

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

UNIVERSITE SETIF-1-
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Génie des Polymères

Présenté par:

ROUAG HICHEM

Thème

**Fabrication de fibre technique nanocomposite à base de polymère
thermoplastique**

Jury:

Mr .	Benaniba Mohamed Tahar	Professeur	(U Sétif-1-)	Président
Mr.	Bouhelal Said	Professeur	(U Sétif-1-)	Rapporteur
Mr	Merzouki Abdelhafid	Professeur	(U Sétif-1-)	Examineur
Melle .	Doufnoune Rachida	Professeur	(U Sétif-1-)	Examineur

الحمد لله الرحمن الرحيم

اللهم لك الحمد حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه

الحمد حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه

Dédicaces

A l'âme qui été pour mon corps mieux qu'un cœur :

Mes parents.

A tous ceux qui me sont chers.

A toute ma grande famille Toute les voisins.

A mes collègues des études.

Mes fidèles amies.

Mes très chers amis.

A Tous ...

H/ Rouag



Remerciement

Mes remerciements vont tout premièrement

À **Dieu** tout puissant pour la volonté, la santé

Et la patience qu'il m'a donné pour

Terminer ce mémoire.

Ensuite, mes grands remerciements à mes chers parents et mes frères mes chères sœurs.

Pour ce travail qui a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Polymériques Multiphasiques "LMPMP" de département de Génie des Procédés de la faculté de Technologie, à l'Université de Sétif-1.

Un merci tout particulier à Pr. Said Bouhelal pour m'avoir accueilli de travailler avec lui sur sa nouvelle méthode de réticulation et pour avoir initié cette étude et d'avoir pu suivre toutes ces évolutions scientifiques et aussi pour avoir son rôle d'encadrement.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury, Monsieur le Professeur Benaniba Mohamed Tahar, Madame le Professeur Rachida Doufnoune et Monsieur le Professeur Merzouki Abdelhafid , pour avoir accepté de donner une partie de leur précieux temps et d'avoir ainsi partagé une partie de leur savoir.

Je remercie infiniment Nemri Riadh , pour me bien aider tout au long de ce semestre et suivi mon modeste travail, sans oublier Samia et Seif pour participer leurs expériences.

Je remercie mes enseignants du département de Génie des Procédés de l'université FERHAT ABBAS de Sétif, tous mes collègues de la promotion 2013-2014.

H: Rouag



Table des matières

I. INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I GENERALITES SUR LES MATERIAUX COMPOSITES	
I-1 INTRODUCTION	3
I-2 GENERALITE SUR LES MATERIAUX COMPOSITE	3
I-3 CARACTERISTIQUES GENERALES	3
I-4. CLASSIFICATION DES MATERIAUX COMPOSITES.....	4
I-5 MATRICES	5
I-6 AGENTS DE RENFORT	7
I-6.1 LES FIBRES.....	7
I-6.2 CLASSIFICATION DES FIBRES	8
I-6.3 LES FIBRES NATURELLES	9
I-6.4 LES FIBRES CHIMIQUES	9
I-7 ARCHITECTURE DE RENFORCEMENT.....	14
I-8 SECTEURS D'APPLICATION DES COMPOSITES.....	15
CHAPITRE II : LES POLYPROPYLENES	
GENERALITES SUR LE POLYPROPYLENE	17
II-1 STRUCTURE MOLECULAIRE ET STEREOREGULARITE DU POLYPROPYLENE	17
II-2 CRISTALLISATION DU POLYPROPYLENE.....	19
II-3 STRUCTURE CRISTALLINE DU POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE (POLYMORPHISME).....	20
II-4. PROPRIETES DU POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE	21
II-5 APPLICATIONS DU POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE	21
II- 6 TECHNIQUES DE MODIFICATION DU POLYPROPYLENE.....	22

Table des matières

CHAPITRE III VALORISATION DES DECHETS PET EN FILAMENTS

III. RECYCLAGE DES BOUTEILLES EN PET :	35
III-1 INTRODUCTION	35
III-2 VALORISATION DU PET	36
III-3 MODES DE VALORISATION:	36
III-4 LE RECYCLAGE CHIMIQUE.....	36
III-5 LA VALORISATION ENERGETIQUE	37
III-6 LE RECYCLAGE MECANIQUE	37
III-6 LES CONTAMINANTS DU PET RECYCLE.....	38
III-7 INCORPORATION DES FIBRES PET COMME RENFORTS POUR MATERIAUX COMPOSITES.....	40
CHAPITRE IV : MATERIAUX ET TECHNIQUES	31

CHAPITRE IV MATERIAUX ET TECHNIQUES

IV-1 LE POLYPROPYLENE:	44
IV-2 LES REACTIFS.....	44
IV-2 ELABORATION DE FILAMENT AU NIVEAU DE LABORATOIRE	46
IV-3 FABRICATION DE FIBRE PET DISCONTINUE	47
IV-4 PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES FILS.....	57
IV-5. LE MALAXAGE REACTIF.....	60
IV-6 PREPARATION DES MELANGES	60
IV-7. PREPARATION DES FILMS	62
IV-8. ETUDE RHEOLOGIQUE.....	62
IV-9 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF).....	64
IV.10 COMPORTEMENT MECANIQUE DES COMPOSITES.....	64
IV-11 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	65
IV-12 ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC) :	66

Table des matières

CHAPITRE V :RESULTATS ET DISCUSSIONS

V-1 RESULTATS DE L'ANALYSE INFRAROUGE.....	67
V-2 RESULTATS CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE	75
V-3 RESULTATS DE DIFFRACTION DES RAYONS X.....	77
V-4 RESULTATS DES ESSAIS RHEOLOGIQUES.....	81
V-5 ETUDE RHEOLOGIQUE PAR RHEOMETRE CAPILLAIRE.....	84
V-6 RESULTATS DES ESSAIS MECANQUES	86
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	91
PERSPECTIVE	98
BIBLIOGRAPHIE.....	94

Liste des Tableaux

Tableaux N	Titre	Page
Tableaux IV 1:	Caractéristiques générales Polypropylène	44
Tableaux IV.2	caractéristique des fibres PET	59
Tableaux IV.4	Représentation des différentes relations utilisée dans le rhéomètre à capillaire.....	63
Tableaux V.1	1Positions des pics et valeurs des distances inter-lamellaires et des tailles des cristaux de la fibre PET	78
Tableaux V.2	le taux de cristallinité et la taille des cristaux composite iPP et XiPP /fibre PET	80

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Matériaux composite	4
Figure I. 2	types de matrice	6
Figure I. 3	classification des fibres	8
Figure I. 4	Xanthate (ouxanthogénate) de cellulose	10
Figure I. 5	Le poly téréphtalate d'éthylène	11
Figure I. 6	polyamide 6.6	12
Figure I. 7	structure des fibres aramide	12
Figure I. 8	fibre de carbone	14
Figure I.9	Principales orientations des fibres	15
Figure II 1	Unité de répétition du polypropylène	17
Figure II 2	structure de polypropylène	18
Figure II 3	structure d'un polymère semi-cristallin	19
Figure II 4	illustration des différentes structures composant un cristal de polymère	20
Figure II 5	Réactions des macroradicaux polypropylène avec l'agent	24
Figure III 1	Collecte des bouteilles PET en Europe	36
Figure III 1	Schéma simplifié du traitement de déchets en vue du recyclage physique	38
Figure III.2	Réaction de dégradation hydrolytique des chaînes de PET	39
Figure III 3	Mécanisme de formation de l'acétaldéhyde	39
Figure III. 4	Dégradation hydrolytique du PET	40
Figure III 5	Données expérimentales dans le cas de l'essai de choc Izod effectué pour le composite PP/fibre de PET avec deux diamètres de fibres	41
Figure III 6	Modèles proposés pour le greffage du silane sur la fibre PET et des interactions entre la fibre traitée et le caoutchouc naturel	42
Figure III 7	Modèles proposés pour le greffage du silane sur la fibre PET et des interactions. entre la fibre traitée et le caoutchouc naturel	43
Figure IV 1	formule chimique de peroxyde DTBPIB	44

