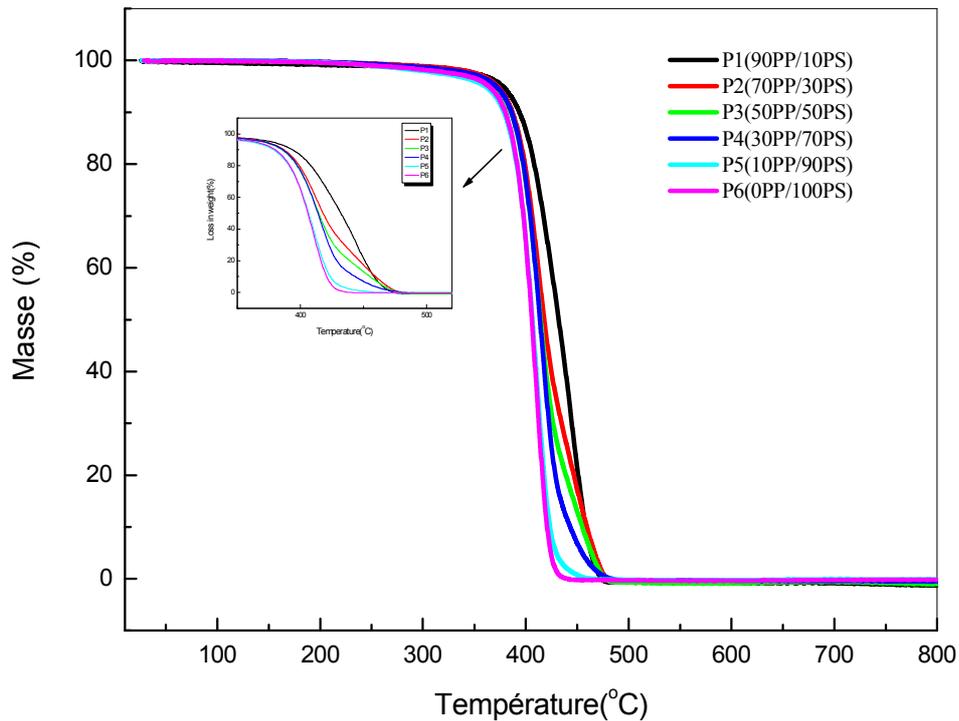


Figure IV. 10: Thermogrammes (ATG) des mélanges PP/PS sans compatibilisant

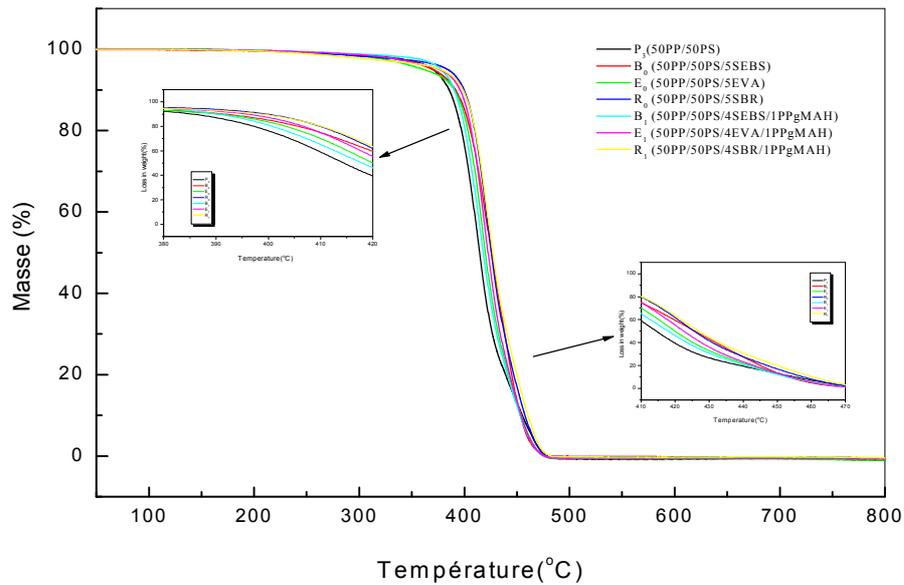


Figure IV. 11: Thermogrammes (ATG) des mélanges P3 (50PP/50PS)/compatibilisant

Asaletha et al [5] ont réalisé les méthodes d'analyse thermogravimétrique (TGA) et d'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) pour étudier le comportement thermique des mélanges de caoutchouc naturel (NR) / polystyrène (PS). Ils ont constaté que le compatibilisant améliorait les propriétés thermiques des mélanges, la perte en masse des mélanges à diverses températures diminuait par l'ajout du compatibilisant. En outre, la température de dégradation initiale a été augmentée lors de l'addition du compatibilisant. Cela est en corrélation avec nos résultats voir les **figures IV.10**, **figure IV.11**, **figure IV. 12** et **Tableau IV.2**.

Jana et Nando [6] ont étudié la stabilité thermique des mélanges de polyéthylène basse densité (PEBD) / poly (diméthylsiloxane) (PDMS) par thermogravimétrie non isotherme. Le thermogramme et le dérivatogramme des mélanges ont montré que la dégradation thermique se déroulait en deux étapes, alors que celles des polymères de base présentaient un seul stade de dégradation. La température de dégradation initiale est décalée vers des températures plus élevées pour les mélanges compatibilisés, ce qui indique que les mélanges compatibilisés sont relativement plus stables par rapport aux mélanges non compatibilisés. **Zhenghong et al [7]** ont montré que la réaction de greffage in situ améliorait la stabilité thermique des mélanges (PS / POE).

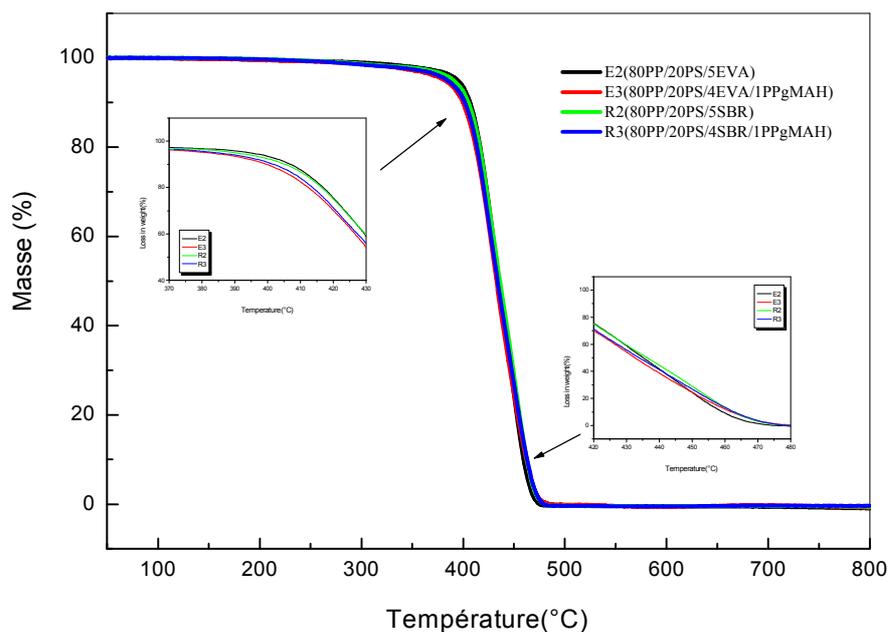


Figure IV. 12: Thermogrammes (ATG) des mélanges E₂, E₃, R₂ et R₃

IV .2.2.Comportement mécanique des mélanges PP/PS

D'une façon générale, les propriétés mécaniques (module de Young, allongement à la rupture) des mélanges dépendent non seulement de celles des phases en présence et de leurs fractions volumiques, mais aussi d'autres facteurs importants comme l'interaction entre les constituants (compatibilisation et tension interfaciale) et la morphologie des phases en présence (dispersion et distribution de taille des particules dispersées). L'interface serait donc le siège d'interactions importantes entre les deux phases du fait de la présence du compatibilisant.

Hlavata et al [8]] ont étudié l'effet du copolymère styrène-butadiène sur la compatibilisation des mélanges polystyrène/polypropylène et polyéthylène/ polystyrène choc. Ils ont montré que les propriétés mécaniques des mélanges PS / PP dépendent de la composition du mélange (rapport PS / PP) et de la teneur en SEBS. La résistance au choc et l'allongement à la rupture des mélanges PS / PP non compatibilisés augmentent avec la teneur en PP au détriment de la résistance à la traction et du module de flexion.

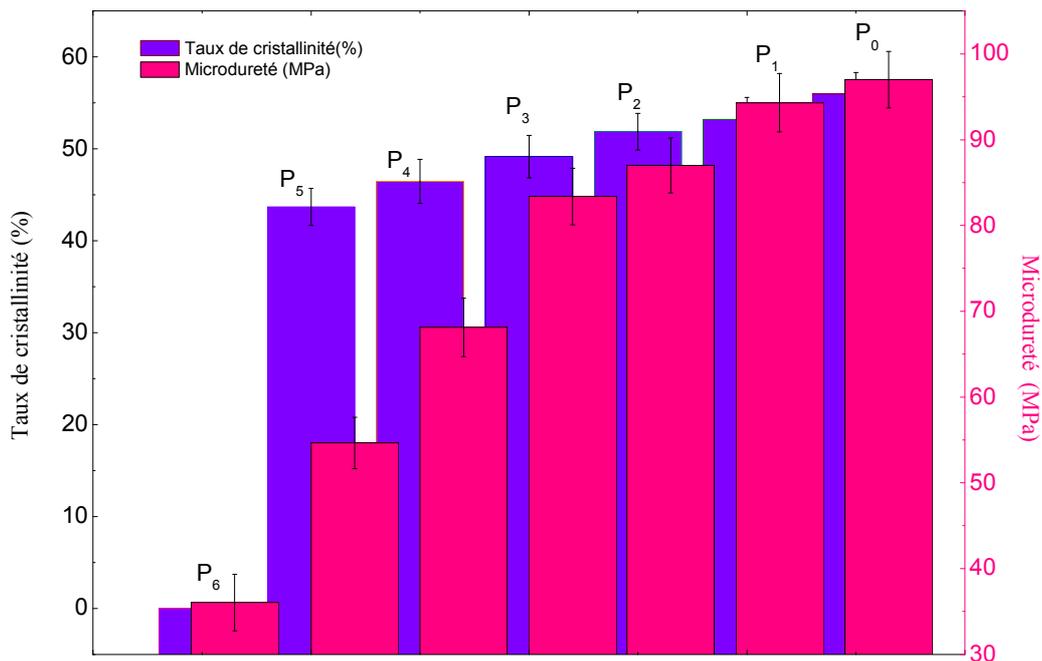


Figure IV. 13: Variations de taux de Cristallinité et de la microdureté des mélanges PP/PS sans compatibilisant

Le PET et le PEHD sont des polymères semi-cristallins. Lors de la mise en œuvre de leurs mélanges, la cristallinité du PEHD ne change pas significativement, alors que celle du PET est modifiée notablement par les variations de la vitesse de refroidissement. Pour des mélanges PET/ PEHD (80/20), **Ma et al [9]** ont montré que les propriétés mécaniques varient en fonction de la vitesse de refroidissement. Le module élastique et le module de flexion diminuent sensiblement lorsque le matériau est refroidi rapidement. Le comportement en traction des mélanges PET/ PEHD est globalement mauvais. Pour obtenir des propriétés intéressantes, il faut nécessairement travailler avec des mélanges contenant une quantité très majoritaire d'un des composants (>75%).

Comme il est observé sur la **figure IV. 13**, les variations du taux de cristallinité et de la microdureté (H) des mélanges PP/PS sans compatibilisant croissent graduellement avec l'augmentation de la fraction massique de PP, la **figure IV.14** montre que le taux de cristallinité et la microdureté des mélanges P3 (50PP/50PS)/ compatibilisant varient de la même manière.

Dans la **figure IV.15**, où la résistance au choc des mélanges (avec ou sans entaille) a été étudiée avec les différentes formulations, l'évolution de la résistance au choc Izod est

similaire dans les deux cas, le maximum a été atteint pour le mélange B₀ (50PP/50PS/5SEBS) donc une plus grande ductilité peut être obtenue avec le (SEBS), ce dernier augmente la résistance au choc Izod mais diminue le taux de cristallinité et la microdureté de B₀.

En comparaison avec les mélanges sans compatibilisant, on peut voir que la résistance au choc des mélanges augmente avec l'ajout de (SEBS, SBR, EVA ou mélange de compatibilisants). **Gao et al [10]** ont rapporté que la compatibilité in situ des mélanges linéaires de polyéthylène basse densité (PEBD) / polystyrène (PS) basés sur les réactions d'alkylation de Friedel-Crafts, les propriétés mécaniques et la morphologie de (PEBD / PS) Ont été considérablement améliorées.

Halimatudahlian et al [11] ont indiqué que les mélanges à 7,5% de SEBS produisaient une amélioration de la tenacité des mélanges PS/ PP pour toutes les compositions, l'addition de 7,5% de Surlyn augmentait la résistance à la traction et le module de Young du mélange. Dans le cas de l'addition de 7,5% d'EVA dans le mélange PS / PP, les résultats indiquent qu'une légère amélioration de l'allongement à la rupture a été obtenue dans toutes les compositions.

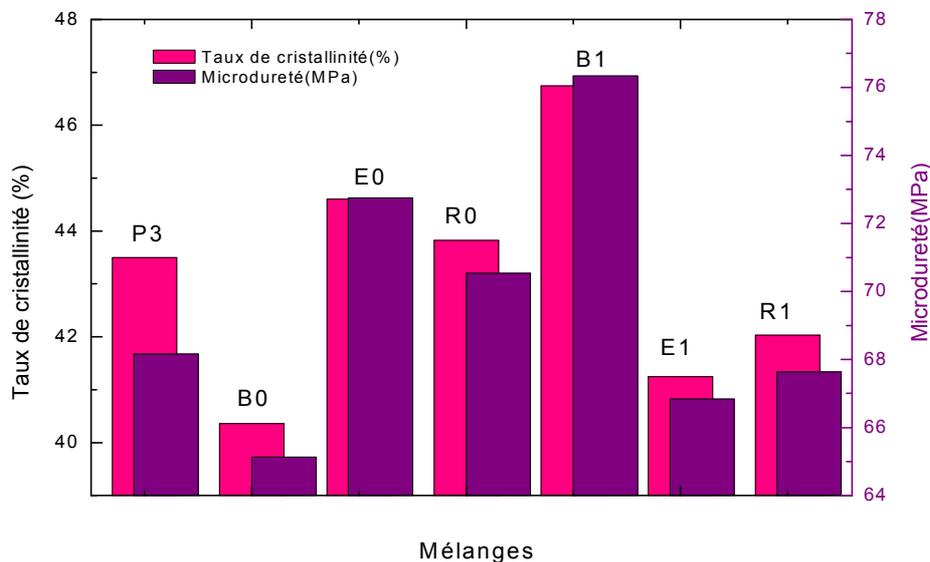


Figure IV. 14: Variations de taux de Cristallinité et de la microdureté des mélanges P₃ (50PP/50PS)/ compatibilisant

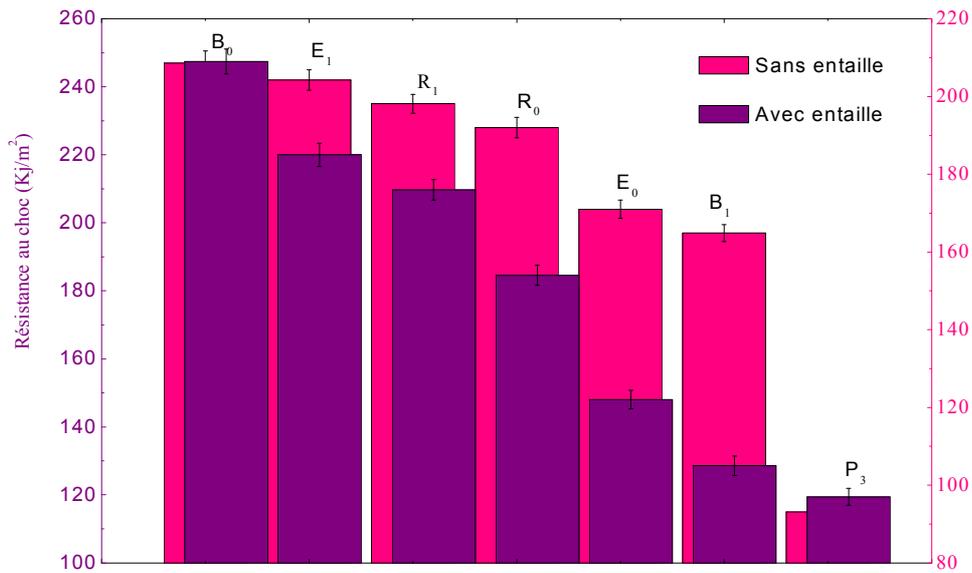


Figure IV. 15: Variations de la résistance au choc Izod des mélanges P₃ (50PP/50PS)/ compatibilisant

Les propriétés mécaniques des mélanges incompatibles sont le plus souvent médiocres, ce qui s'explique essentiellement par les faibles forces d'adhésion interfaciales entre les différentes phases. L'ajout d'un copolymère peut permettre de créer de nombreuses liaisons entre les différentes phases, et donc de stabiliser les nodules de la phase dispersée dans la phase 'matrice'. La tension interfaciale entre les deux phases diminue ce qui améliore les propriétés mécaniques des mélanges.