Liste des figures

Figure IV 2	Structure Chimique du Disulfure de tétraméthyle thiurame	45
Figure IV 3	schéma de dispositif d'élaboration de fibre à laboratoire	47
Figure IV 4	schéma de système de lavage de bouteille PET	49
Figure IV 5	système de séchage bouteille PET (vacuum dryer)	50
Figure IV 6	schéma de la ligne pour les fibres discontinues et de filaments continus	51
Figure IV 7	Sections les plus courantes des filaments	52
Figure IV 8	type de section de filière (a : creuse : b : solide)	53
Figure IV 9	refroidissement du filament	53
Figure IV 10	schéma de ligne d'étirage	54
Figure IV.11	schéma de la ligne d'étirage de fibre PET	55
Figure IV 12	dispositif de machine de frisage de fibre (Crimper)	55
Figure IV 13	photo de balance de précision	56
Figure IV 14	Dynamomètre type (YG001B)	58
Figure IV 15	organigramme de la partie expérimentale	59
Figure IV 16	l'évolution de Torque en fonction du temps pour un PP réticulé	62
Figure V.1	Spectres infrarouge des fibres PET	67
Figure V.2	Spectres infrarouge des fibres PET entre 400 et 1400cm ⁻¹	68
Figure V.3	Spectres infrarouge du polypropylène	69
Figure V.4	Spectres infrarouge du polypropylène et des composite iPP/07% (fibre PET) entre 400 et 1500cm ⁻¹ (creuse, solide).	70
Figure V.5	Spectres infrarouge du polypropylène et des composite iPP/07% (fibre PET) entre 1500cm ⁻¹ et 4000 cm ⁻¹ (creuse, solide).	71
Figure V.6	Spectres infrarouge du polypropylène et des composite iPP/ fibre PET (03den solide) entre 400 et 1500cm ⁻¹	71
Figure V.7	spectres IRTF du PP et des composites PP/07 %(Fibre PET 15den creuse) et iPP / 07 % fibre (PET 03 den solide) entre le 1500cm ⁻¹	72
Figure V.8	Spectre IRTF de l'iPP, XiPP et le composite XiPP / fibre PET dans l'intervalle 3300-2400 cm ⁻¹	73
Figure V.9	Spectre IRTF de l'iPP , XiPP et le composite XiPP / fibre PET dans l'intervalle 900-1600 cm ⁻¹	73

Liste des figures

Figure V.10	Spectre IRTF de l'iPP , XiPP et le composite XiPP / fibre PET (a : 600-700cm ⁻¹ , b : 800-900cm ⁻¹).	74
Figure V.11	Spectre IRTF de l'iPP, XiPP et le composite XiPP/ fibre PET dans l'intervalle 1600-1700 cm ⁻¹ .	74
Figure V.12	Thermogrammes de DSC de composite iPP/fibre PET à différents taux de fibre	75
Figure V.13	thermogrammes de DSC de composite iPP /fibre PET à différents taux de fibres	76
Figure V.14	thermogrammes de DSC de composite XiPP /fibre PET (creuse, solide).	76
Figure V.15	Diffractogrammes RX de la fibre PET.	77
Figure V.16	Diffractogrammes RX de polypropylène	78
Figure V.17	Diffractogrammes RX de composite Polypropylène fibre PET type 15den creuse.	79
Figure V.18	Diffractogrammes RX de composite XiPP/07 % fibre PET 15den creuse	79
Figure V.19	Diffractogrammes RX de composite XiPP fibre PET type 15den creuse	80
Figure V.20	Variations du couple de malaxage des composites iPP/Fibre PET en fonction du temps à (a : 03den solide, b : 06den creuse, 15den creuse).creuse).	81
Figure V.21	Variations du couple de malaxage des composites X iPP/Fibre PET en fonction du temps (a : 03den solide, b : 06den creuse, 15den creuse)	82
Figure V.22	la variation de Torque en fonction du taux de fibre au point Tb et Tc de composite XiPP en fonction de taux de fibre.	83
Figure V.23	Variations du couple de malaxage à la stabilité des composites PP/Fibre PET en fonction du taux de fibre à (a : 03den solide, b : 06den creuse, 15den creuse).	83
Figure V.24	La variation de la viscosité apparente en fonction de vitesse de cisaillement de composite iPP/fibre PET (solide, creuse).	84

Liste des figures

Figure V.25	La variation de la viscosité apparente en fonction de vitesse de cisaillement de composite XiPP/fibre PET (solide, creuse).	84
Figure V.26	variation de l'indice de fluidité de composite iPPv/ fibre PET on fonction de taux fibre (solide, creuse).	85
Figure V.27	Variations de module d'élasticité de composite PP/fibre PET on fonction de taux de fibre (solide, creuse).	85
Figure V.28	Variations de module d'élasticité de composite PP/fibre PET on fonction de taux de fibre (solide, creuse).	86
Figure V.29	Variations de module d'élasticité de composite XiPP/fibre PET on fonction de taux de fibre (creuse, solide).	87
Figure V.30	Variations de la déformation à la rupture des composites iPP/fibre PET avec taux de fibre (creuse, solide).	87
Figure V.31	Variations de la déformation à la rupture des composites XiPP/fibre PET avec taux de fibre (creuse, solide).	88
Figure V.32	Variation de la résilience avec entaille de composite iPPv/fibre PET en fonction de taux fibre (creuse, solide).	89
Figure V.33	Variation de la résilience sans entaille de composite iPPv/fibre PET (creuse, solide).	89
Figure V.34	Variation de la résilience avec entaille de composite XiPPv/fibre PET en fonction de taux fibre (creuse, solide).	90
Figure V.35	Variation de la résilience sans entaille de composite XiPPv/fibre PET en fonction de taux fibre (creuse, solide).	90

Liste des Symboles

iPP : Polypropylène isotactique

XiPP : Polypropylène isotactique réticulé

(A.R.) : Agents de réticulation

DCP : Peroxyde de dicumyle

TMTDS : Disulfure de tétraméthyle thiurame

S : Soufre

χ_c , iPP: Taux de cristallinité de l'iPP

χ_c . XiPP: Taux de cristallinité de l'iPP réticulé

L_c : épaisseur du cristal.

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

WAXS : Diffraction des Rayons X aux grands angles

DSC : Analyse Enthalpique Différentielle

DRA: Technique d'analyse rhéologique dynamique.

Den : densité

PET : polyéthylène téréphtalate

TMTM : Tétraméthyle Thiurame

MBTS : Disulfide de MercaptoBenzoThiazole

DCP : peroxyde de dicumyle

MEG : monoéthylène glycol

DMT : diméthyle téréphtalate

TPA : acide téréphtalique

PCI : pouvoir calorifique

APTMS : acryloxypropyltriméthoxysilane

TESPT : le bis-(3triéthoxysilylpropyl) tetrasulfane

I. Introduction Générale

Dans le cadre de la conception de matériaux doués de hautes performances, les recherches ont particulièrement porté ces dernières années sur la formulation des matériaux composites de haute qualité. En effet, les matériaux composites apportent de nombreux avantages fonctionnels : la légèreté, la résistance mécanique et chimique et la liberté de formes. Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la fatigue), et aussi grâce à leurs propriétés chimiques (résistance à la corrosion). Ils renforcent également la sécurité grâce à une meilleure tenue aux chocs et au feu. Ils offrent une meilleure isolation thermique ou phonique et, pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique. Ils enrichissent aussi les possibilités de conception en permettant d'alléger des structures et de réaliser des formes complexes, aptes à remplir plusieurs fonctions.

Par ailleurs, les matériaux composites à fibre se sont développés pendant le vingtième siècle grâce à la création des résines et des fibres synthétiques. A côté des composites naturels tels que le bois, l'homme a, depuis l'antiquité, élaboré un grand nombre de matériaux ou de structures composites; citons, dans le domaine de la construction, les fibres naturelles dans la boue. Les origines des composites avancés datent, toutefois, des années 1930. [1]

L'objectif de ce travail est fabrication de composite à base de polypropylène et de polypropylène réticulé avec différent type fibre synthétique (creuse, solide) produite par les usines de Récupération des bouteilles post-consommation de PET, et étudié les propriétés thermique, microscopique et mécanique.

Le mémoire a été structuré en deux parties, une théorique et l'autre expérimentale. Dans les chapitres de la partie théorique, une étude bibliographique assez approfondie sur les matériaux composites et le polypropylène réticulé a été établie, afin de mettre le point sur les caractéristiques générales, les propriétés, les méthodes d'élaboration, les champs d'applications et enfin les principaux derniers travaux de recherche effectués sur ces matériaux.