Colbeaux et al [12] ont élaboré des mélanges polypropylène/ polyéthylène par extrusion réactive, en ajoutant des chaînes de polypropylène et de polyéthylène greffées anhydride maléique dans chacune des phases. **Rosch et al [13]** ont élaboré des mélanges de polyamide PA et de polypropylène PP PA/PP et de polycarbonate PC/PA par compatibilisation réactive in-situ en ajoutant du SEBS greffé anhydride maléique SEBS-gMA comme compatibilisant. **Jaziri et al [14]** ont étudié le greffage à l'état fondu de l'anhydride maléique sur l'ABS lors de l'élaboration des mélanges PC/ ABS.

Le choix d'un copolymère comme compatibilisant est basé sur la miscibilité de ses segments, avec au moins un des composants du mélange. Les copolymères sont considérés comme agents interfaciaux vrais, puisqu'ils tendent à se concentrer et à agir l'interface comme émulsifiants. La nature chimique, l'architecture et la composition du copolymère ont une grande influence sur son efficacité.

Friedrich et al [15] montrent que pour de faibles taux de cristallinité, associés à des masses molaires élevées, l'allongement à la rupture est important mais le seuil plastique faible. A l'opposé, un haut degré de cristallinité conduit à de hauts modules et à des valeurs de la contrainte au seuil d'endommagement importantes.

Traugott et al [16] ont étudié des pièces injectées obtenues à partir de mélanges PET/PEHD. Ils ont montré que le module d'élasticité des mélanges diminuait régulièrement en fonction de la proportion de PEHD. Ceci s'explique par les propriétés d'élasticité du PEHD inférieures à celles du PET. De même, une chute de la contrainte au seuil d'écoulement a été observée, la courbe passant par une valeur minimale pour un mélange voisin de 80 % en PEHD. Lors des essais d'allongement à la rupture réalisés à une vitesse de 2.54 cm/min (1 pouce/min), la rupture est atteinte pour des mélanges dont la composition varie de 10 à 80% en PEHD. En dehors de ce domaine de composition, les pièces injectées possèdent un allongement à la rupture important et ne cassent pas dans les conditions expérimentales. Ils confirment le fait que l'ajout de PEHD dans du PET amène un risque de rupture plus important. Une nouvelle fois, le mélange présente un minimum, pour une composition de 60 % de PEHD.

Dans le cas de films extrudés, **Sambaru et al [17]** observent que des films contenant de 20 à 40 % de PET présentent une sévère délamination après étirage. Au-dessus de 40%, ce phénomène s'atténue dans un premier temps puis redevient fort pour des proportions de PET supérieures à 85 %.

Afin de déterminer si les procédés et les conditions de mise en forme influençaient les propriétés mécaniques de ces films, **Traugott et al [16]** ont étudié le comportement mécanique de deux types d'échantillons des bandes découpées parallèlement à la direction d'extrusion (longitudinale) et des bandes découpées transversalement.

Le module d'élasticité et la contrainte au seuil de plasticité des films extrudés, qui décroissent avec la teneur en PEHD, ont des valeurs légèrement plus faibles que celles des pièces injectées pour les mêmes mélanges. Ce comportement s'explique sans doute par un degré d'orientation des molécules dans les films plus bas que celui des pièces injectées.

Plus précisément, la contrainte au seuil de plasticité observée pour des bandes 'parallèles' est plus forte que celle observée pour des bandes 'transversales'. De même, la ductilité des bandes 'parallèles' est plus importante. L'orientation des chaînes dans le sens de l'écoulement justifie ces différences de comportement. Ces auteurs notent d'ailleurs que le domaine de fragilité est plus important pour les bandes découpées dans le sens transversal [16].

IV.2.3. Morphologie des mélanges PP/PS étudiés

Les micrographes des mélanges montrant les caractéristiques morphologiques des mélanges sont présentées sur la **figure IV.16** et **figure IV.17**.

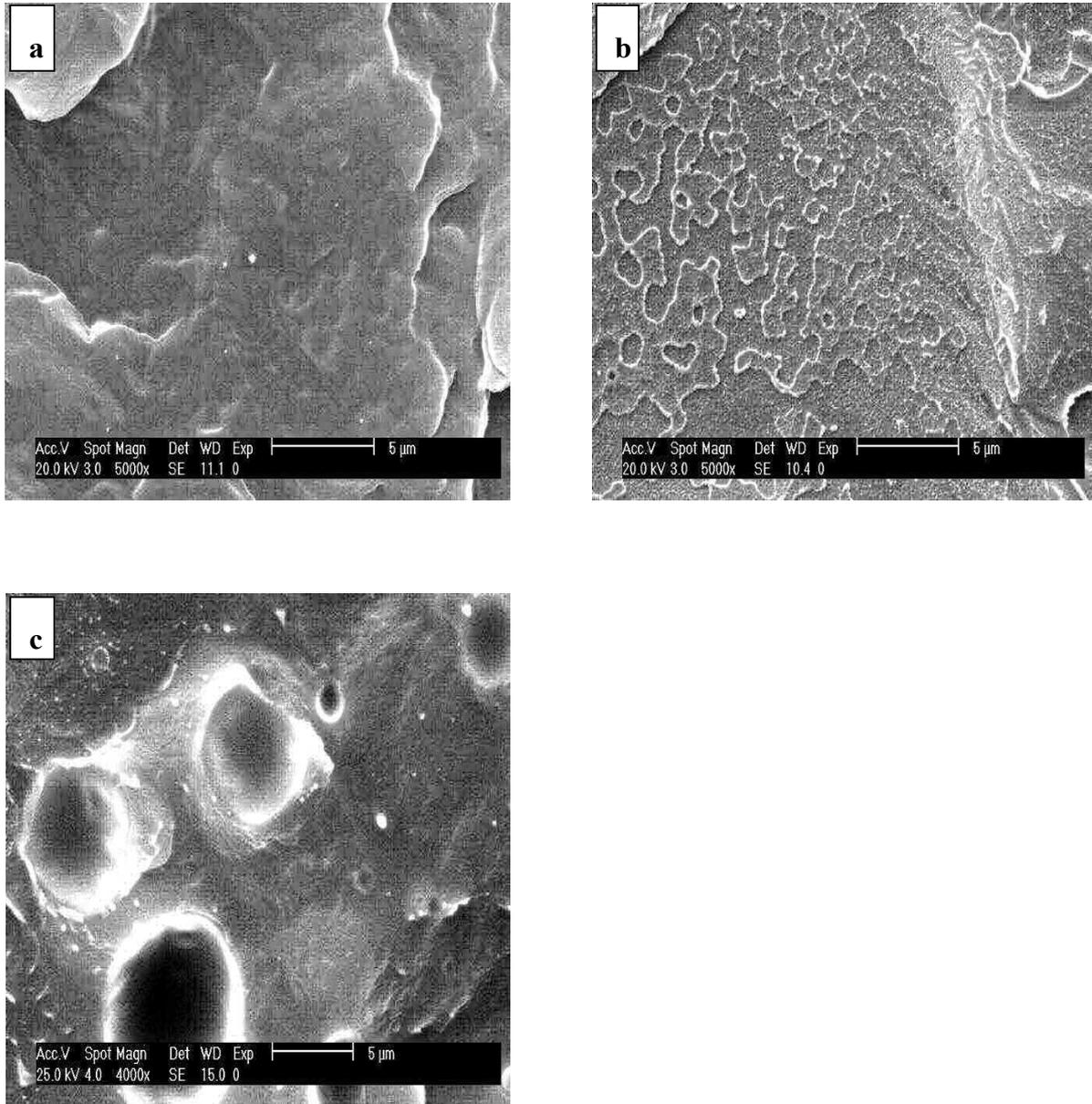


Figure IV.16: Micrographes(MEB) des mélanges PP/PS: (a) PP, (b) PS, (c) P₃ (50PP/50PS)

Les **figures IV.16 (a et b)** montrent respectivement la micrographie (MEB) de polypropylène (PP) et de polystyrène (PS). Comme le montre la **figure IV.16 c**, le mélange P₃ (50PP/50PS) présente une mauvaise dispersion due aux faibles interactions entre le (PP) et le (PS).

Cependant, avec l'ajout des compatibilisants **figure IV.17 (d, e et f)** pour $B_0(50PP/50PS/5SEBS)$, $E_0(50PP/50PS/5EVA)$ et $R_0(50PP/50PS/5SBR)$ respectivement, les caractéristiques morphologiques des mélanges sont fortement améliorées, l'adhérence interfaciale de phase est également significativement augmentée.

Pour les mélanges avec 1pcr de (PP-g-MAH) comme deuxième compatibilisant dans la **figure IV.17 (g, h et i)** pour $B_1 (50PP/50PS/4SEBS/1PPgMAH)$, $E_1(50PP/50PS/4EVA/1PPgMAH)$ et $R_1(50PP/50PS/4SBR/1PPgMAH)$ respectivement, la morphologie présente une très fine dispersion et une forte adhérence interfaciale entre les polymères.

Les micrographes pour les mélanges (P_3 / compatibilisant) suggèrent une structure co-continue, illustrant une configuration dans laquelle les deux phases s'entourent. L'effet de la compatibilité du (4SBR / 1PP-g-MAH) dans le mélange R_1 est encore plus prononcé que dans le mélange R_0 voir **Figure IV.17(f)**.

La **figure IV.18** illustre les diffractogrammes (RX) des mélanges PP/PS/sans compatibilisant, des augmentations observées de taux de cristallinité des mélanges étudiés en augmentant le taux de polypropylène.

Plochoki et al [18] ont proposé un mécanisme initial de dispersion correspondant à l'abrasion des granulés solides ou partiellement fondus sur les parois de l'appareillage de transformation. Car, lors de la préparation d'un mélange de polymères immiscibles en malaxeur, il a été constaté que le maximum de réduction de tailles avait lieu au cours des toutes premières minutes de mise en œuvre.

Macosko et al [19] ont expliqué la dispersion d'une phase dans l'autre par la formation de films et de rubans se rompant rapidement sous l'effet de la tension interfaciale et du cisaillement, pour donner une taille de particules de l'ordre du micromètre. Après une dizaine de minutes, la morphologie à l'équilibre, correspondant aux conditions de mise en œuvre, semble atteinte.

D'autres études ont été réalisées en extrudeuse, elles ont montré que le maximum de réduction de taille avait lieu dans la zone de fusion des granulés. D'autres ont étudié l'évolution de la morphologie tout au long du profil et ont montré que la morphologie finale dépend des conditions de cisaillement subies par le matériau juste avant sa sortie de l'extrudeuse.

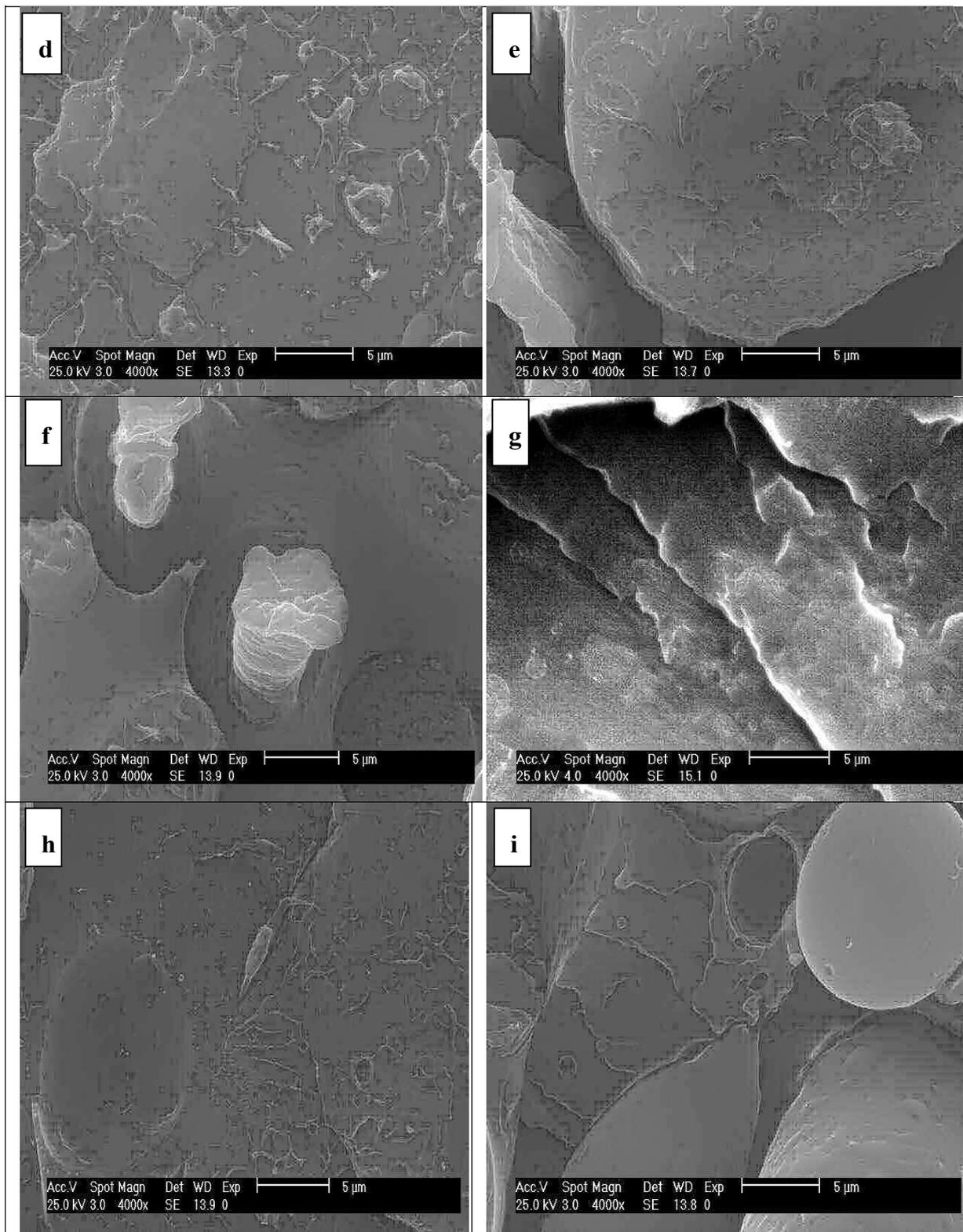


Figure IV.17:Micrographes(MEB) des mélanges:(d) B₀ ,(e) E₀, (f) R₀, (g) B₁,(h) E₁, (i) R₁

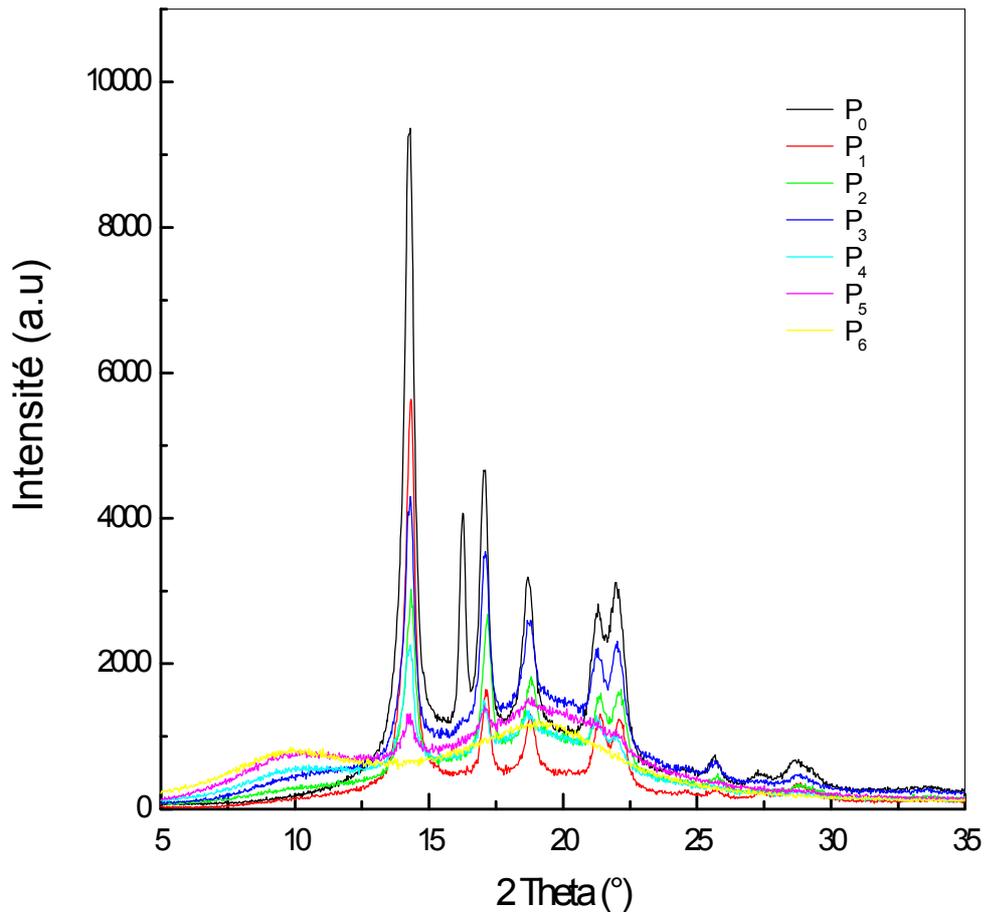


Figure IV.18: Diffractogrammes (RX) des mélanges PP/PS/sans compatibilisant

Le contrôle de la morphologie des mélanges durant la transformation est très important car les dimensions ainsi que la distribution de la phase dispersée dépendent du mode de préparation de mélange et de transformation [20-22].