Introduction Générale

Dans la partie expérimentale, le mémoire divisé en deux parties la première c'est la fabrication de fibre au niveau de laboratoire ensuite nous étudier la caractérisation et le procédé de fabrication des fibres polyester discontinues à différents types (creuses, solides) à base de recyclage de bouteilles de PET.

La deuxième partie consiste à la fabrication de deux types de composites polypropylène et polypropylène réticulé à différents taux de fibre. On terminera ce travail par un chapitre des résultats et discussions.

CHAPITRE I
GENERALITES SUR LES MATERIAUX
COMPOSITES

I-1 Introduction

Les matériaux composites sont vieux comme le monde. Il y a plusieurs millénaires, les artisans de l’Egypte ancienne augmentaient déjà les propriétés mécaniques des briques par une adjonction de paille courte à l’argile fraîche. Certains matériaux naturels comme le bois (fibre de cellulose dans une matrice de lignine) et l’os (mélange complexe de collagène et de phosphate de calcium) sont des matériaux composites[2].

I-2 Généralité sur les matériaux composite

I-2.1 Définition d’un matériau composite

Un matériau composite est défini comme étant un assemblage d’au moins deux constituants non miscibles, mais ayant une forte capacité d’adaptation [2] .

Il n’existe pas de définition simple d’un matériau composite. En effet, un grand nombre de matériaux modernes sont des alliages. Ils sont constitués d’un mélange à l’échelle microscopique de plusieurs phases, de structure et de composition chimique distinctes, concourant de manière synergique aux propriétés physiques, chimiques ou mécaniques des matériaux. D’une manière stricte, certains alliages (ex. polystyrène choc, ABS) peuvent être classifiés comme matériaux composites. Les polymères chargés par des substances minérales divisées ($\text{TiO}_2\text{-CaCO}_3$) constituent également des matériaux composites ou des céramiques comme la porcelaine [3].

I-3 Caractéristiques générales

Un matériau composite est composé dans le cas général d’une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue [4] . Dans le cas de plusieurs phases discontinues de natures différentes, le composite est dit hybride. La phase continue est appelée la matrice. La phase discontinue est appelée le renfort ou matériau renforçant

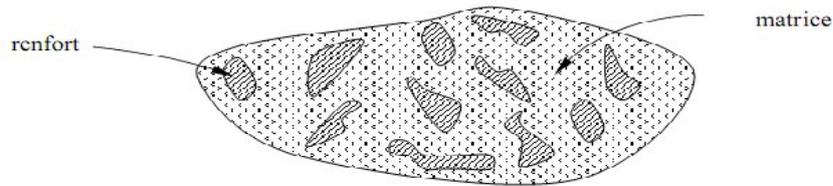


Figure I. 1 Matériaux composite [4].

Les propriétés des matériaux composites résultent [4]:

- des propriétés des matériaux constitutants;
- de leur distribution géométrique;
- de leur interaction.

Pour accéder à la description d'un matériau composite, il sera nécessaire de spécifier:

- la nature des constituants et leurs propriétés;
- la géométrie du renfort, sa distribution;
- la nature de l'interface matrice-renfort.

I-4. Classification des matériaux composites

Les composites peuvent être classés suivant la forme des composants ou suivant leurs natures

I-4.1. Classement suivant la nature des constituants

Selon la nature de la matrice, les matériaux composites sont classés suivant des composites à matrice organique, à matrice métallique ou à matrice minérale. Divers renforts sont associés à ces matrices, parmi ces composites [2, 3]

I-4-1.1 COMPOSITES A MATRICE ORGANIQUE

(Résine, charges) avec :

- des fibres minérales: verre, carbone, etc;
- des fibres organiques: Kevlar, polyamides, etc;
- des fibres métalliques: bore, aluminium, etc;

I-4-1.2 COMPOSITES A MATRICE METALLIQUE

(Alliages légers et ultralégers d'aluminium, de magnésium, de titane), avec:

- des fibres minérales: carbone, carbure de silicium (SiC);
- des fibres métalliques: bore;

- des fibres métallo-minérales: fibres de bore revêtues de carbure de silicium (B SiC).

I-4-1.3 COMPOSITES A MATRICE MINERALE (CERAMIQUE)

AVEC :

- des fibres métalliques: bore;
- des particules métalliques: cermets;
- des particules minérales: carbures, nitrures, oxydes réfractaires.

I-4.2 Classement suivant la morphologie

D'après la forme suivant laquelle se présente le renfort ou la matrice, on peut classer les Composites en [2] .

- composites à particules;
- composites à fibres courtes;
- composites à fibres longues, stratifiés;
- composites alvéolaires ou squelettes;
- lamifiés.

I-5 Matrices

Dans un grand nombre de cas, la matrice constituant le matériau composite est une résine Polymère. Les résines polymères existent en grand nombre et chacune à un domaine Particulier d'utilisation. Dans les applications où une tenue de la structure aux très hautes Températures est requise, des matériaux composites à matrice métallique, céramique ou Carbone sont utilisés. Dans le cas des matériaux en carbone des Températures de 2 200°C Peuvent êtres atteintes. La classification des types de matrices couramment rencontrées est Donnée sur la figure I. 2 [3].

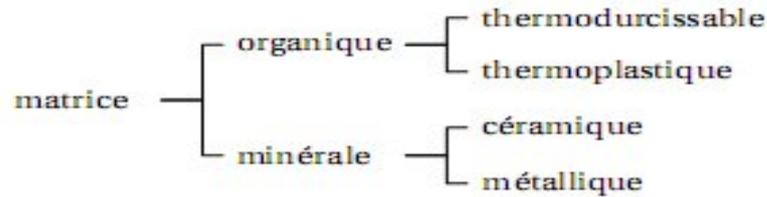


Figure I. 2 types de matrice [5].

I-5.1 Résines Thermodurcissables

Un polymère thermodurcissable est constitué d'un réseau tridimensionnel de macromolécules qui ne peut pas être déformé par chauffage tel que les thermoplastiques. Leur mise en œuvre se fait par réaction chimique. Les résines thermodurcissables ont des propriétés mécaniques élevées. Ces résines ne peuvent être mises en forme qu'une seule fois. Elles sont en solution sous forme de polymère non Réticulé en suspension dans des solvants. Les résines polyesters insaturées, les résines de Condensation (phénoliques, aminoplastes, furaniques) et les résines époxydes sont des résines Thermodurcissables. Les composants de base peuvent être liquides, en poudre, plus ou moins fine, ou en pâte [6].

Les principales résines thermodurcissables utilisées pour la mise en œuvre des matériaux Composites sont [7]:

- les résines polyesters insaturées, polyesters condensés, vinylesters;
- ✓ les résines de condensation: phénoliques, aminoplastes, furaniques;
- ✓ les résines époxydes

I-5.2 Résines thermoplastiques :

Les thermoplastiques sont constitués de macromolécules linéaires qui peuvent devenir mobiles entre elles lorsqu'on élève la température. La mise en œuvre se fait avec un apport d'énergie par chauffage ou par frottement, la matrice passe d'un état solide à un état plastique ou fondu [7]. Les résines thermoplastiques ont des propriétés mécaniques faibles. Les polychlorures de vinyle (PVC), les polyéthylènes, polypropylène, polystyrène, polycarbonate polyamide sont quelques exemples de ces résines thermoplastiques. Les résines thermoplastiques classiquement rencontrées sont PEEK [8].

I-5.3 Résines thermostables

Les résines thermostables se distinguent essentiellement des autres résines par leurs performances thermiques, puisque dans ces résines nous retrouvons les deux grandes familles des résines thermoplastiques et thermodurcissables. Les résines thermostables sont développées surtout dans les domaines de l'aviation et de l'espace, où les laboratoires cherchent à mettre au point de nouvelles résines. Parmi les résines thermostables, nous citons: les résines polyimides [9]

I-6 Agents de renfort

Les matériaux de renfort confèrent aux composites leurs caractéristiques mécaniques et permettent également d'améliorer certaines propriétés physiques [4]. Ils doivent également être compatibles avec la matrice du composite sur le plan chimique, c'est-à-dire assurer une adhérence inter faciale renfort-matrice suffisante et stable dans le temps. Les principaux types de renforts se distinguent par leur géométrie (particules, billes, fibres courtes, fibres longues), par leur disposition, notamment pour les fibres (aléatoire 3D, feutres, nappes de mat 2D, nappes unidirectionnelles, tissages 2D, tissages 3D) ou par leur nature [10].