Théoriquement, si seuls les mécanismes de rupture sont considérés, le diamètre des particules de la phase dispersée doit diminuer lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Expérimentalement, il a été plusieurs fois observé que le diamètre des particules de phase dispersée passe par un minimum quand la vitesse de cisaillement augmente.

La plupart des travaux théoriques et pratiques sur les propriétés des mélanges polymériques ont porté principalement sur les systèmes ayant des composés amorphes. Pour des raisons fondamentales et pratiques, les mélanges contenant au moins un composé semi-cristallin ont reçu une très grande attention. Ces mélanges sont hétérogènes au-dessous des températures de fusion de leurs constituants. Il est important de connaître que lorsqu'un polymère cristallise à partir de l'état fondu dans lequel une quantité du polymère amorphe est présente la vitesse de croissance des sphérolites est

influencée, non seulement par la composition initiale du mélange, mais aussi par les changements locaux de la composition à l'état fondu [20-22].

Souza et al [23] ont utilisé le propylène diène monomère (EPDM), l'éthylène vinyle acétate (EVA) et le styrène éthylène butène styrène (SEBS), trois différentes compositions ont été préparées pour ce système PP/PEHD : 80/20, 90/10, 99/1 en poids. Les concentrations du compatibilisant varient entre 0 et 20 % en poids. Les mélanges ont été préparés dans une extrudeuse bi-vis en deux étapes, la première étape consiste à mélanger le compatibilisant avec la phase mineure (PEHD), puis l'ajout du mélange obtenu à la phase continue (PP).

L'effet des compatibilisants sur la morphologie des mélanges a été étudié par microscopie électronique à balayage en mesurant le rayon volumique moyen. Les micrographes donnés montrent clairement la différence entre la morphologie du mélange PP/PEHD (80/20) sans et avec l'ajout d'un compatibilisant. Il ressort que la diminution du diamètre de la phase dispersée est clairement observée avec l'ajout de l'EPDM et que la morphologie est moins grossière d'où l'efficacité de l'EPDM en tant qu'émulsifiant pour les mélanges PP/PEHD, comme ils ont trouvé aussi que le rayon volumique moyen de la phase continue diminue exponentiellement avec l'augmentation de la concentration du compatibilisant dans les mélanges.

IV .3. Comportement des composites (PP/PS/ charges végétales)

Les composites polyoléfinés / charges organiques possèdent une résistance et une rigidité élevées, de bonnes propriétés d'isolation et acoustique et une résistance élevée à la rupture. Cependant, le principal inconvénient de ces biocomposites semble être la compatibilité entre les charges naturelles hydrophiles et la matrice hydrophobe. Ceci nécessite l'utilisation d'agents de compatibilisation ou d'agents de couplage pour améliorer l'adhérence entre la charge et la matrice. L'incorporation de charges organiques (poudre de noyau de dattes (da), poudre de noyau des abricots (apr) et la farine de bois (wf)) devrait modifier les propriétés des mélanges PP/PS compatibilisés avec un copolymère le styrène-éthylène-butadiène-styrène (SEBS) et de l'anhydride maléique greffé par polypropylène (PP-g-MAH).

Les déchets de polymères représentent une source prometteuse de matières premières pour le développement de composites thermoplastiques avec des charges organiques, à cause de la présence d'une quantité importante de polyoléfinés, en particulier dans des emballages, qui peuvent être récupérés pour le recyclage. Ces matériaux composites

présentent plusieurs avantages, dont un faible coût, une faible densité, une faible énergie de fabrication, une renouvelabilité et un niveau élevé de biodégradabilité, par rapport aux matériaux thermoplastiques renforcés par des charges inorganiques. Les charges organiques ont attiré l'attention des scientifiques et des technologues pour l'application dans les biens de consommation, le logement à bas prix et d'autres structures civiles.

IV .3.1.Comportement thermique des composites (PP/PS/ charges végétales)

Comme on peut le voir sur le **Tableau IV.3** et les **figure IV.19** et **figure IV.20**, la température de fusion augmente avec l'augmentation du taux de charges végétales. Cela est en corrélation avec les résultats obtenus de microdureté et de module d'élasticité.

Croissances des valeurs du taux de cristallinité dérivées des thermogrammes (DSC) des composites (PP/PS/ charges végétales) sont présentées dans le **tableau IV.3**.

Comme il est observé sur le **tableau IV.3** et la **figure IV.21**, les composites Da1(B3/10da), Da2(B3/20da) présentent des T_f semblables à celle du mélange B₃ (80PP/20PS/4SEBS/1PPgMAH), alors que des augmentations des températures de fusion des autres composites sont bien observées.

Seuls les composites Apr1 (B3/10apr) et Apr2 (B3/20 apr), montrent une légère diminution de la température de cristallisation par rapport au mélange B₃ (80PP/20PS/4SEBS/1PPgMAH).

La **figure IV.22** illustre les thermogrammes obtenus à partir de la TGA de composites renforcés par des charges végétales avec deux taux différents (10 pcr et 20 pcr) de poudre de noyaux des dattes, poudre de noyaux d'abricot et de la farine de bois. Les thermogrammes des composites (Da1 et Apr1) sont presque similaires. On a constaté que la perte en masse de chaque composite augmente avec l'augmentation du taux de charge végétale.

Les thermogrammes (ATG) des composites renforcés par la poudre de noyaux d'abricot ou de la farine de bois (Apr,WF) ont montré que la dégradation thermique se produit en deux phases ,alors que pour les composites renforcés par la poudre de noyaux des dattes (Da), leurs thermogrammes ont montré que la dégradation thermique se produit en une seule phaser. La température initiale de dégradation s'est déplacée vers des températures plus élevées pour les composites contenant de la poudre des noyaux des dattes (da) ou de la poudre des noyaux d'abricot (apr), ce qui indique que ces composites sont relativement plus stables comparés aux composites (WF) voir **Figure IV.22**.

Tableau IV.3: Propriétés thermiques des composites (PP/PS/ charges végétales)(DSC)

Formulations	$T_{f.I} (^{\circ}C)$	$\chi_c (%)$	$T_c (^{\circ}C)$	$T_{f.II} (^{\circ}C)$
B ₃	161.18	45.56	112.03	160.00
Da1	161.74	47.88	113.70	160.16
Da2	161.96	48.20	113.55	160.27
Da3	162.43	48.73	113.45	160.35
WF1	162.37	46.33	113.43	159.01
WF2	162.55	46.98	112.37	159.18
WF3	162.94	47.11	112.30	159.28
Apr1	162.35	46.71	110.63	158.74
Apr2	162.59	47.55	111.32	159.55
Apr3	162.88	47.00	112.22	159.83

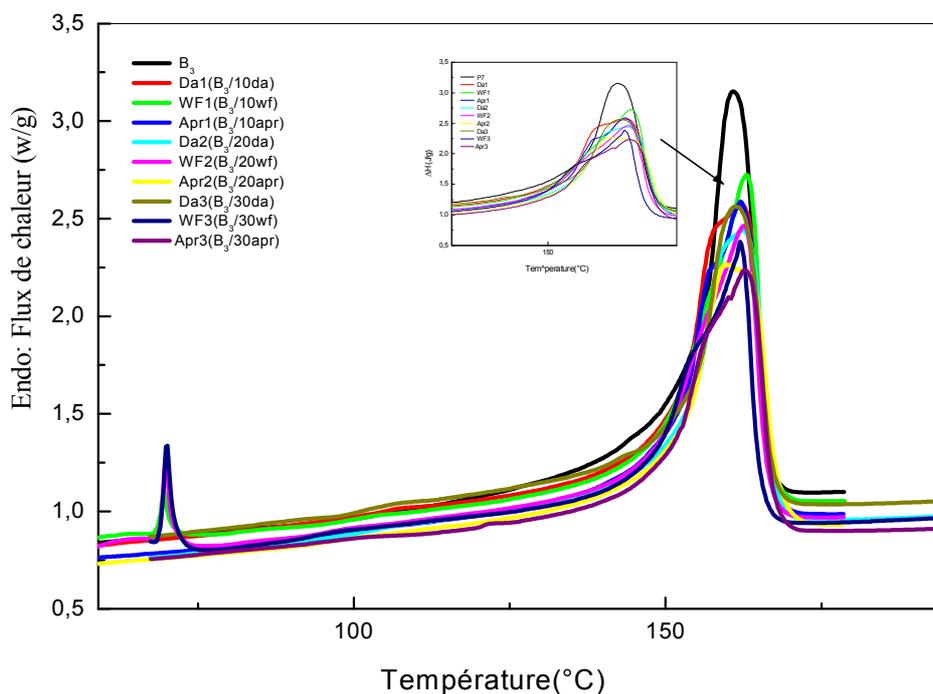


Figure IV.19: Thermogrammes (DSC) de la 1^{ère} fusion des composites (Da, Apr, WF)

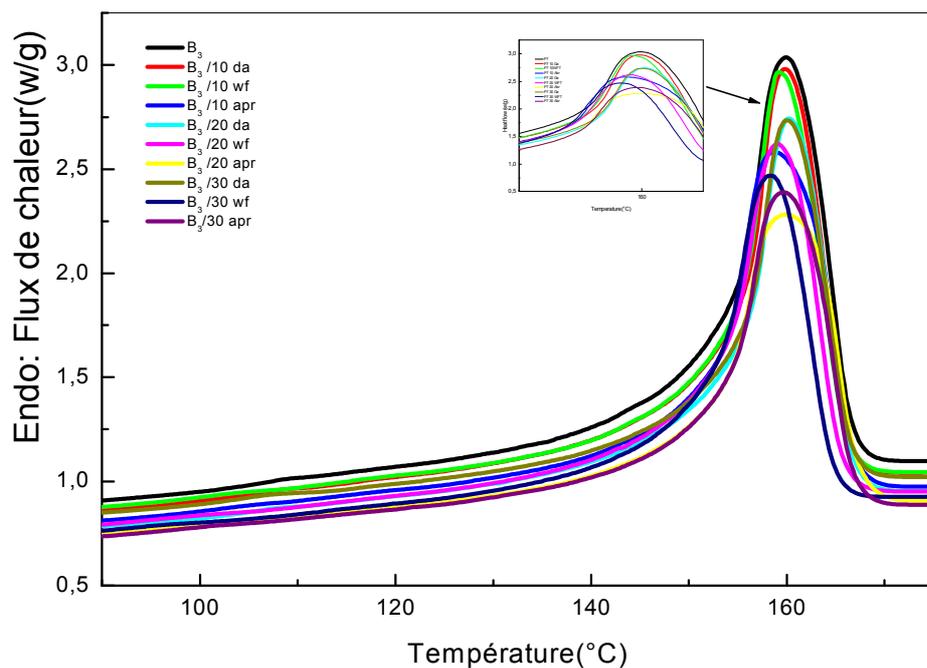


Figure IV.20: Thermogrammes (DSC) de la 2^{ème} fusion des composites (Da, Apr et WF)

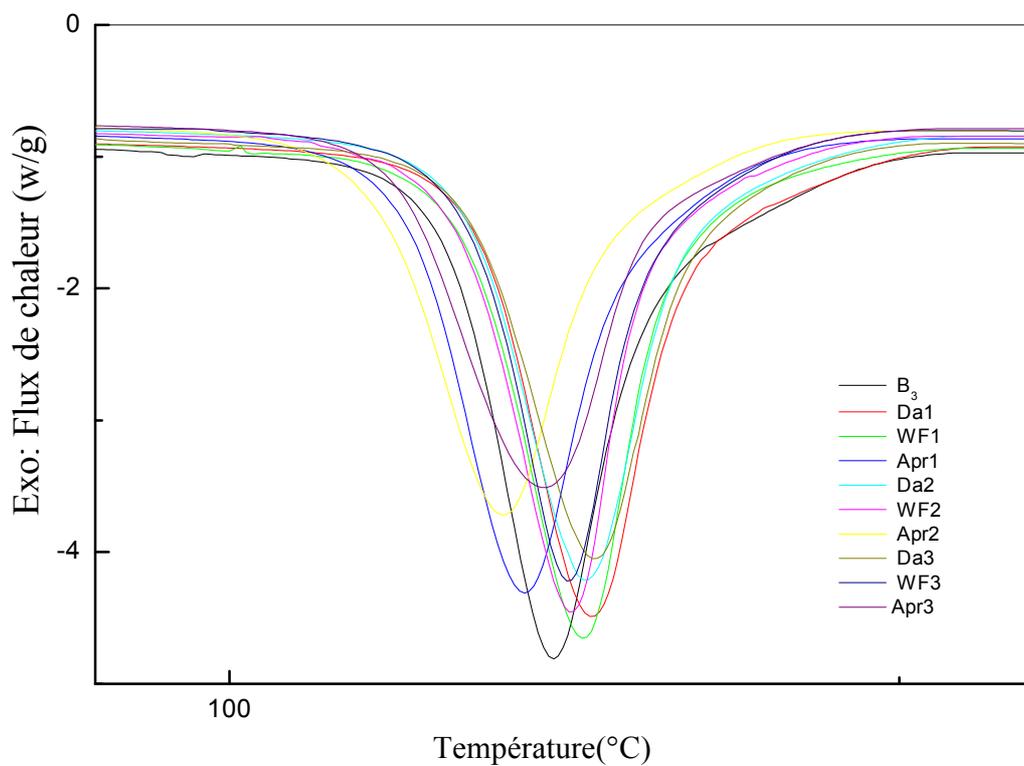


Figure IV.21: Thermogrammes (DSC): recristallisation des composites (Da, Apr et WF)

Habibi et al [24] en étudiant les composites PE/ PEBD-g-AM /différentes fibres lignocellulosiques (coton, bagasse et banane), ils ont montré qu'elles n'ont aucun effet sur la température de fusion et mais une amélioration du taux de cristallinité a été observée pour les composites à base de fibres de coton.

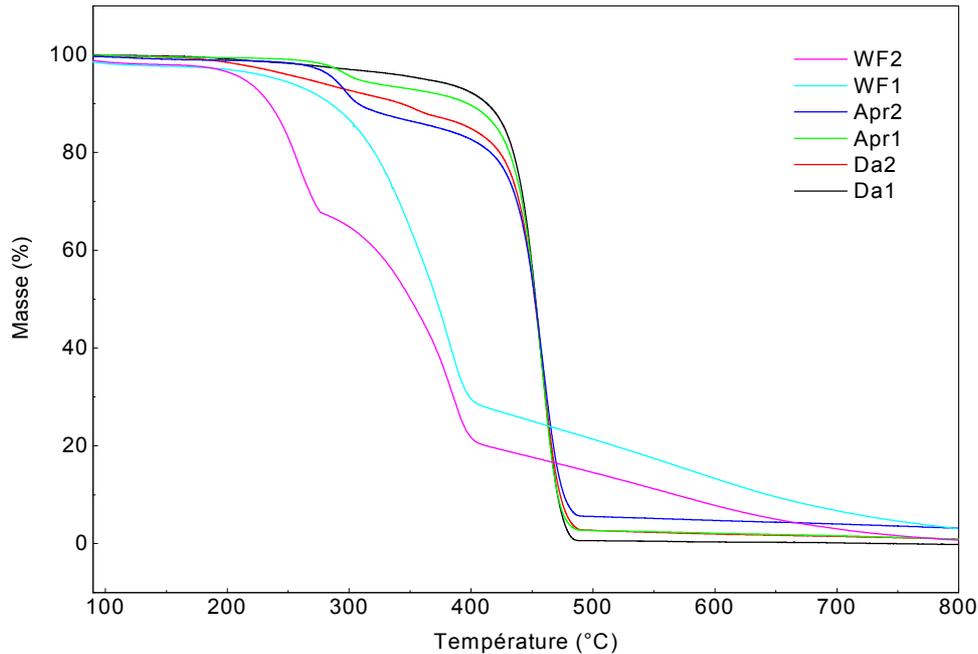


Figure IV.22: Thermogrammes (ATG) des composites Da1, Da2, Apr1, Apr2, WF1, WF2

IV .3.2.Comportement mécanique des composites (PP/PS/ charges végétales)

Les **figure IV.23** et **figure IV.24** représentent l'effet du taux de charges végétales : poudre de noyaux des dattes, poudre de noyaux d'abricot et de la farine de bois sur la microdureté et le module d'élasticité des composites. On constate que la microdureté des composites augmente avec l'augmentation du taux de ces charges végétales, comme on a constaté que la microdureté des (Da) est supérieure à celle des (Apr) et cette dernière est plus grande que la microdureté des (WF). Le module d'élasticité de tous les composites considérés dans la présente étude augmente avec l'augmentation de du taux des charges végétales, le module d'élasticité dans le composite (Da1) est presque égal à celui de (Apr1) mais supérieur à celui du composite (WF1). Cette amélioration peut être attribuée

à une liaison plus forte de la charge avec la matrice du mélange. Cela est en corrélation avec les résultats de **Panaitescu et al [25]** qui ont montré que le module d'élasticité en traction augmente avec le taux des fibres de sisal en étudiant PP/fibres de sisal.

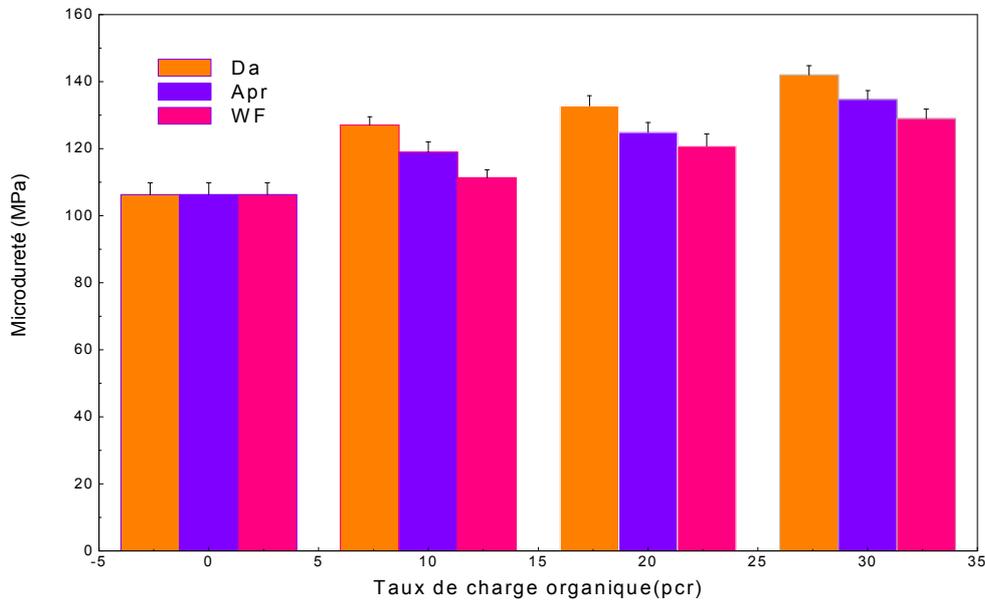


Figure IV.23: Microdureté des (Da, Apr et WF) en fonction de taux de charge végétale

Comme on peut le voir sur la **figure IV.25**, la matrice de mélange B₃ possède un allongement à rupture plus élevé. Tous les composites présentent un allongement à la rupture inférieur à celui du mélange B₃. L'incorporation poudre de noyaux des dattes, poudre de noyaux d'abricot et de la farine de bois a provoqué une diminution significative de l'allongement à la rupture des composites considérés.

La **figure IV.26** représente les variations de la résistance au choc des composites (Da, Apr et WF) en fonction du taux de charge végétale. La résistance au choc d'izod avec ou sans entailles suit une tendance similaire à celle de l'allongement à la rupture pour tous matériaux composites. Au fur et à mesure que le taux de charge végétale augmente dans les composites étudiés, la résistance au choc diminue.

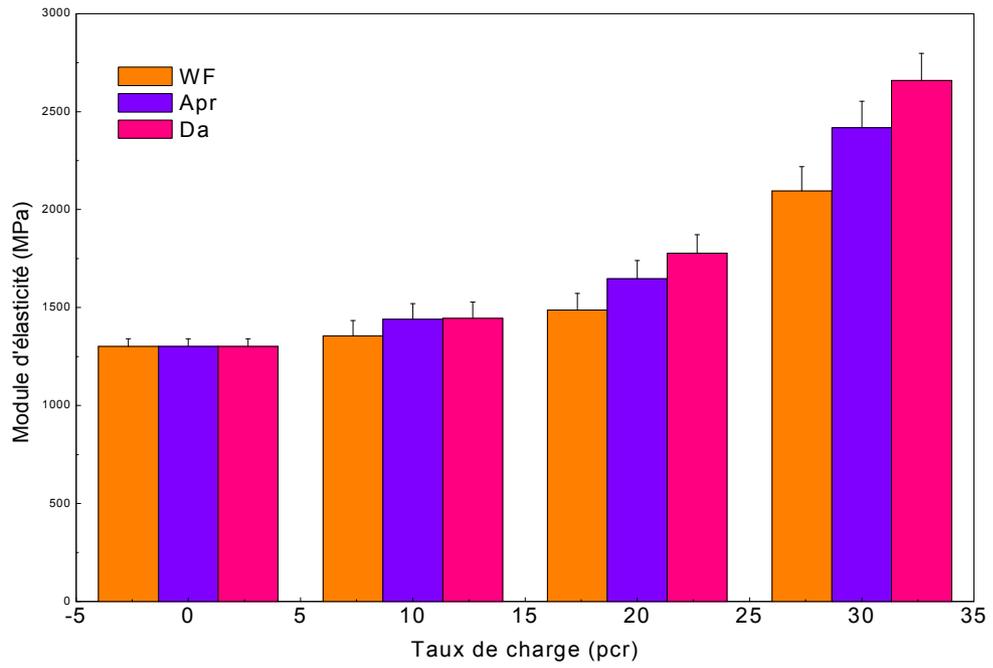


Figure IV. 24: Module d'élasticité des composites (Da, Apr et WF) en fonction du taux de charge végétale

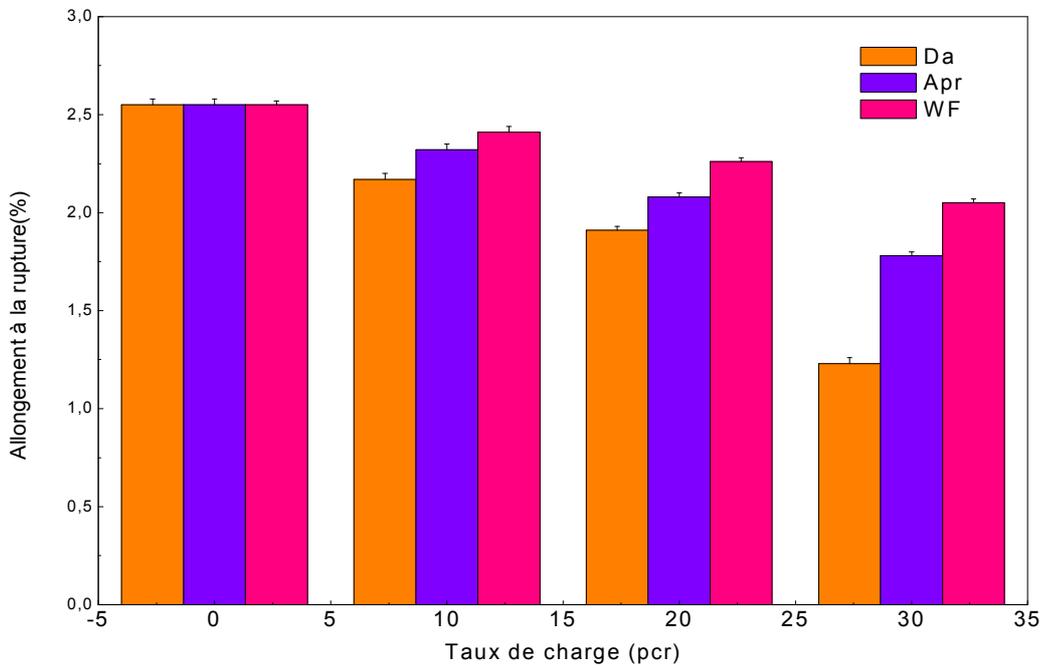


Figure IV.25: Variations de l'allongement à la rupture des composites (Da, Apr et WF) en fonction du taux de charge végétale

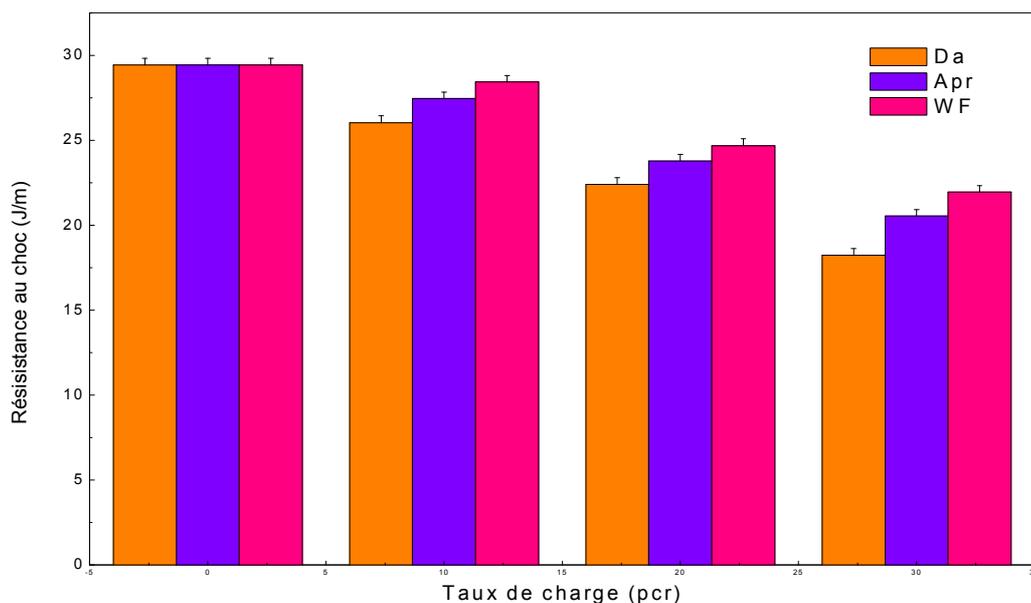


Figure IV.26: Variations de la résistance au choc des composites (Da, Apr et WF) en fonction du taux de charge végétale

La résistance au choc du composite renforcé par la farine de bois (WF2) qui est de 24,68 (J / m) est supérieure à celle du composite renforcé par poudre des noyaux d'abricot (Apr2: 23,78 (J / m)) qui est elle aussi supérieure à celle du composite renforcé par de la poudre des noyaux de dattes (Da2 : 22,42 (J / m)).

Matuana et al [26] ont montré des augmentations de module d'élasticité et de la contrainte à la rupture des composites de PVC/farine de bois après des modifications chimiques des interfaces polymère-bois.

Ce traitement est réalisé par des agents modifiants: aminopropyltriéthoxysilane, le dichlorodiéthylsilane, le polypropylène greffé par l'anhydride maléique et l'anhydride phtalique. La caractérisation de la farine de bois a été menée en utilisant la spectroscopie photoélectron rayon X (XPS) et la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.

Torres et al [27] ont montré que le prétraitement de la fibre de sisal par l'acide stéarique augmente la déformation à la rupture et la contrainte à la rupture des composites PEBD.

Abdelmouleh et al [28] ont étudié les propriétés des composites préparés avec différents types de fibres et avec différentes longueurs. Deux thermoplastiques sont été utilisés: le PEBD et le caoutchouc naturel avec trois agents de couplage de type silane. Ils ont montré que les propriétés mécaniques de ces composites augmentent avec l'augmentation de la longueur des fibres et le type de traitement.

IV .3.3.Comportement physique des composites (PP/PS/ charges végétales)

Les mesures de densité du mélange (B_3) ont montré une densité de 0,896. Dans la **figure IV.27**, où les densités des composites étudiés sont tracées par rapport au taux des charges végétales, on a constaté que les densités des composites renforcés par la poudre de noyaux des dattes ou par la poudre de noyaux d'abricot (Da, Apr) sont plus élevées que celles des composites renforcés par de la farine de bois (WF) pour le même taux de charge végétale. La plus faible densité est observée avec les composites renforcés par de la farine de bois (WF), en second lieu les composites renforcés par la poudre de noyaux d'abricot (Apr) puis ceux renforcés par la poudre de noyaux des dattes (Da).

Comme on peut le voir sur la **figure IV.28** les composites renforcés par de la farine de bois (WF1, WF2, WF3) absorbent de grandes quantités d'eau comparée aux taux absorbés par les composites (Da et Apr).