Les renforts peuvent être d'origines diverses:

- végétale: bois, coton, jute, lin, sisal;
- minérale: alumine, amiante, mica;
- synthétique: polyester, polyamide;
- artificielle: bore, carbone, SiC, acier, tungstène.

I-6.1 Les fibres.

Une fibre est un filament fin et long de matière avec un diamètre généralement de l'ordre de quelques microns (7-30 μm) et avec un rapport longueur/diamètre entre cent et virtuellement infini pour les fibres continues[11].

Les fibres sont l'une des formes les plus extraordinaires de la matière. Elles sont souvent beaucoup plus résistantes et plus rigides que le même matériau sous forme massive. Elles ont des propriétés spécifiques remarquables, par exemple pour une résistance mécanique donnée, un fil d'acier sera trois ou quatre fois plus lourd que la plupart des fibres de

polymère. La finesse des fibres leur permet d'être tissées et drapées dans des formes complexes [12]

I-6.2 Classification des fibres

Les fibres peuvent être classées en trois catégories :

Les fibres naturelles les fibres régénérées et les fibres synthétiques (tableau)

On peut également distinguer entre fibre organique et les fibres minérales. Les fibres minérales d'origine naturelle telles que l'amiante ou synthétique comme les fibres céramiques sont utilisées essentiellement pour leurs propriétés mécaniques comme fibre renfort dans les matériaux composite pour leur propriétés réfracteurs (isolement thermique), pour l'obtention des fibres optique et de filament incandescent, pour la filtration de gaz ou de liquide, etc [13]

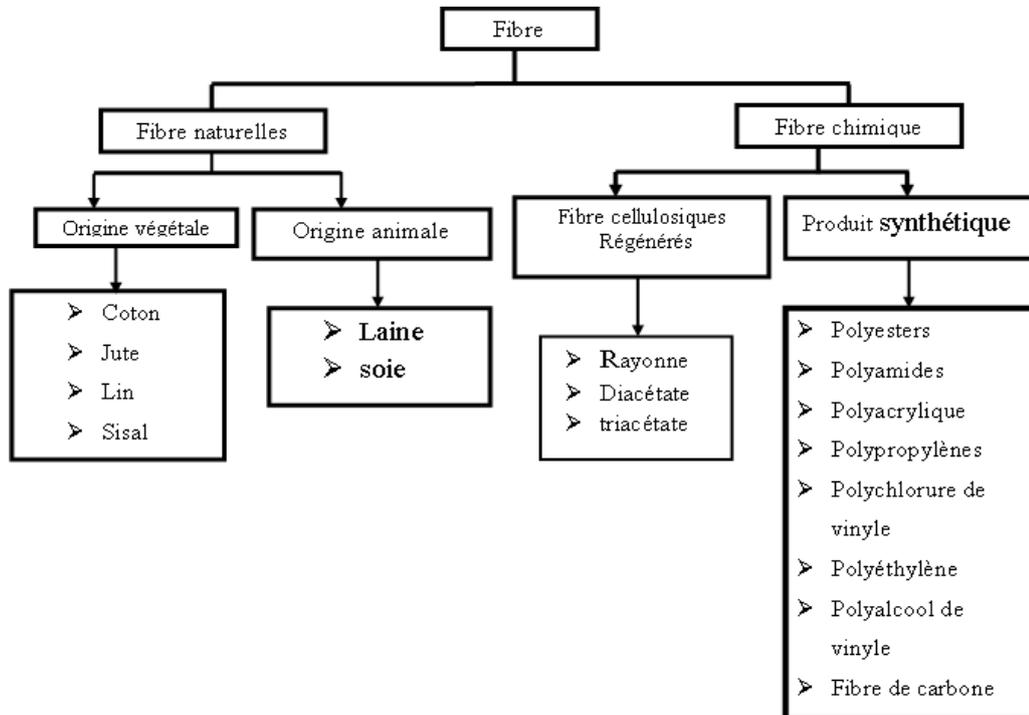


Figure I. 3 classification des fibres [13].

Les fibres organiques sont souvent utilisées comme fibre textiles et elles constituent le groupe le plus important conduisant aux textiles chimiques.

En effet, si les fibres textiles furent longtemps exclusivement naturelles et constituées par protéines d'origine animale comme la laine ou la soie ou par matières

cellulosiques comme le coton, les soies artificielles dérivées de la cellulose apparaissent à la fin du 19^{ème} siècle puisque la première robe faite à partir de fil nitrocellulose a été présentée en 1889 à l'exposition universelle de Paris par le comte HILAIRE DE CHARDONNET.

Les fibres totalement synthétiques ne se développèrent qu'à la veille de la deuxième guerre mondiale avec notamment le nylon ou le polyamide 6,6 découvert en 1935 par WALLACE CAROTHERS pour la firme Du Pont Nemours et le perlon ou polyamide 6 en 1938 par le DR. PAUL SCHALK DE I.G.FARBEN [14].

Ces inventions marquèrent le début de prodigieux développements puisqu'il existe aujourd'hui sur le marché mondial plus de cinq mille noms commerciaux de fibre chimiques bien que celles-ci ne concernent en fait qu'une dizaine de familles chimiques.

I-6.3 Les fibres naturelles

Pour élaboration les fibres naturelles classiques d'origine végétale (fibre cellulosiques) ou animale (poils et soie) nécessitent peu de traitement relevant de la chimie industrielle [15].

La plus importante est le coton composé d'environ 90% de cellulose. Il est légèrement coloré et doit être blanchi par peroxyde d'hydrogène ou l'hypochlorite de sodium. Ensuite un traitement par une solution de soude suivi rinçage à l'eau lui confère un aspect brillant et une meilleure affinité tinctoriale ; cette opération est le **mercerisage**.

Concernant l'amiante qui est une fibre naturelle minérale extraite de roches filamentaire, 95% du matériau industrielle provient de la **chrysolite** ou **serpentine** $Mg_3(SiO_5)(OH)_4$ alors que les 5% restants proviennent d' **amphiboles**. Le caractère cancérigène de ces fibres limite maintenant sévèrement leur utilisation comme matières filtrant, renforts de ciment et plâtres et vêtement de protection [14]

I-6.4 Les fibres chimiques

Les procédés et les technologies de mise en forme des fibres chimiques sont très variables selon les polymères utilisés et les produits à obtenir. A titre d'exemple, dans le domaine des fibres chimiques, les conformations recherchées peuvent être des mono filaments, des continus des fibres coupées des no-tissue, des flocks (fibres coupées très

courte, 0.2 à 2mm destinées à l'obtention de surfaces de type velours après collage sur le support), etc. Seul le procédé d'obtention de fils continu à partir d'un polymère fusible tel qu'un polyamide ou polyester sera décrit sommairement. On opère classique en trois étape distinctes : filage, étirage, texturation [16]

I-6-4.1 LES FIBRES CELLULOSIQUES REGENEREES :

Les anciens procédés consistant à partir de la nitrocellulose ou à dissoudre la cellulose en milieu basique dans une liqueur de **Schweitzer** $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ et à régénérer et à filer en milieu acide pour conduire aux **fibres cupro** ont été supplantés par les procédés aux rayons viscoses et acétate.[14]

A. PROCÉDES VISCOSE :

Dans le procédé viscosé la cellulose est transformée en un ester soluble en milieu alcalin puis elle est régénérée sous forme de filament de cellulose insoluble par extrusion en filières immergées en bain acide. La première étape consiste donc à transformer la cellulose en **alcin-cellulose** puis en **xanthate de cellulose** par réaction avec le sulfure de carbone CS_2

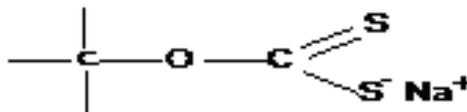


Figure I. 4 Xanthate (ou xanthogénate) de cellulose.

La solution sodique du xanthate est un collodion très visqueux. Son mûrissement qui est une hydrolyse lente conduit à la viscosé dont le filage est réalisé par voie humide dans un bain de réprécipitation à base de sulfate de zinc et d'acide sulfurique. La matière textile se présente soit sous forme de fibre continue (rayonne) soit sous forme de fibre coupée (fibranne) [13].

B. PROCÉDES ACÉTATE :

Dans le procédé acétate, la cellulose est d'abord acétylée au moyen de l'anhydride acétique. On obtient le triacétate de cellulose ou acétate primaire, soluble dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 , et qu'on file à sec c'est-à-dire par évaporation du solvant dans des cylindres « tuyaux d'orgue ». Une voie plus ancienne consistait en hydrolyse partielle

Complète est représentée par la réaction suivante :

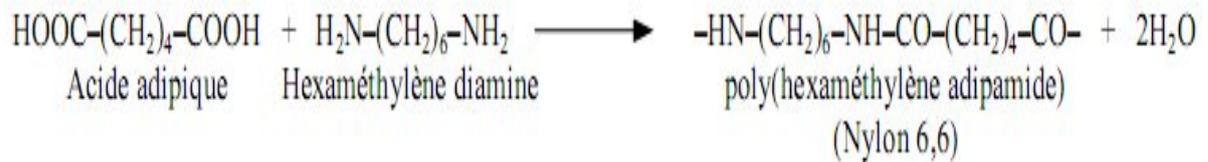


Figure I. 6 polyamide 6.6.

c) ARAMIDE ou kevlar.

Cette fibre commercialisée à partir de 1972 est la polyparaphénylène trépthalamide obtenu par action du chlorure de téréphtalyte avec la paraphénylènediamine. Elle est constituée de groupe amide $-\text{CO}-\text{NH}-$ dont la plupart sont liés à deux noyaux aromatique d'où leur appellation d'armide. les chaîne y sont fortement orientées suivant l'axe de la fibre et leur cohésion est renforcée par des liaisons hydrogène transversales (figure I.7). Il en résulte de bonnes qualités de rigidité, de résistance longitudinale, 10 à 20 fois supérieurs à ceux des fibres de nylon ou de polyester. L'anisotropie des fibres aramide fait qu'elles souvent associées à des fibres de carbone ou de verre isotrope dans des composite devant subir des Contraintes an compression [12]

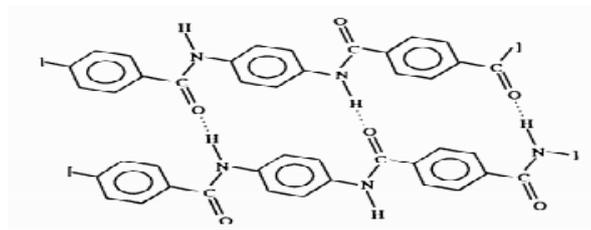


Figure I. 7 structure des fibres aramide [14].

d) Poly acrylonitrile.

Le poly acrylonitrile est une fibre polyacrylique, l'homopolymère ayant un point de fusion trop élevé, étant insoluble et fixant mal les colorant, on effectuée pour les usages textile une copolymérisation avec jusqu'à 10 à 15% d'un autre monomère tel que l'acétate ou le chlorure de vinyle, le styrène.etc

e. Le polypropylène polyéthylène :

Dans le domaine des fibres, celle de polyéthylène possèdent d'excellents modules dus à l'alignement de structure moléculaire parallèlement à l'axe de fibre. Ceci est obtenu par la voie sol -gel ou le polymère est mis en solution à faible concentration puis étiré

travers une filière. Les fibres produites par cette technique possèdent un module de 117GPa. La condition d'étirage de la fibre peuvent être optimisées à partir du polymère fondu. il faut noter que les propriétés mécanique chutent des 120°C [17].

f. Fibre de carbone

Les fibres modernes datent des années 50 ou des fibres de carbone de qualité acceptable ont été obtenues aux Etats-Unis par pyrolyse de fibre de rayonne. Cependant leur résistance étant un peut faible les développements ultérieurs portent principalement sur deux autres catégories de fibres : les fibres acryliques et les fibres réalisées par du Bari. La macromolécule de polyacrylonirile PAN est linéaire et la pyrolyse des fibres conduit à une structure uniquement d'atome de carbone. Pour obtenir le précurseur PAN le taux de comonomère est seulement de 1% à 2%, contrairement au cas de fibres polyacryliques à usage textile, c'est dans le but de préserver au maximum la cristallinité et la rigidité de la fibre tout en permettant un filage aisé et aussi d'abaisser la température de l'étape ultérieure d'oxydation. La fibre de PAN étant thermoplastique, il faut la réticuler par la technique classique d'oxydation partielle réalisée par chauffage à l'air à 250°C pendant 2 à 3 heures. L'étape de carbonisation s'effectue sous atmosphère d'azote à 1000-1500°C ce qui conduit l'élimination des atomes d'hydrogène, et d'oxygène a 1500 °C il reste que les atomes de carbone arrangés parallèlement à l'axe de fibre ; il n'y a pas l'ordre dans le sens transversal et une structure de type de graphite n'est jamais produite. Les fibres obtenues ont une pureté de 97% à 98 % en Carbone et une masse volumique inférieur à celle du graphite. la structure est poreuse la résistance à la traction est 3000à 5000 MPa et le module de 250GPa. Les fibres sont dites à haute résistance (HR). Afin d'obtenir des fibres à haut module HM, on effectue un passage dans un four dit graphitisation à 2500 -3000 °C la structure doivent alors proche de celle du graphite .le module atteint 500GPa mais en raison de plus grand cristallinité de ces fibres la résistance à la rupture diminue est seulement de l'ordre de 250 à 300MPa[18].

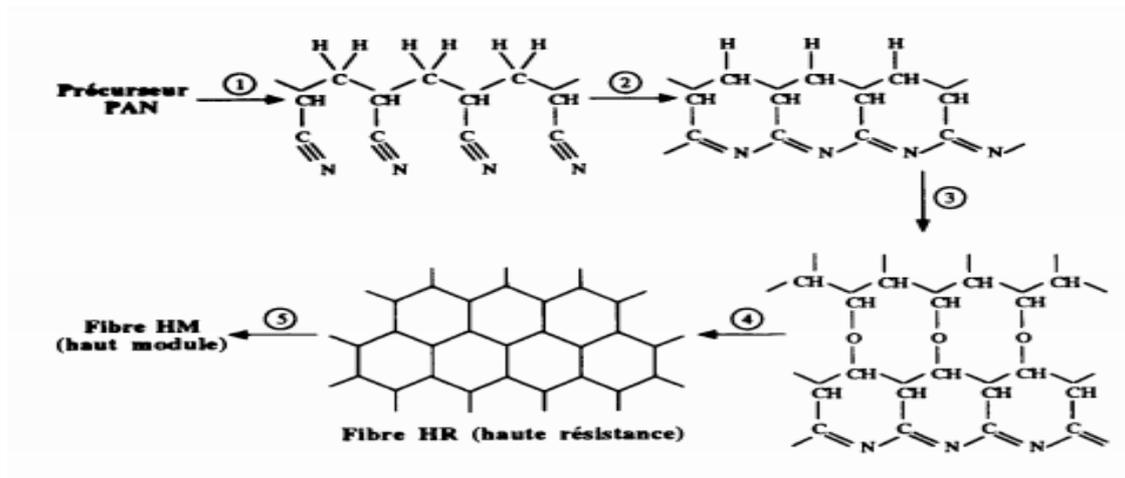


Figure I. 8: 1) filage ; 2 et 3 cyclisation et oxydation = 200 – 300 °C , 2 à 3 h à Lair ; 4 carbonisation : 100-1500°C , 5mn , sous atmosphère d'azote ; graphitisation : 2500-3000°C , 1mn sous atmosphère d'azote [14]

I-7 Architecture de renforcement

Afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques des structures en composites, il est nécessaire de jouer sur la texture des renforts (leur architecture) pour créer une charpente résistante adaptée aux

I-7.1 Unidirectionnelle

Les fibres sont orientées dans une même direction ; elles sont parallèles et peuvent se présenter Sous deux formes :

- ✓ Sans liaison particulière (roving);
- ✓ Reliées par un fil (nappes).