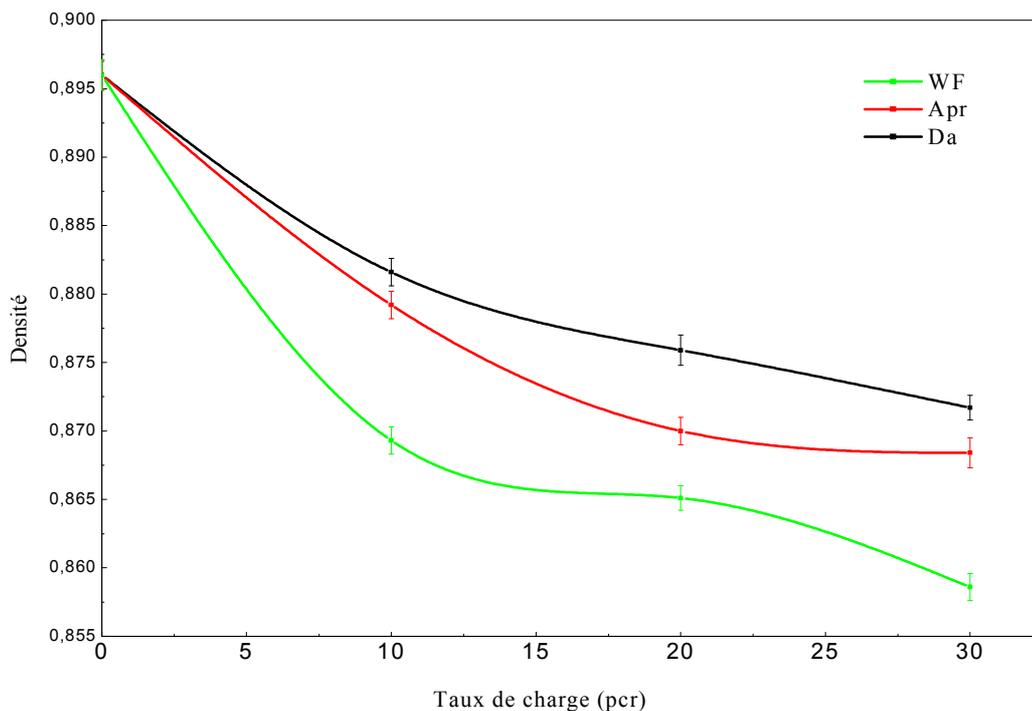


Figure IV.27: Densité des composites (Da, Apr et WF) en fonction du taux de charge végétale

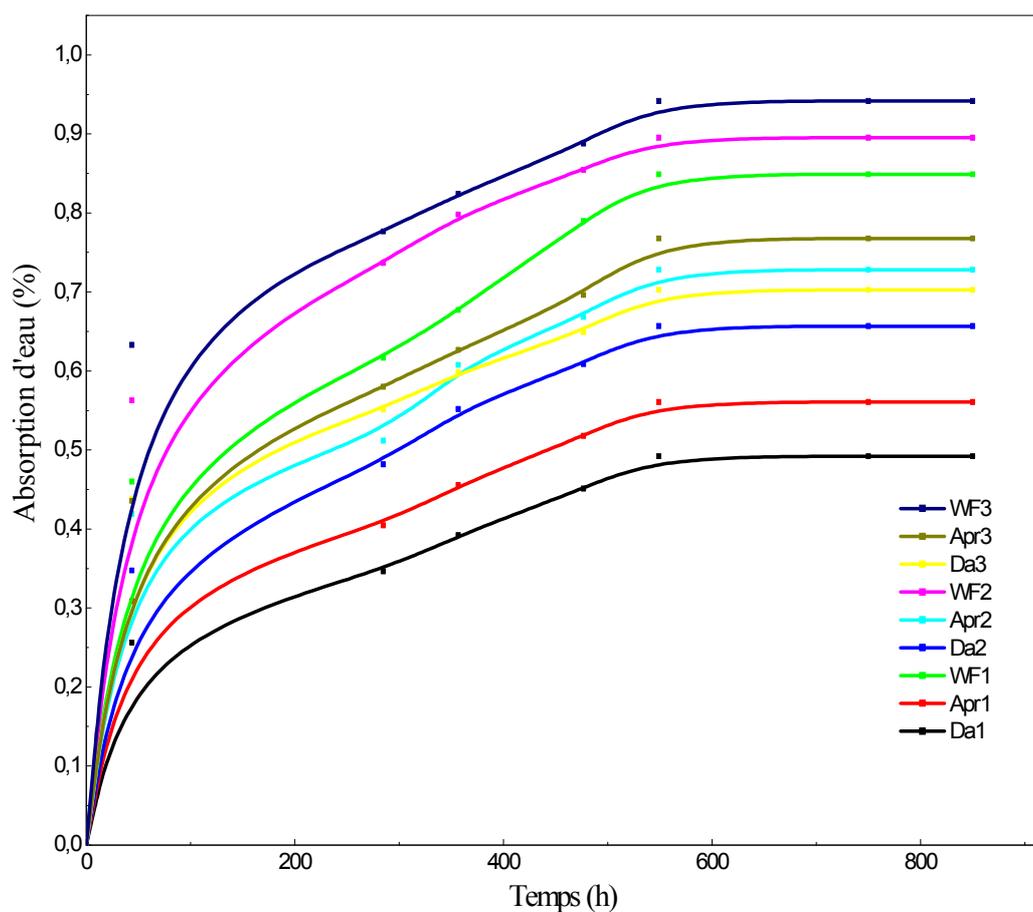


Figure IV.28: Taux d'absorption d'eau pour les composites (Da, Apr et WF) en fonction du taux de charge végétale

La teneur en eau peut atteindre des niveaux aussi élevés que 10% en poids. En outre, les charges organiques incorporées dans le polymère absorbent une quantité considérable d'eau, ce qui peut modifier les dimensions de grands produits et poser des problèmes dans certaines applications. Le bois peut également se détériorer avec le temps si sa teneur en eau est continuellement à un niveau élevé. En conséquence, la diminution de la capacité d'absorption d'eau des charges organiques utilisées dans les composites aurait un effet bénéfique sur la durée de vie du produit et sur ses propriétés d'application. On peut s'attendre à ce que l'effet du traitement par l'acide stéarique utilisé dans cette étude diminue l'absorption d'eau de ces matériaux renforcés par la poudre de noyaux des dattes, la poudre de noyaux d'abricot et la farine de bois. L'amélioration de la résistance à l'eau dans ces échantillons composites pourrait être liée à une meilleure liaison entre les charges organiques et la matrice mélange de polymères PP/PS.

Nekkaa et al [29] ont étudié l'absorption d'eau dans les composites PP/GE (Genêt d'Espagne) traitées par le silane Z-6020 et par l'acide stéarique. Les résultats ont montré que le taux d'absorption d'eau dépend du temps et du taux de fibres de Genêt d'Espagne dans le matériau composite. Ainsi, les composites PP/GE à un taux de fibres élevées ont le taux d'absorption d'eau le plus élevé. Le taux d'absorption d'eau des matériaux composites PP/GE dépend aussi de la température. L'augmentation de la température, accélère la mobilité des segments ce qui facilite la diffusion de l'eau dans le matériau. D'autre part, les résultats ont montré que le traitement des fibres contribue à une décroissance du taux d'absorption d'eau des composites. Ceci est dû à une diminution des groupements hydroxyles qui réagissent avec l'agent de couplage.

IV .3.4.Comportement morphologique des composites (PP/PS/ charges végétales)

Les micrographes de la **figure IV.29** et de la **figure IV.30** montrent les morphologies représentatives de la matrice mélange B₃ et ses composites (Da, Apr et WF) à diverses compositions de charges végétales.

La **figure IV.29 (a)** de la matrice mélange B₃, révèle une matrice PP avec une phase PS finement dispersée. Les micrographies électroniques à balayage des composites (WF1, Da1 et Apr1) comme on le voit sur la **figure IV.29 (b)** et la **figure IV.30 (e et h)**, la morphologie présente une très fine dispersion qui peut être due à une forte adhérence interfaciale entre les charges organiques et la matrice mélange .Leurs micrographies suggèrent une structure continue, illustrant une configuration dans laquelle la phase polymère entoure les charges organiques.

Dans la **figure IV.29 (c)** et la **figure IV.30 (f et i)**, on observe les micrographes des composites (WF2, Da2 et Apr2) avec la matrice mélange B₃ renforcée par 20 pcr de (farine de bois (wf), poudre de noyaux des dattes (da) et la poudre de noyaux d'abricot (apr)), leurs micrographes montrent qu'il n'y a pas d'espace entre la matrice mélange et les surfaces de remplissage organique, indiquant une bonne adhérence.

On a observé que les composites renforcée par la poudre de noyaux des dattes (Da) présentaient une plus grande homogénéité que les autres composites (WF) et (Apr), ce qui explique ses bonnes propriétés mécaniques ; module d'élasticité et microdureté plus élevés, ainsi qu'une forte adhérence entre la charge et la matrice mélange.

La **figure IV.29 (d)** et la **figure IV.30 (g et j)** montrent des cavités sur les surfaces des composites (WF3, Da3 et Apr3) où on a incorporé respectivement 30 pcr de (farine de bois, de la poudre des noyaux des dattes et la poudre des noyaux d'abricot) dans la

matrice mélange B₃. Leurs micrographes montrent qu'il y'a des écarts entre la matrice mélange de polymères et la surface de la charge organique ce qui indique que l'adhérence semble être médiocre.

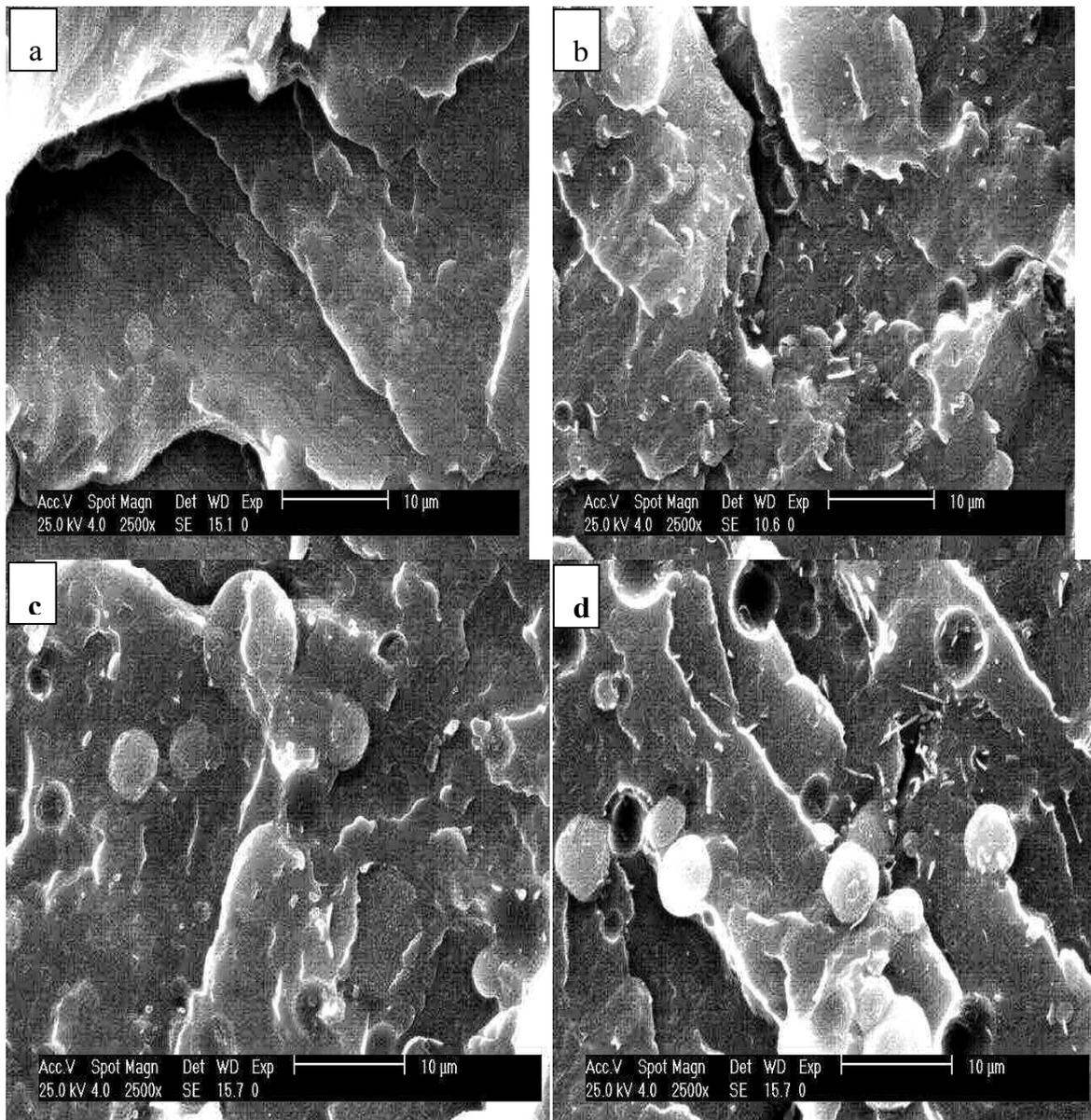


Figure IV.29 : Micrographes (MEB) des composites:(a)B₃, (b)WF1, (c)WF2, (d)WF3

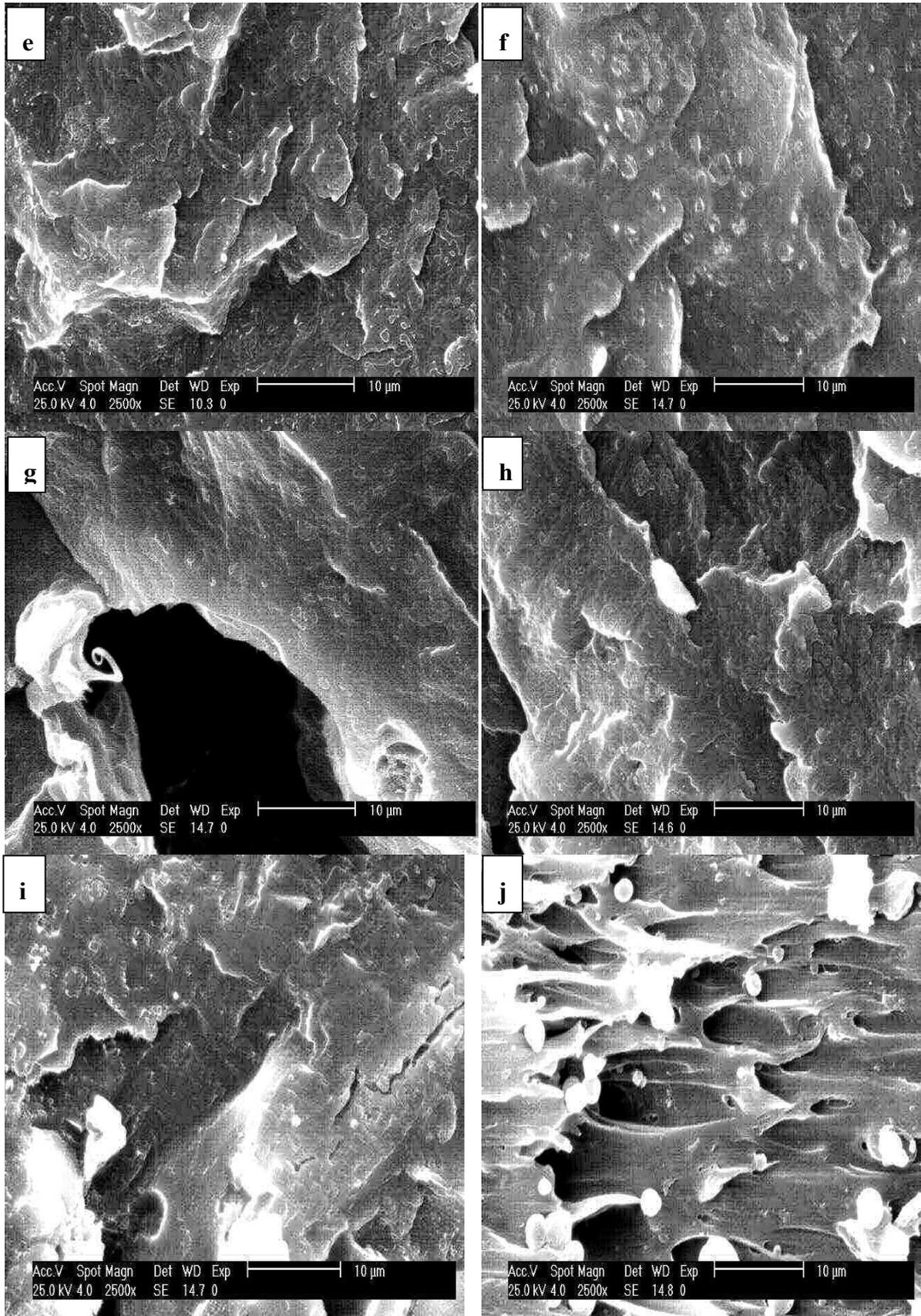
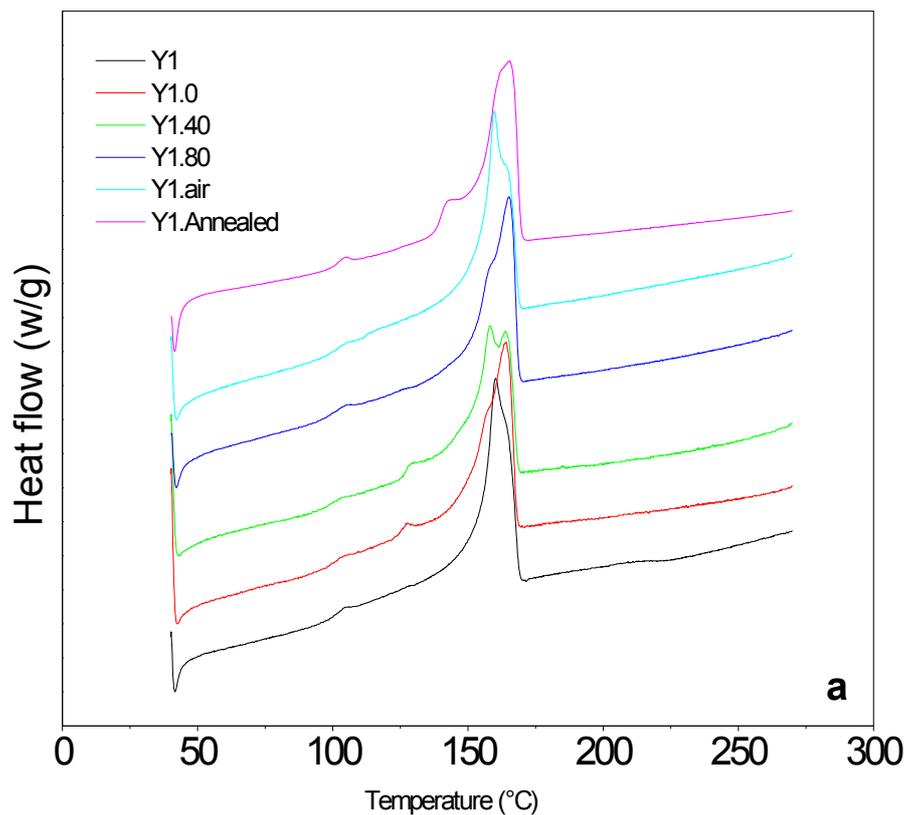


Figure IV.30 :Micrographes (MEB) des composites: (e) Da1, (f) Da2, (g) Da3, (h) Apr1, (i) Apr2 et (j) Apr3

IV .4. Effet du traitement thermique des composites

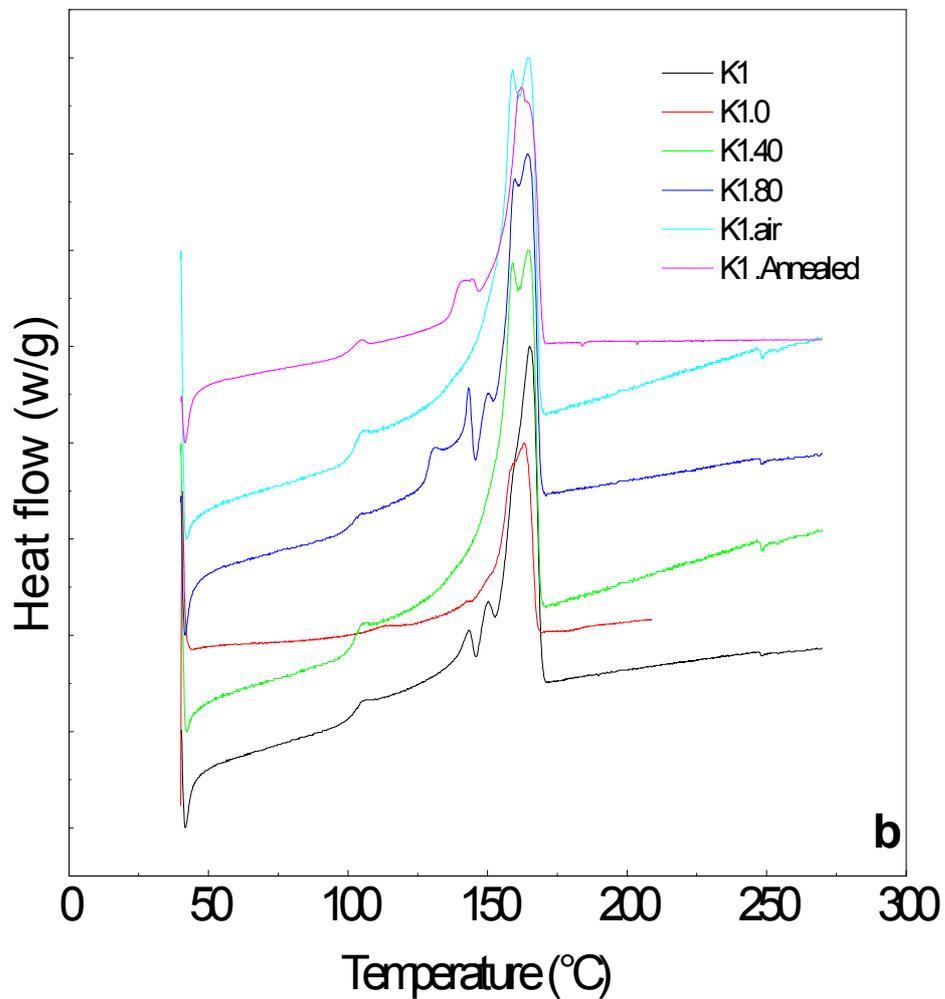
Une fois qu'un polymère thermoplastique a été synthétisé, il doit être soumis à un traitement pour obtenir un produit fini. Ce traitement comprend différentes variables qui influencent les caractéristiques finales du polymère. Le plus important d'entre eux est l'histoire thermique acquise par le polymère lors du processus de solidification. Par conséquent, l'effet de l'histoire thermique sur les polymères doit être étudié en détail, puisque le taux de cristallinité atteint dépend de cette histoire, le degré de cristallinité, à son tour affecte les propriétés mécaniques. L'étude de l'effet des contraintes résiduelles (RS) induites par la trempe libre sur le comportement mécanique des polymères semi-cristallins, ou des mélanges de polymères semi-cristallins / amorphes tels que les mélanges polypropylène / polystyrène et leurs composites est un moyen de comprendre la



FigureIV.31: Thermogrammes (DSC) des composites Y1 ($B_1 / 5CaCO_3$) en fonction de la température de la 2^{ème} trempe

relation entre la microstructure et les propriétés macroscopiques de ces matériaux polymères.

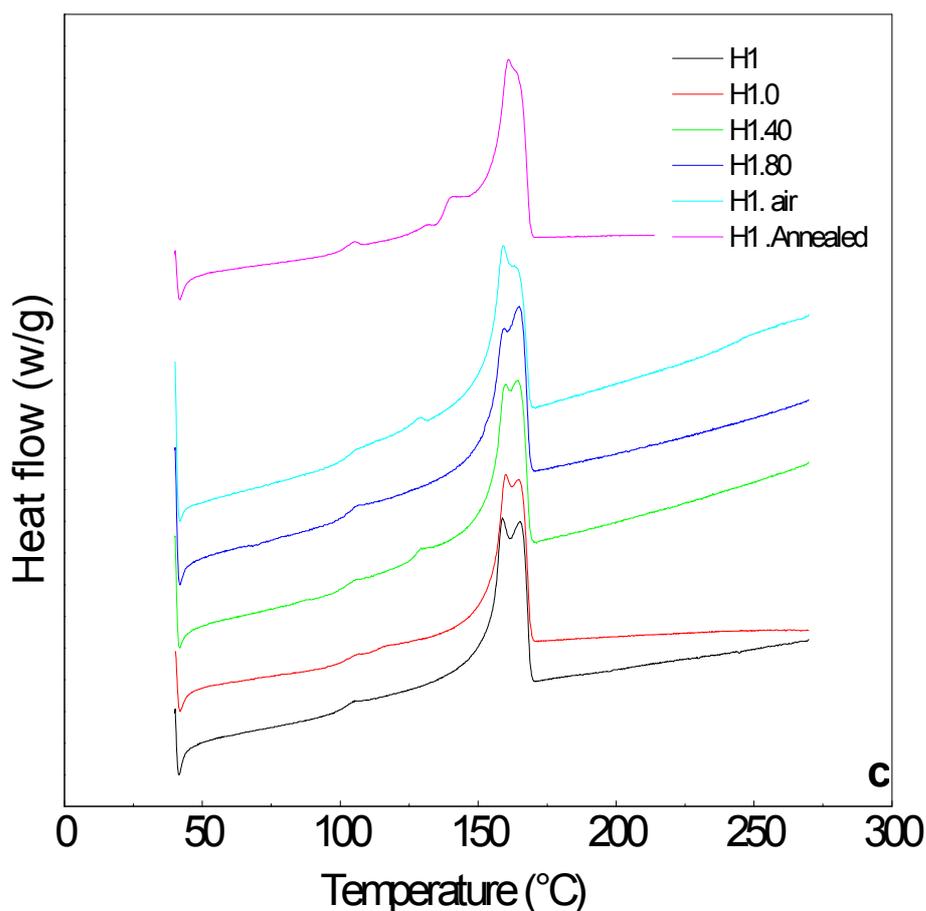
Les études des contraintes résiduelles (RS) ont reçu une grande attention en raison de leur importance technologique. Dans les polymères amorphes, les RS sont en fait totalement attribués aux fluctuations volumétriques associées à la cinétique de relaxation à la température de transition vitreuse (T_g) et de nombreuses recherches ont été faites pour déterminer l'influence des contraintes résiduelles sur les propriétés de polymères moulés. Les contraintes résiduelles sont introduites par presque toutes les techniques de transformation des polymères et de leurs composites.



FigureIV.32: Thermogrammes (DSC) des composites K1 ($B_1 / 1.5$ Kaolin) en fonction de la température de la 2^{ème} trempe

Par exemple, les variations des conditions de moulage par injection peuvent produire des changements dans l'orientation moléculaire. Afin d'éviter une contribution de l'orientation induite par le flux, des expériences de trempe libre ont été utilisées par plusieurs chercheurs sur des polymères semi-cristallins et amorphes.

De nombreux chercheurs ont étudié la cristallisation des polymères, mais peu d'entre eux ont étudié le développement de la cristallisation en présence des charges et sur des échantillons soumis aux différents traitements thermiques comme dans le notre cas. L'addition de CaCO_3 , de kaolin ou de SiO_2 modifie les propriétés de nos matériaux, de plus le traitement thermique (recuit et trempe libre) peut être une méthode efficace pour modifier les propriétés des composites mélanges (PP / PS / CaCO_3), (PP / PS / kaolin) et (PP / PS / SiO_2) qui peuvent être utilisés dans diverses applications.



FigureIV.33: Thermogrammes (DSC) des composites H1 ($B_1 / 2.5\text{SiO}_2$) en fonction de la température de la 2^{ème} trempe

Tableau IV.4: Effet du traitement thermique sur le taux de cristallinité des composites (Y1, K1 et H1)

Echantillons	Crystallinité(RX)	Crystallinité(DSC)
Y1	48,34	49,18
Y1.0	42,15	45,54
Y1.40	52,13	51,75
Y1.80	53,20	54,32
Y1.air	47,92	49,82
Y1.recuit	54,14	56,40
K1	48,35	47,60
K1.0	46,25	44,82
K1.40	52,74	53,46
K1.80	56,83	51,28
K1.air	53,72	56,35
K1.recuit	56,26	57,34
H1	46,05	46,52
H1.0	41,47	42,76
H1.40	50,26	49,14
H1.80	53,78	52,85
H1.air	50,91	48,87
H1. .recuit	50,53	51,42

Dans notre étude, nous avons étudié l'effet de la première trempe de l'état fondu et une seconde de 130 °C aux différentes températures sur des échantillons de Y1 (B₁ / 5CaCO₃), K1 (B₁ / 1.5 kaolin) et H1 (B₁ / 2.5 SiO₂). En particulier, nous avons concentré notre intérêt pour l'effet de la deuxième température de trempe sur les propriétés mécaniques, physiques, thermiques et morphologiques de ces composites mélanges.

Rouabah et al [30] ont étudié l'effet du processus de trempe sur les propriétés mécaniques et thermiques du polycarbonate (PC). Ils ont constaté qu'une ductilité plus importante peut être obtenue en refroidissant les échantillons de l'état fondu à la température la plus basse (0 °C).

IV.4.1.Effet du traitement thermique sur les propriétés thermiques des composites (B1 / 5 CaCO₃, B1 / 1,5 kaolin et B1 / 2,5 SiO₂)

Les **figures IV.31-33** illustrent les thermogrammes (DSC) des composites mélanges B1 / 5CaCO₃, B1 / 1,5kaolin et B1 / 2,5SiO₂, respectivement, soumis à la première trempe

libre de l'état fondu à l'air, et à la seconde Trempe de 130 °C aux différentes températures (0, 40, 80 ° C), dans l'air, et enfin, les échantillons recuits.

Les essais thermiques peuvent donner des résultats très différents, en fonction de la charge utilisée et de la deuxième température de trempe choisie. En faisant varier la charge ou la température de la deuxième trempe, on observe que : T_g , T_f et le taux de cristallinité également. Les valeurs du taux de cristallinité calculées à partir des thermogrammes (DSC) des échantillons sont énumérées dans **Tableau IV.4** (3^{ème} colonne).

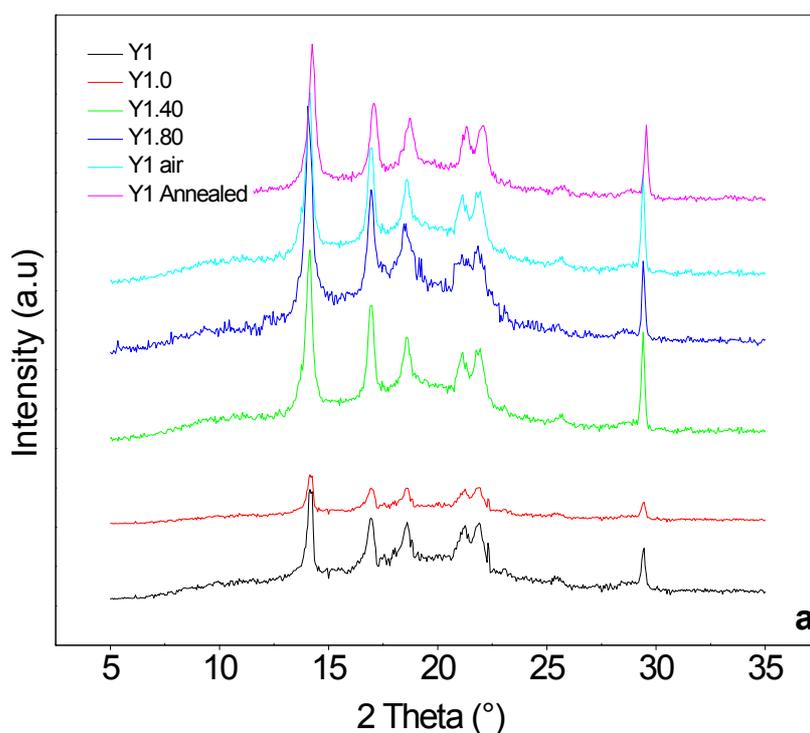


Figure IV.34 : Diffractogrammes (RX) des composites: a) B1/5CaCO₃ en fonction de la température de la 2^{ème} trempe

A partir du **tableau IV.4**, il est clair que dans tous les composites mélanges trempés, en augmentant la deuxième température de trempe de 25°C à 80°C, on observe une augmentation du taux de cristallinité χ_c .

Une élévation sensible de la température de fusion T_f : lorsque la température de la deuxième trempe croit de 25°C à 80°C, T_f augmente de 159°C pour Y1(B1/5CaCO₃) jusqu'à 166 °C pour Y1.80, de 162 °C pour K1(B1/1.5Kaolin) jusqu'à 165 °C pour K1.80 et de 160 °C pour H1(B1/2.5SiO₂) jusqu'à 165 °C pour H1.80 voir les **figures IV.31-33**.