I-7.2 Multidirectionnelle aléatoire

Il est possible de fabriquer des composites avec des fibres disposées dans trois directions. Par construction tous les composites sont fortement anisotropes, puisque la rigidité et la résistance des fibres sont de l'ordre de 50 à 100 fois supérieures à celles des résines [14]. Elles peuvent se présenter sous les formes : · Fibres coupées et broyées, sans arrangement particulier, Feutre de fibres agglomérées par un liant : le mat peut être à fibres courtes. (Longueur Inférieure à 50 mm), sans orientation particulière ou à fibres continues.

I-7.3 Orientée

Le tissu comporte des fils de chaîne ou de trame (fibres bidirectionnelles) ; suivant le mode de Croisement de la trame et de la chaîne, le tissu sera une toile, un sergé ou un satin. On réalise également, pour des applications particulières (aérospatiale, défense), des armatures de renforcements bi-ou tridimensionnelles. On réalise aussi des plaques ou coques dont la raideur et la résistance varient avec la direction de la sollicitation contraintes mécaniques. En fonction des propriétés recherchées, on rencontre plusieurs architectures de renforcements (Figure I.10) [10]

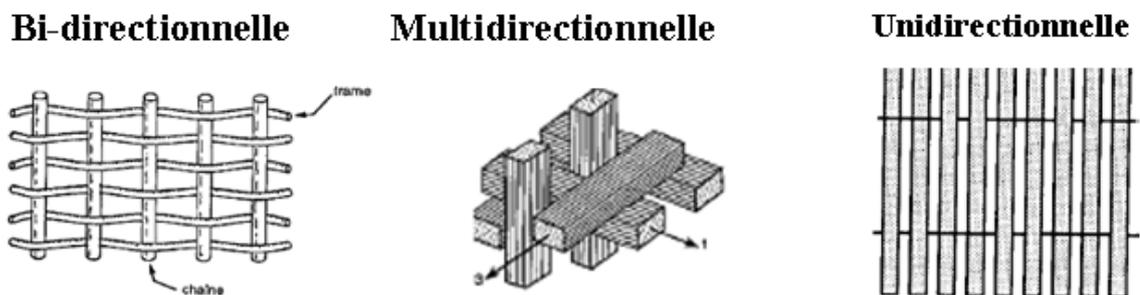


Figure I.10 Principales orientations des fibres.

Certaines composites Hautes Performances (HP) utilisent des structures de fibres à orientation Maîtrisée pour des performances mécaniques élevées.

I-8 Secteurs d'application des composites

Les composites sont largement utilisés dans l'industrie, parce qu'ils présentent de bonnes Caractéristiques telles la rigidité, légèreté et résistance à des contraintes d'origine mécanique ainsi qu'à celles d'origine thermique [19].

Le choix des matériaux, tel que l'industrie aéronautique, aérospatiale, automobile, ferroviaire, sports et loisirs, bâtiment, génie civil est toujours un problème complexe où le comportement coût/performance règne en maître. Les composites de haute performance ont été longtemps confinés dans l'aéronautique civile à des pièces de structure secondaire (habillage intérieur, volets), plus rarement primaire et jamais à la voilure, car il se posait deux difficultés :

- Coûts élevés par rapport à l'aluminium,
- Risques de délaminage interdisant le vol sur les structures aérodynamiques chargées [15]

Chapitre II :
LES POLYPROPYLENES.

Généralités sur le Polypropylène

II-1 Structure moléculaire et stéréorégularité du polypropylène

Le polypropylène est une polyoléfine saturée formée de chaînes linéaires constituées des motifs propylène (CH₂=CH-CH₃) répétés par la polymérisation dont la formule est Représentée sur la figure. II.1 [20]

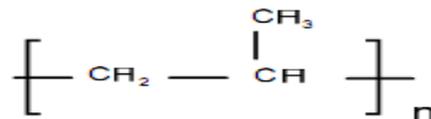
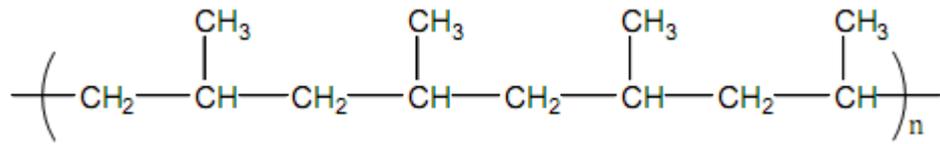
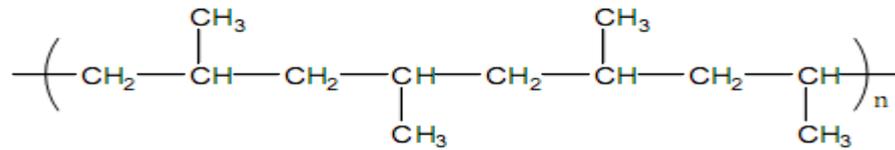


Figure II 1 Unité de répétition du polypropylène

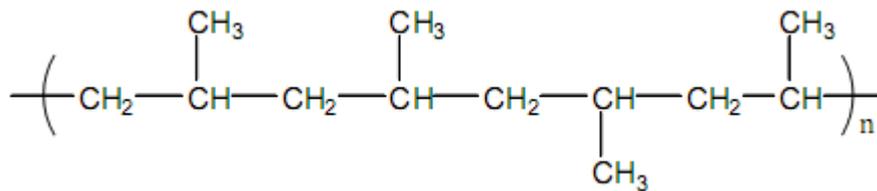
Le polypropylène est le plus récent des matières plastiques de masse. En quelques années, ce matériau a atteint un développement et une variété d'applications sans précédent. Il a été obtenu en 1954 par Giulio Natta [21]. Il existe trois conformations possibles pour le polypropylène, celles-ci étant déterminées par la position du groupement méthyle (CH₃) disposé d'une façon ordonnée ou pas le long de la chaîne principale du polymère. Avec une structure géométrique cristalline régulière. Natta emploie le terme « isotactique » pour décrire ce polymère (iPP). Les chaînes d'un polymère isotactique peuvent se rapprocher les unes des autres pour former un solide ordonné. En 1957 l'iPP est commercialisé tandis que le polypropène syndiotactique (sPP) est industrialisé à partir de 1992, ainsi que le polypropylène atactique (aPP). Les différentes configurations possibles sont présentées sur la figure II-2 [22].



Isotactique polypropylène



Syndiotactique polypropylène



Atactique polypropylène

Figure II 2 structure de polypropylène [20]

Représentation d'une chaîne d'un polypropylène, a) polypropylène Représentation d'une chaîne d'un polypropylène : Structure polypropylène isotactique, b) polypropylène Syndiotactique c) polypropylène atactique [18] .

Les chaînes de polypropylène isotactique et syndiotactique peuvent s'aligner les une par Rapport aux autres du fait de leur stéréorégularité et ainsi former des structures cristallines.

La cristallinité, en particulier la vitesse de cristallisation, est un paramètre important à prendre en compte pour la réalisation et l'étude des propriétés mécaniques de filaments élastiques à base de matériaux semi-cristallins

II-2 Cristallisation du Polypropylène

Le polypropylène isotactique est un polymère semi-cristallin. Sa morphologie se présente localement comme un ensemble de lamelles cristallines, séparées entre elles par une phase amorphe, cela est montré sur la figure II-3.

Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaînes macromoléculaires appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps [21].

Les matériaux semi-cristallins ont la particularité de pouvoir cristalliser lorsqu'ils se trouvent à des températures entre leur température de transition vitreuse T_g et leur température de fusion T_f . Néanmoins, seule une partie des chaînes peut cristalliser et former ainsi les zones cristallines, le reste constitue la zone amorphe.

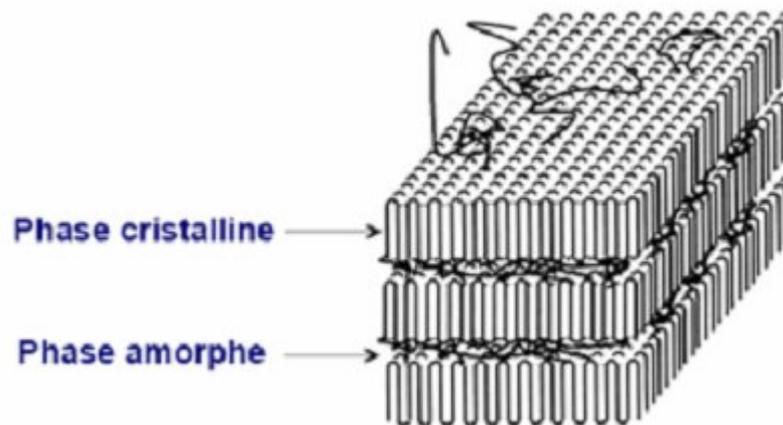


Figure II 3 structure d'un polymère semi-cristallin .