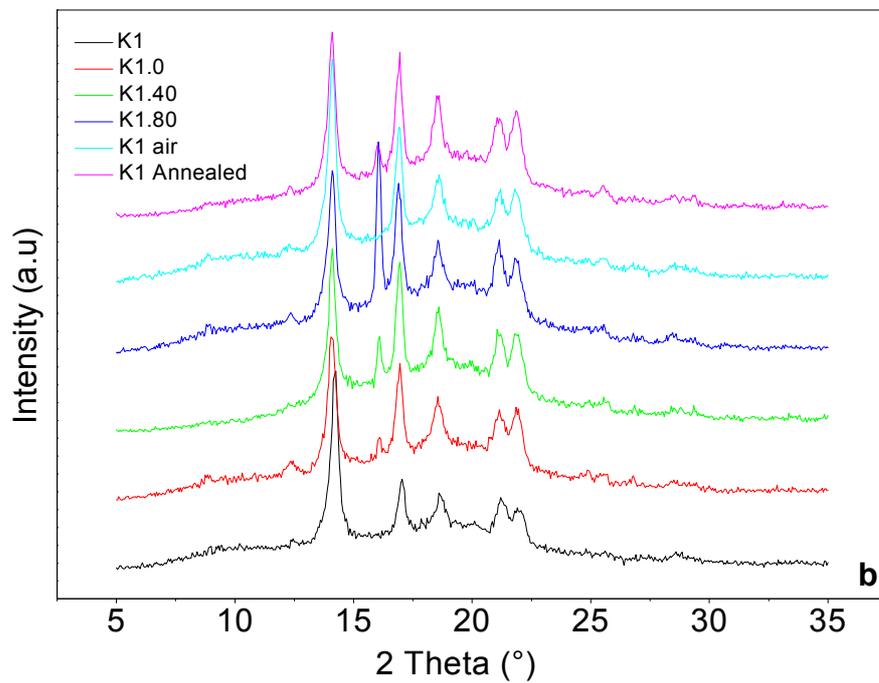


Figure IV.35 : Diffractogrammes (RX) des composites: b) B1/1.5kaolin en fonction de la température de la 2^{ème} trempé

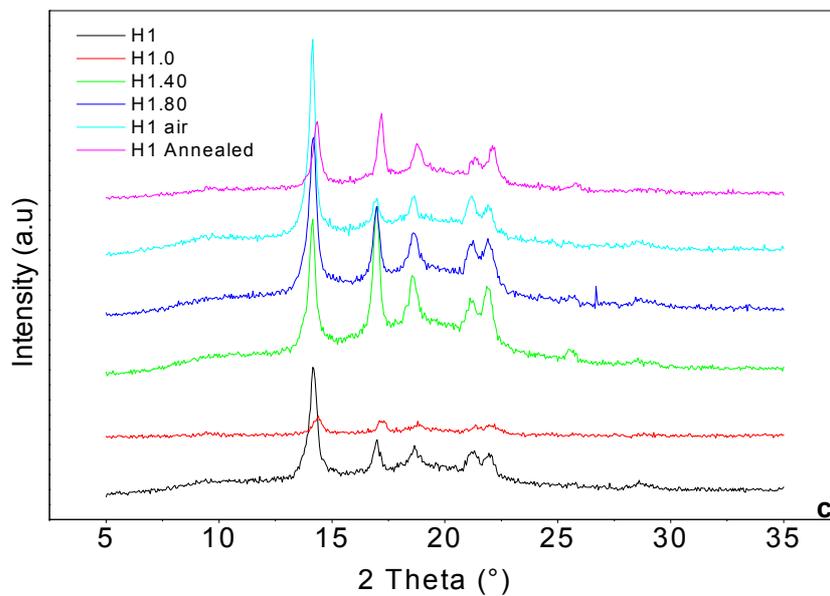


Figure IV.36 : Diffractogrammes (RX) des composites: c) B1/2.5SiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé

Akay et al [31] ont montré que la température de fléchissement sous charge (TFC) et la résistance au choc Izod étaient également sensibles aux (RS).

IV.4.2.Effet du traitement thermique sur les propriétés morphologique des composites (B1 / 5 CaCO₃, B1 / 1,5 kaolin et B1 / 2,5 SiO₂)

L'effet de la température de trempe influe la cinétique de cristallisation, la température de transition vitreuse T_g , la température de fusion T_f , le degré de cristallinité et le type de cristallisation, il faut accorder de l'importance à la corrélation entre les propriétés et la structure, et plus précisément, l'effet du traitement thermique sur la cristallisation des composites mélanges. Les **figures IV.34-36** montrent les diffractogrammes de tous les mélanges composites B1/5CaCO₃, B1/1.5kaolin et B1/2.5SiO₂ respectivement en fonction de la température de la 2^{ème} trempe.

Les taux de cristallinité calculés à partir de ces diffractogrammes sont rapportés dans le **Tableau IV.4** (2ème colonne), montrant qu'une augmentation de la température de trempe conduit à une augmentation du taux de cristallinité, différents effets peuvent être engendrés de sorte que des profils de cristallinité non uniformes peuvent être produits dans le matériau. Par exemple, dans les diffractogrammes des mélanges préparés avec du kaolin (**Figure IV. 35**), un nouveau pic à $\approx 16,15^\circ$ (2^{ème} pic pour les échantillons trempés à 0, 40, 80 °C).

IV .4.3. Effet du traitement thermique sur les propriétés mécaniques des composites (B1 / 5 CaCO₃, B1 / 1,5 kaolin et B1 / 2,5 SiO₂)

Les effets de la trempe libre sur les propriétés micro et macromécaniques des composites B1 / 5CaCO₃, B1 / 1.5kaolin et B1 / 2.5SiO₂ ont été étudiés.

La **figure IV.37** montre que la microdureté H croît graduellement avec l'augmentation de la température de la deuxième trempe, ce qui peut être dû à l'augmentation de l'ordre donc augmentation du taux de cristallinité dans les composites mélanges B1/5CaCO₃, B1/1.5kaolin et B1/2.5SiO₂. Ceci est en bon accord avec les résultats donnés par la DSC et aux RX(WAXS).

La **figure IV.38** montre les variations de la résistance au choc Izod (a_k) avec entaille en fonction de la température de la deuxième trempe des composites mélanges B1 / 5CaCO₃, B1 / 1,5kaolin et B1 / 2,5SiO₂.

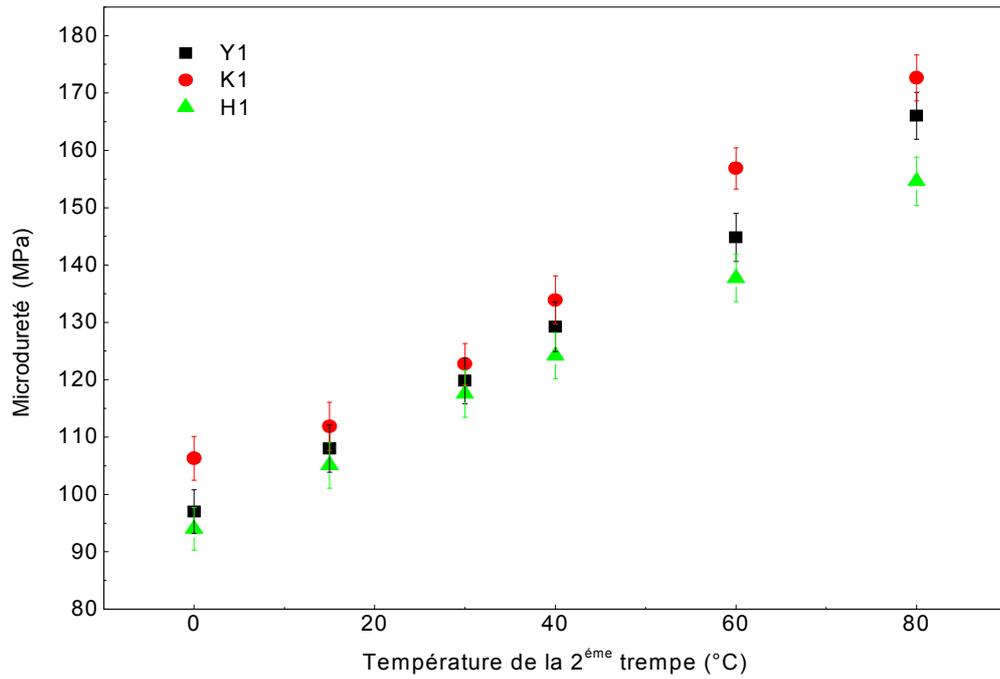


Figure IV.37: Microdureté des composites B1/5CaCO₃, B1/1.5kaolin et H1/2.5SiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé

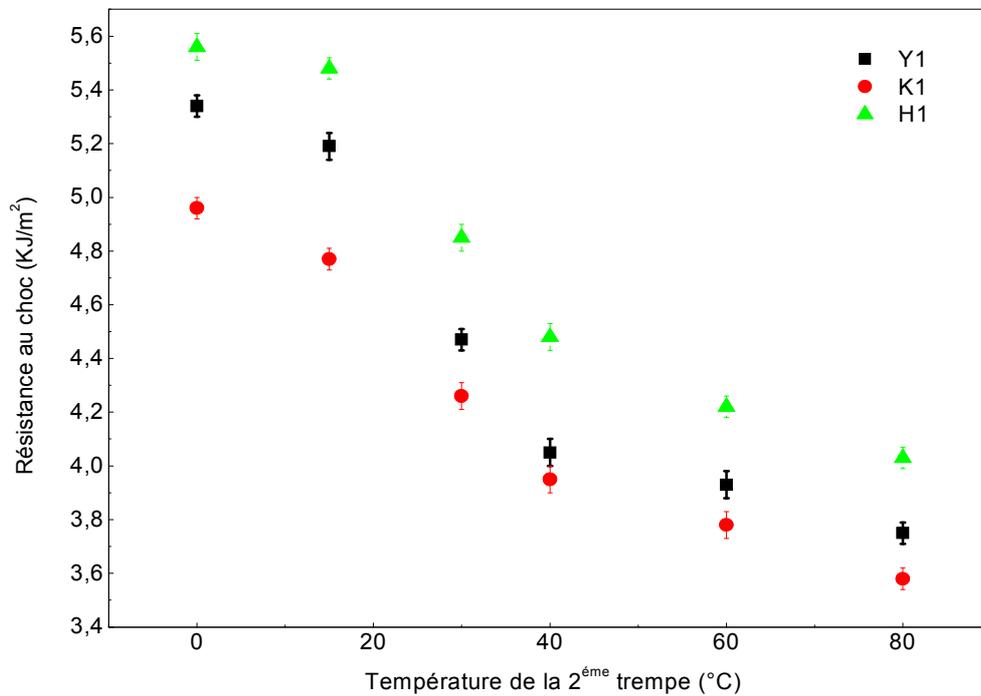


Figure IV.38: Résistance au choc Izod des composites Y1, K1 et H1 en fonction de la température de la 2^{ème} trempé

Les valeurs de la résistance au choc Izod les plus élevées sont obtenues à une température de deuxième trempe à 0°C, qui est également liée à une bonne ductilité dans ces conditions. Les résultats montrent une diminution des valeurs de la résistance au choc Izod avec entaille lorsque la température de la deuxième trempe augmente. Pour les échantillons trempés, la valeur de résistance au choc Izod (a_k) de la formulation H1 diminue de 5,56 kJ / m² à 4,03 KJ/ m² pour des températures de trempe de 0°C et 80°C respectivement.

Ces variations indiquent une chute de la résistance au choc pour les échantillons recuits Y1, K1 et H1 (3,34 kJ / m², 3,12 kJ / m² et 3,72 kJ / m²). Généralement, la résistance au choc des polymères semi-cristallins dépend de la phase cristalline qui se développe pendant le traitement thermique.

Comme la résistance au choc peut être corrélée avec la capacité des chaînes polymères à exécuter un mouvement segmentaire et donc à dissiper l'énergie associée à la propagation de la fissure, une augmentation du volume libre peut également être responsable de l'augmentation de la résistance au choc. A l'évolution de l'ordre dans le composite mélange, qui augmente progressivement avec une augmentation de la température de la deuxième trempe. Ceci est probablement dû à la diminution de la mobilité moléculaire dans le composite. Avec les différents traitements thermiques, la plus grande cristallinité est obtenue avec des composites recuits et les échantillons trempés à 80 °C.

IV .4.3. Effet du traitement thermique sur les propriétés physiques des composites (B1 / 5 CaCO₃, B1 / 1,5 kaolin et B1 / 2,5 SiO₂)

Les variations de la densité en fonction de la température de la deuxième trempe sont montrées sur la **figure IV.39**, où la densité augmente nettement à mesure que la température de la deuxième trempe augmente. Dans le cas d'un refroidissement plus rapide, qui correspond à une température de la deuxième trempe égale à 0°C, les chaînes macromoléculaires sont figées et elles ont moins de temps à se réorganiser. Ceci induit à une augmentation du volume libre et donc une densité inférieure.

La **figure IV.39** indique que la trempe à 80 °C tend à augmenter la densité de tous les échantillons étudiés.

Il est important de noter que les échantillons refroidis à 0°C possèdent une densité légèrement inférieure à celle des échantillons trempés à l'air et à 40°C. Les composites mélanges recuits présentent une augmentation significative de la densité de B1 / 5CaCO₃, B1 / 1,5kaolin et B1 / 2,5SiO₂ (1,0240, 1,0381 et 1,012) respectivement par rapport aux composites mélanges trempés.

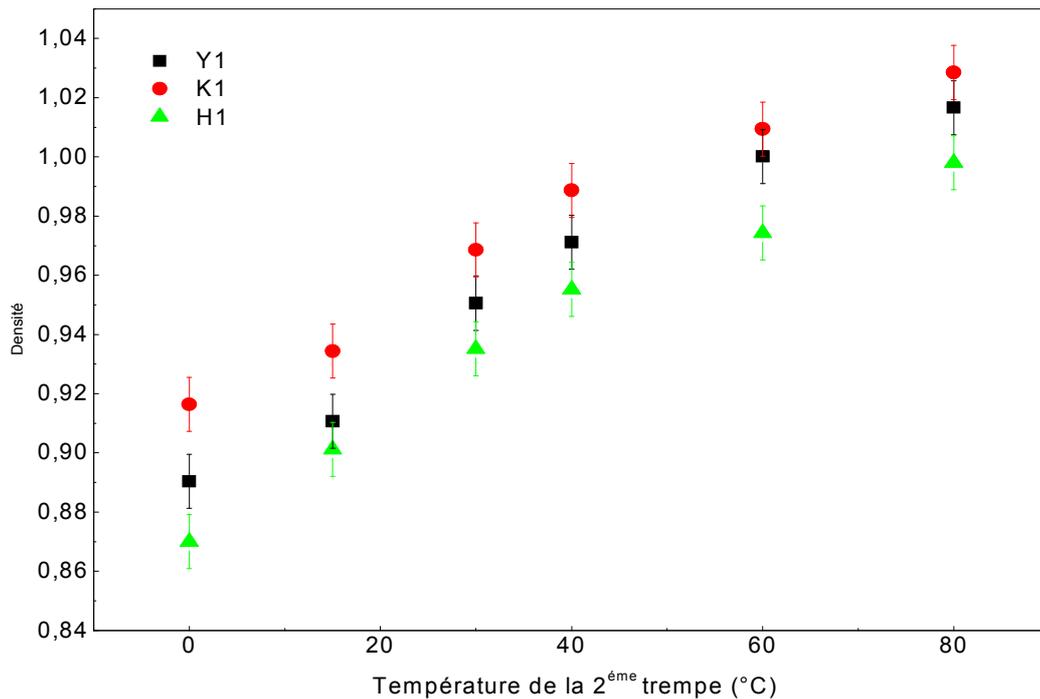


Figure IV.39 : Densité des composites B1/5CaCO₃, K1/1.5kaolin et H1/2.5SiO₂ en fonction de la 2^{ème} température de trempé

Ceci est largement expliqué par le gain de cristallinité significatif associé à ce traitement thermique. Au cours du processus de recuit, les contraintes thermiques résiduelles sont plus ou moins éliminées, par conséquent les valeurs de la microdureté et de la densité sont plus élevées comparées à celles des échantillons trempés.

Les échantillons trempés à des températures élevées (80°C) sont probablement plus rigides que ceux qui ont subi une trempé rapide (0°C). Ceci est principalement dû aux différentes contraintes d'origine structurelle, ce qui contribue probablement à l'augmentation du degré de cristallinité.

IV .5.Références

- [1] ATLAS DataBank. <http://athas.prz.rzeszow.pl> (Consulté Janvier. 2016).
- [2] L. Leibler, Macromo.Sympo. 16, 17 01–1725, 1988.
- [3] M. Lee, T. Lodge, J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. 35, 2835-2842, 1997.
- [4] G. Hu, Y. Sun, M. Lambla, Polym. Eng. Scie. 36, 5, 676-684, 1996.
- [5] R. Asaletha, M.G. Kumaran, S. Thomas, Polym. Degrad. Stab. 61, 431-439, 1998.
- [6] R.N. Jana, G.B. Nando, J. Appl. Polym. Sci. 90, 635-642, 2003.