Il existe trois manières différentes de faire cristalliser un polymère semi-cristallin :

La cristallisation non-isotherme, la cristallisation isotherme, appelée recuit, et enfin la cristallisation induite [22, 23].

La formation de structures cristallines fait intervenir deux mécanismes :

- Dans un premier temps, une partie des chaînes s'arrangent entre elles pour former des structures très organisées sous forme de lamelles cristallines constituées de mailles cubiques, orthorhombiques et hexagonales. Ces premiers arrangements constituent des germes de cristallisation.
- Les lamelles formées au cours de l'étape précédente croissent à partir du germe de manière radiale pour former à l'échelle supérieure une structure

tridimensionnelle : le sphérolite. Un échantillon de polymère semi-cristallin est constitué d'un nombre élevé de sphérolites.

Au sein du sphérolite, la zone inter et intra-laellaire est généralement constituée de phase amorphe.

- Dans un polymère semi-cristallin, les sphérolites sont contigus et leur diamètre est déterminé par le nombre de germes formés qui dépend des conditions de cristallisation.

La figure présente un modèle de sphérolite avec une vision détaillée d'empilement de lamelles.

Les taux de cristallinité et la structure cristalline, en particulier la forme des sphérolites ainsi que la structure et l'organisation des lamelles de la nature du polymère (nature des chaînes), l'histoire thermique et les conditions de cristallisation [24]

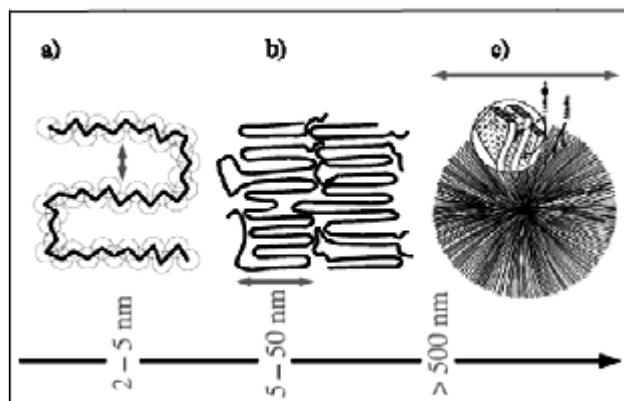


Figure II 4 illustration des différentes structures composant un cristal de polymère.

a) Modèle faisceaux, b) modèle de lamelles et c) structure sphérolitique

II-3 Structure Cristalline du Polypropylène Isotactique (Polymorphisme).

Le polymorphisme est un phénomène commun chez les polymères cristallins, également dans le polypropylène. De nombreux investigateurs ont observé que, le polypropylène isotactique peut se présenter sous quatre formes cristallines différentes selon les conditions de cristallisation [25], qui sont les formes α, β, γ , et une structure cristalline mesomorphique (structure smectique) .il est important de noter que quelque soit la forme cristalline ; les chaînes trouvent toujours en conformation de type hélice 3_1 une hélice a trois plis , qui favorise l'arrangement régulier entre elles et la formation des

structures cristallines. Elle indique qu'elle prend trois unités de monomères pour faire un tour hélicoïdal. L'hélice peut être des deux côtés gauche ou droit, avec une période de 605\AA , montrée sur l'hélice. En outre, l'orientation de la bande C-CH₃ en représentant l'axe de la chaîne, peut être en haut ou en bas

Les conformations du haut et du bas se chevauchent les uns sur les autres en tournant avec 180° autour de l'axe normal de la chaîne, qui a comme conséquences quatre configurations possible distinguées relative à leur axe de référence.

II-4. Propriétés du Polypropylène Isotactique

Le polypropylène isotactique est encore aujourd'hui la forme isomère la plus intéressante en particulier grâce à son taux de cristallinité relativement élevé comparé aux formes syndiotactiques et atactiques ainsi qu'à sa facilité de mise en œuvre. Il possède une gamme de température de fusion comprises entre 140°C et 165°C et une température de transition vitreuse comprise entre -20°C et 10°C selon les grades, ce qui fait de l'iPP une polyoléfine de grande commodité. Sa température de fusion relativement basse ainsi que ses propriétés de viscosité intéressantes facilitent sa mise en œuvre. En effet, l'iPP possède une bonne aptitude à la cristallisation avec des taux de cristallinité compris entre 40 % et 50 % selon les conditions de cristallisation, la nature, l'histoire thermique de l'échantillon. Par ailleurs la vitesse de cristallisation élevée de l'iPP favorise sa mise en forme[26].

II-5 Applications du Polypropylène Isotactique

Tous les paramètres cités auparavant contribuent à faire de l'iPP un polymère de grande commodité et c'est pourquoi il est très utilisé pour des applications dans des secteurs extrêmement différent tel que l'agriculture, l'industrie automobile, le transport, dans l'alimentaire et le secteur médical, comme la fabrication de fibres synthétiques (tapis, moquettes, cordes, ficelles et de sacs tissés à haute résistance, de géotextiles et de géomembranes) [27, 28], réalisation de films par extrusion, on trouve beaucoup de pièces moulées en polypropylène pour la construction automobile, notamment les pare-chocs, les tableaux de bord ainsi que les réservoirs d'essence et de liquide de frein

Le polypropylène est aussi beaucoup utilisé pour les emballages alimentaires pour sa résistance à la graisse (exemple : emballages de beurre) et son aspect brillant. Il est également utilisé pour la fabrication de tissus d'ameublement, de vêtements

professionnels jetables (combinaisons de peinture, masques chirurgicaux, etc.), des pailles à boire sont également fabriquées en polypropylène.

En longueur nominale de 6 à 18 mm, la fibre de polypropylène est l'adjuvant idéal dans les mélanges en béton pour diminuer le retrait plastique, les fissurations et les lézardes, et augmenter les propriétés de la surface du béton

Il présente également d'autres avantages tel qu'il est bon marché, inodore, non toxique et en raison de son aspect brillant et de sa résistance (flacons, films, pots), très résistant à la fatigue et à la flexion (fabrication de charnières), très peu dense, chimiquement inerte, stérilisable et recyclable ,C'est en plus un excellent isolant électrique, sa résistance à l'abrasion et à la chaleur est remarquable. Le polypropylène est par contre fragile (cassant) à basse température (car sa Tg est proche de la température ambiante), sensible aux UV, moins résistant à l'oxydation[19].

II- 6 TECHNIQUES DE MODIFICATION DU POLYPROPYLENE

La modification chimique des polymères consiste en une modification de la nature des Groupements réactifs portés par une chaîne polymère, elle peut avoir lieu sur les groupes, fonctionnels ou les insaturations en bout de chaîne, sur les chaînes latérales ou au niveau du squelette principal des polymères.

II-6.2. Modification par réticulation

Actuellement, la réticulation de l'iPP est un défit porteur car elle modifie de manière Conséquente les caractéristiques techniques initiales du polymère et permet d'ajouter à ces propriétés intrinsèques de nouvelles propriétés intéressantes. Elle confère des propriétés d'insolubilité, d'infusibilité de ductibilité et une très nette amélioration de sa stabilité dimensionnelle en température. Ces propriétés sont exploitées dans des applications spécifiques.

Plusieurs techniques de réticulation sont proposées sous forme de brevets et publications nous citerons quelques unes

II-6.3 Réticulation par les Silanes (SiH₄)

Le principe de la réticulation des polymères par les silanes est qu'un organo-silane insaturé ayant la formule générale de RR'SiY₂, d'où R est le radical hydrocarbonoxy, Chaque Y représente le radical organique hydrolysable et R' représente le radical R ou le radical Y, qui réagi avec les radicaux libres générés dans les polyoléfines, comme le

vinyltriméthoxysilane et une petite quantité de peroxyde sont mélangés avec les polyoléfines. Sous l'influence des radicaux alkyl formés par le peroxyde le vinyl silane est fixé sur la chaîne polymérique, pour le cas du polypropylène isotactique le silane est fixé sur le carbone tertiaire suivie par la transformation et la fabrication du produit fini, et particulièrement la fabrication des pièces avec insertion des métaux (pièces techniques des voitures), ensuite ces pièces sont traitées avec de l'eau chaude ou de la vapeur, on aboutit à une réticulation contrôlée.