- [7] G. Zhenghong, F. Zhengping, T. Lifang, *Polym. Degrad. Stab.* 92, 545-551, **2007**.
- [8] D. Hlavata, Z. Horak, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 39, 931-942, **2001**.
- [9] W. G. Ma, F. P. Mantia, *Polym. Recy.* 1, 69-72, **1995**.
- [10] Y. Gao, H. L. Huang, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 41, 1837-1849, **2003**.
- [11] H. I. Halimatudahlia, M. Nasir, *Polym. Test.* 21, 163-170, **2002**.
- [12] A. Colbeaux, *Compatibilisation de mélanges Polypropylène/Polyéthylène par extrusion réactive*, Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **2001**.
- [13] J. Rosch, R. Mulhaupt, *Macromol Chem Rapid Commun.* 14, 503-508, **1993**.
- [14] M. Jaziri, *Etude du greffage à l'état fondu de l'anhydride maléique sur l'ABS Influence du composé obtenu sur l'élaboration et les propriétés des mélanges Polycarbonate/ ABS*, Thèse de doctorat. Université Jean Monnet Saint Etienne, **1992**.
- [15] K. Friedrich, S. Fakirov, *J. Mater. Sci.* 20, 2807-2811, **1985**.
- [16] T. D. Traugott, J. W. Barlow, D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.* 28, 2947-2952, **1983**.
- [17] P. Sambaru, S. A. Jabarin, *Polym. Eng. Sci.* 33, 827-830, **1993**.
- [18] P. Potschke, K. Wallheinke, *Polym. Eng. Sci.* 39, 6, 1022-1034, **1999**.
- [19] C. Mocoskoand, P. Guegan, *J. Macromo.* 29, 5590-5598, **1996**.
- [20] S. Hudson, A. Jamieson, *Morphology and Properties of Blends containing Block Copolymers In Polymer Blends Vol.1: Formulation* Edited by D. R. Paul and C. B. Bucknall, New York: Wiley-Interscience, 461-499, **2000**.
- [21] B. Majumdar, D. Paul, *Reactive Compatibilization In Polymer Blends, Vol.1: Formulation*. Edited by D. R. Paul and C. B. Bucknall, New York: Wiley-Interscience, 539-579, **2000**.
- [22] C. Wu, C. Chen, E. Woo, *J. Polym. Sci. Part A.* 31, 3405-3415, **1993**.
- [23] A. M. C. Souza, N. R. Demarquette, *J. Polym.* 43, 3959-3967, **2002**.
- [24] Y. Habibi, W. K. El-Zawawy, M. M. Ibrahim, A. Dufresne, *Compo. Sci. Tech.* 68, 1877-1885, **2008**.
- [25] D. M. Panaitescu, *Rev. Roum. Chim.* 52, 409-414, **2007**.
- [26] L. M. Matuana, J. J. Balantinecz, R. N. S. Sodhia, C. B. Park, *Wood. Sci. Tech.* 33, 259-270, **1999**.
- [27] F. G. Torres, M. L. Cubillas, *Polym. Test.* 24, 694-698, **2005**.
- [28] M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, A. Dufresne, *Compo. Sci. Tech.* 67, 1627-1639, **2007**.
- [29] S. Nekkaa, *Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de*

polypropylène renforcé par des fibres végétales locale les fibres de Genêt d'Espagne, Thèse de Doctorat d'Etat. Université Ferhat Abbas Sétif, **2007**.

[30] F. Rouabah, M. Fois, L. Ibos, A. Boudenne, C. Picard, D. Dadache, N. Haddaoui, J. Appl. Polym. Sci. 106,4, 2710-2717, **2007**.

[31] M. Akay, S. Ozden, Plast. Rubber. Compos. Process. Appl. 30,13, 3358-3368, **1995**

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les effets de divers compatibilisants sur les propriétés thermiques, mécaniques et morphologiques du mélange PP/PS ont été étudiés par des mesures thermiques (DSC, ATG), morphologique (MEB) et mécaniques (la microdureté (H) et la résistance au choc), l'influence des divers compatibilisants est apparue sur toutes les propriétés étudiées.

Les propriétés des mélanges PP/PS compatibilisés avec (SEBS, EVA et SBR) sont très distinctes de celles qui correspondent aux échantillons compatibilisés avec un mélange de compatibilisants.

Les comptabilisants (SEBS, EVA, SBR et mélange de compatibilisants) non seulement ils réduisent la tension interfaciale ou augmentent l'adhérence interfaciale de phase entre les polymères non miscibles, mais ils ont un grand effet sur le taux de cristallinité des mélanges PP/PS.

Les mélanges compatibilisés avec les mélanges (4 EVA / 1 PP-g-MAH, 4 SBR / 1 PP-g-MAH et 4 SEBS / 1 PP-g-MAH) et (5 SBR) sont relativement plus stables thermiquement que le mélange sans compatibilisant et ceux compatibilisés seulement avec (5 SEBS) ou (5 EVA).

Une ductilité plus importante peut être obtenue avec (SEBS) comme compatibilisant, ce dernier augmente la résistance au choc Izod mais diminue la microdureté et le taux de cristallinité de (B_0).

L'effet de la compatibilité du (SBR / PP-g-MAH) dans le mélange (R_1) est encore plus prononcé que dans le mélange (R_0).

L'utilisation de la poudre des noyaux des dattes, la poudre des noyaux des abricots et de la farine de bois pour remplacer des charges minérales inorganiques a un grand intérêt dans la réduction de l'utilisation de ressources non-renouvelables et en général dans une utilisation plus intelligente des ressources environnementales.

L'incorporation de ces charges dans la matrice mélange 80PP/20PS étudiée a montré une amélioration des propriétés de ce mélange comme le module d'élasticité, la microdureté et la température de fusion mais avec une chute de l'allongement à la rupture et de la résistance au choc.

Les effets du processus de trempage sur les propriétés mécaniques, physiques, morphologiques et thermiques des composites B1 / 5 CaCO₃, B1 / 1.5 kaolin et B1 / 2.5SiO₂ ont été étudiés par des mesures thermiques (DSC), morphologique (WAXS), mécaniques (microdureté (H) et la résistance au choc) et physique (densité).

L'influence du traitement thermique (trempage et recuit) est clairement observée sur toutes les propriétés étudiées.

Les propriétés des échantillons soumis à une seconde trempe à 0 °C (c'est-à-dire une trempe rapide) sont très distinctes des propriétés des mêmes échantillons refroidies lentement à 80 °C et dans l'air.

Le traitement thermique affecte les propriétés des composites B1 / 5CaCO₃, B1 / 1.5kaolin et B1 / 2.5SiO₂ en modifiant leurs taux de cristallinité. Le taux de cristallinité croît lors d'une trempe lente (80°C) ou lors d'un recuit.

Il a été montré que la plus grande ductilité peut être obtenue par trempe des échantillons à la plus basse température (0 °C). Un refroidissement plus rapide lié à une température de trempe inférieure génère probablement plus de contraintes résiduelles et de volume libre. Ces effets augmentent la résistance aux chocs Izod, mais diminuent la microdureté et les valeurs de densité.

La densité minimale atteinte après une trempe de 130 °C à 0 °C a été associée à la présence de volume libre plus important, ce qui conduit à une mobilité moléculaire plus élevée. Ceci explique l'augmentation de la résistance au choc Izod et la diminution de la microdureté et du taux de cristallinité (χ_c).

Des matériaux composites de composition identique mais soumis à un traitement thermique différent peuvent présenter des valeurs différentes de propriétés telles que T_f , H , a_k , densité et taux de cristallinité (χ_c). Ces propriétés dépendent de la microstructure du matériau composite qui peut à son tour être modifiée par Traitement thermique.

En perspectives, notre travail nous a ouvert d'autres horizons, plusieurs phénomènes observés méritent plus de réflexion, dont Il nous paraît intéressant de développer les points suivants:

- Approfondir la caractérisation des matériaux étudiés par d'autres techniques qui n'ont pas fait partie de notre étude expérimentale tels que: la résonance magnétique nucléaire (RMN), et par analyse mécanique dynamique (AMD).
- Pour enrichir ce sujet, il serait important d'élargir le domaine de notre recherche en variant le taux et la nature des comptabilisants et des charges.
- Mesurer les différentes contraintes résiduelles pour différentes températures de trempe.
- Suivre l'évolution des sphérolites pendant la trempe lente.

Résumé

Les mélanges à base de PP/PS ont été étudiés avec et sans l'ajout des comptabilisants (PP-g-MAH, SEBS, EVA et SBR), suivi par des caractérisations des composites dont la matrice mélange de PP/PS est renforcée par différentes charges naturelles : minérales (CaCO_3 , kaolin, SiO_2) ou végétales (farine de bois, poudre des noyaux des dattes, poudre des noyaux d'abricot). Les effets de ces dernières sur la cristallisation et les propriétés thermiques, mécaniques, physiques et morphologiques ont été entrepris par l'emploi de plusieurs méthodes de caractérisation à savoir: l'ATG, DSC, mesure de densité, tests mécaniques, RX WAXS et microscopie électronique à balayage (MEB). Selon les résultats obtenus, il en découle que la présence de ces comptabilisants ou de ces charges affecte la cristallisation et par conséquent affecte les propriétés des systèmes PP/PS étudiés.

Mots clés: PP/PS, PP-g-MAH, SEBS, EVA, SBR, Cristallisation, poudre des noyaux des dattes, poudre des noyaux des abricots, Farine de bois, CaCO_3 , Kaolin, SiO_2

Abstract

In this study, the results obtained in the characterization of blends based on PP/PS, without or with the addition of different compatibilizers, i.e., PP-g-MAH, SEBS, EVA and SBR, are presented. Besides this, composites with a matrix of PP/PS and reinforced with natural fillers: mineral: CaCO_3 , kaolin, SiO_2 , or vegetal origin: date kernel powder, apricot kernel powder and wood flour, are studied and characterized. The effect of, both, compatibilizers and fillers, in the crystallization and in the different properties (thermal, mechanical, physical and morphological) of the resulting material, have been investigated by several characterization methods: Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), density measurements, mechanical properties measurements, wide-angle X-ray scattering (WAXS), and scanning electronic microscopy (SEM). The obtained results show that the presence of compatibilizers as well as that of fillers affects the crystallization and also the properties of the PP/PS studied systems.

Keywords: PP/PS, PP-g-MAH, SEBS, EVA, SBR, crystallization, date kernel powder, apricot kernel powder, wood flour, CaCO_3 , kaolin, SiO_2 .

ملخص:

تمت دراسة خليط PP/PS بدون وباستعمال عدة مواد متوافقة (PP-g-MAH, SEBS, EVA, SBR). كما تم تحليل المركبات المكونة من المصفوفة PP/PS مضاف إليها عدة حمولات طبيعية: معدنية (CaCO_3 , الكاولين, SiO_2)، أو نباتية (مسحوق نوى التمر، مسحوق نوى المشمش، طحين الخشب)، بواسطة عدة تقنيات (ATG، DSC، MEB، RX WAXS)، قياس الكثافة والاختبارات الميكانيكية. وقد دلت النتائج على الأثر الكبير للمواد متوافقة و الحمولات المستعملة على التبلور ومن ثم على كل الخصائص للجمل المدروسة.

كلمات مفتاحية:

PP,PS, PP-g-MAH,SEBS,EVA,SBR التبلور مسحوق نوى التمر ، و مسحوق نوى المشمش، طحين الخشب، CaCO_3 الكاولين و SiO_2 .

Resumen

En este estudio se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de mezclas a base de PP/PS, solas, y con la adición de compatibilizadores: PP-g-MAH, SEBS, EVA y SBR. Además, se han estudiado "composites" cuya matriz está constituida por la mezcla PP/PS, y reforzada por diferentes cargas naturales, bien minerales, como CaCO_3 , caolín, SiO_2 , o vegetales: serrín, huesos de dátil pulverizados o huesos de albaricoque pulverizados. El efecto de los compatibilizadores y de las cargas en la cristalización y las propiedades térmicas, mecánicas, físicas y morfológicas del material resultante se ha estudiado mediante diferentes métodos de caracterización: análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), medida de densidad, medida de propiedades mecánicas, difracción de rayos X a ángulos grandes (WAXS), y microscopía electrónica de barrido (SEM). De los resultados obtenidos, se deduce que tanto la presencia de compatibilizadores como la de cargas afectan la cristalización y las diferentes propiedades de los sistemas PP/PS estudiados.

Palabras clave: PP, PS, PP-g-MAH, SEBS, EVA, SBR, cristalización, huesos de dátil pulverizados, huesos de albaricoque pulverizados, serrín, CaCO_3 , caolín, SiO_2 .

Résumé

Les mélanges à base de PP/PS ont été étudiés avec et sans l'ajout des comptabilisants (PP-g-MAH, SEBS, EVA et SBR), suivi par des caractérisations des composites dont la matrice mélange de PP/PS est renforcée par différentes charges naturelles : minérales (CaCO_3 , kaolin, SiO_2) ou végétales (farine de bois, poudre des noyaux des dattes, poudre des noyaux d'abricot). Les effets de ces dernières sur la cristallisation et les propriétés thermiques, mécaniques, physiques et morphologiques ont été entrepris par l'emploi de plusieurs méthodes de caractérisation à savoir: l'ATG, DSC, mesure de densité, tests mécaniques, RX WAXS et microscopie électronique à balayage (MEB). Selon les résultats obtenus, il en découle que la présence de ces comptabilisants ou de ces charges affecte la cristallisation et par conséquent affecte les propriétés des systèmes PP/PS étudiés.

Mots clés: PP/PS, PP-g-MAH, SEBS, EVA, SBR, Cristallisation, poudre des noyaux des dattes, poudre des noyaux des abricots, Farine de bois, CaCO_3 , Kaolin, SiO_2

Abstract

In this study, the results obtained in the characterization of blends based on PP/PS, without or with the addition of different compatibilizers, i.e., PP-g-MAH, SEBS, EVA and SBR, are presented. Besides this, composites with a matrix of PP/PS and reinforced with natural fillers: mineral: CaCO_3 , kaolin, SiO_2 , or vegetal origin: date kernel powder, apricot kernel powder and wood flour, are studied and characterized. The effect of, both, compatibilizers and fillers, in the crystallization and in the different properties (thermal, mechanical, physical and morphological) of the resulting material, have been investigated by several characterization methods: Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), density measurements, mechanical properties measurements, wide-angle X-ray scattering (WAXS), and scanning electronic microscopy (SEM). The obtained results show that the presence of compatibilizers as well as that of fillers affects the crystallization and also the properties of the PP/PS studied systems.

Keywords: PP/PS, PP-g-MAH, SEBS, EVA, SBR, crystallization, date kernel powder, apricot kernel powder, wood flour, CaCO_3 , kaolin, SiO_2 .

ملخص:

تمت دراسة خليط PP/PS بدون وباستعمال عدة مواد متوافقة (PP-g-MAH, SEBS, EVA, SBR). كما تم تحليل المركبات المكونة من المصفوفة PP/PS مضاف إليها عدة حمولات طبيعية: معدنية (CaCO_3 , الكاولين, SiO_2)، أو نباتية (مسحوق نوى التمر، مسحوق نوى المشمش، طحين الخشب)، بواسطة عدة تقنيات (ATG، DSC، MEB، RX WAXS)، قياس الكثافة والاختبارات الميكانيكية. وقد دلت النتائج على الأثر الكبير للمواد متوافقة و الحمولات المستعملة على التبلور ومن ثم على كل الخصائص للجمل المدروسة.

كلمات مفتاحية:

التبلور مسحوق نوى التمر، و مسحوق نوى المشمش، طحين الخشب، PP,PS, PP-g-MAH,SEBS,EVA,SBR الكاولين و SiO_2 .

Resumen

En este estudio se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de mezclas a base de PP/PS, solas, y con la adición de compatibilizadores: PP-g-MAH, SEBS, EVA y SBR. Además, se han estudiado "composites" cuya matriz está constituida por la mezcla PP/PS, y reforzada por diferentes cargas naturales, bien minerales, como CaCO_3 , caolín, SiO_2 , o vegetales: serrín, huesos de dátil pulverizados o huesos de albaricoque pulverizados. El efecto de los compatibilizadores y de las cargas en la cristalización y las propiedades térmicas, mecánicas, físicas y morfológicas del material resultante se ha estudiado mediante diferentes métodos de caracterización: análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), medida de densidad, medida de propiedades mecánicas, difracción de rayos X a ángulos grandes (WAXS), y microscopía electrónica de barrido (SEM). De los resultados obtenidos, se deduce que tanto la presencia de compatibilizadores como la de cargas afectan la cristalización y las diferentes propiedades de los sistemas PP/PS estudiados.

Palabras clave: PP, PS, PP-g-MAH, SEBS, EVA, SBR, cristalización, huesos de dátil pulverizados, huesos de albaricoque pulverizados, serrín, CaCO_3 , caolín, SiO_2 .