Cette technique est aussi utilisée pour la fabrication des tuyaux et tubes en polyéthylène PE réticulé [29].

II-6.4 Réticulation par les Acrylates

F.Romani et al. [30] ont développé ces dernières années une nouvelle technique. Ils ont proposé une autre méthode de réticulation chimique du polypropylène en utilisant le peroxyde et le furane ou le Bis-maleimide, agents de base promoteur de la réticulation. Vu que le polypropylène isotactique, se dégrade à travers le mécanisme de scission β . La réticulation est partiellement observée à des concentrations élevées de peroxyde en employant des peroxydes dérivés des peroxydes acyle aromatique. Ces initiateurs créés, à travers la décomposition des radicaux aromatiques, qui arrachent préférentiellement l'atome d'hydrogène du méthyle ou les groupes méthylène dans la chaîne du polypropylène, et ne conduit pas à la scission β à travers la recombinaison.

En ajoutant un agent capable de donner une addition rapide au macroradical, il est possible de prévenir la dégradation de chaînes, spécialement si le nouveau macroradical n'est pas capable d'arracher l'hydrogène du carbone tertiaire présent dans les chaînes macromoléculaires du polypropylène (macroradical stabilisé).

Le macroradical ainsi formé mène à des liaisons intermoléculaires à travers le couplage avec des radicaux stables également avec un macroradical non-terminé comme le montre la figure II.5.

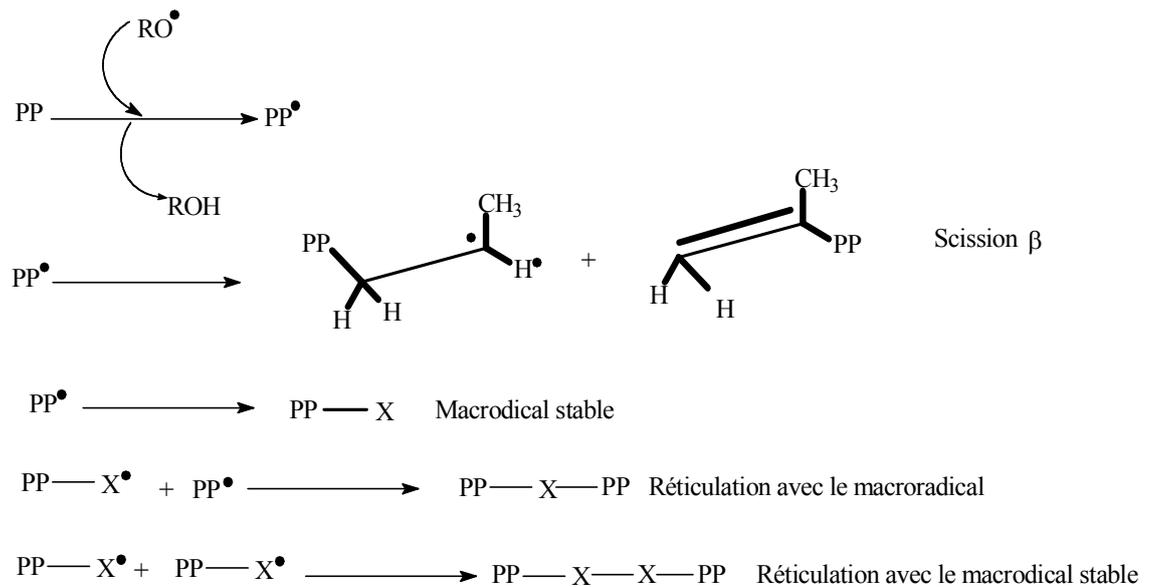
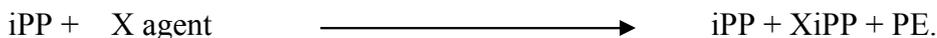


Figure II 5 Réactions des macroradicaux polypropylène avec l'agent [30].

II-6.5 Autres méthodes de réticulation

S.Bouhelal et al. [31] ils ont modifié la structure du polypropylène par voie chimique pour obtenir un polypropylène isotactique réticulé par extrusion réactive en utilisant le peroxyde de dicumyle, du soufre actif avec trois types d'accélérateurs, le Disulfide de Tétraméthyle Thiurame (TMTD), le Monosulfide de Tétraméthyle Thiurame (TMTM) et le Disulfide de MercaptoBenzoThiazole (MBTS) qui augmentent sa vitesse d'activation, afin de montrer la réversibilité de la réaction de réticulation et confirmer la génération des chaînes éthyléniques, qui est la conséquence du processus de réticulation de l'iPP.



Tous les résultats confirment que le processus de réticulation développé pour la réticulation de l'iPP mène à la formation de nouvelles chaînes éthyléniques au dépend de l'iPP avec une proportion de 20-30 %.

En utilisant deux différentes concentrations des trois types d'accélérateurs les résultats obtenus sont similaires, mais ils diffèrent dans leur efficacité.

Le PE résultant est semi-cristallin et son degré de cristallinité est de 27-30 %, cette structure cristalline n'est pas tellement affectée par le type ou la concentration des agents de réticulation, tandis que la présence de la fraction éthylénique amorphe formée au cours du processus contribue à l'amélioration de la résistance au choc élevée.

S.Bouhelal et al. [32] ont également fait appel à la même technique de réticulation du polypropylène isotactique en utilisant différentes formulations, les auteurs ont étudiés l'influence du processus de réticulation sur les propriétés dynamiques mécaniques en utilisant le plastographe et sur les propriétés structurales à partir des analyses DSC et de WAXS du matériau obtenu.

L'étude rhéologique menée montre que la réticulation a eu lieu avec génération d'une quantité de PE (25-29%).

Ils sont arrivés à ce que la nouvelle méthode développée pour la réticulation réversible de l'iPP donne une solution promettant d'obtenir une amélioration de la résistance à l'impact du matériau, comparable à celle montrée par les élastomères conventionnels.

L'iPP modifié devient ductile, La cristallinité et les propriétés micromécaniques de l'iPP réticulé sont légèrement inférieures que celles du matériau non modifié.

En résumé, l'iPP réversiblement réticulé est un matériau innovateur du point de vue mécanique. En outre, la réactivité de l'iPP réticulé surmonte le problème de recyclage, c'est un autre aspect qui va probablement améliorer un large domaine d'utilisation de ce matériau.

Aussi **S.Bouhelal et al.** en étudiant la réticulation réversible des mélanges de polypropylène isotactique et du polyéthylène basse densité (iPP/PEBD) en présence de peroxyde de dicumyle (DCP), de soufre et de différents accélérateurs tels que le Disulfide Tetramethylthiuram (TMTD), le Monosulfide Tetramethylthiuram (TMTM) et le Disulfide Mercaptobenzothiazole (MBTS) avec plusieurs compositions, en utilisant l'extrusion réactive, ont aboutis aux conclusions suivantes :

1- Sachant que le PE est un polymère facile à réticuler et d'ailleurs le plus utilisé, contrairement au iPP qui est considéré comme un polymère non réticulable, car sous l'effet d'irradiation ou un traitement avec le peroxyde il subit une dégradation par scission β , ceci est dû à la faible stabilité de l'atome d'hydrogène des macroradicaux.

2- Le point de fusion T_m , la cristallinité α , l'épaisseur du cristal et les valeurs de micro dureté demeurent pratiquement les mêmes pour tous les échantillons de PEBD avant et après réticulation, la résistance au choc des échantillons réticulés est améliorée, et deviennent ductile.

3- Les échantillons réticulés montrent des valeurs α et H légèrement inférieur à celle du non modifié. Plus intéressant les processus provoquent l'apparition d'une petite quantité de PE et l'augmentation de la résistance au choc.

4- Pour les mélanges iPP/PEBD (50/50) et (70/30) les valeurs de cristallinité (à partir de

WAXS et DSC) sont identiques à celles des matériaux non modifiés, la dureté est légèrement improvisée dans les mélanges réticulés.

5- Ils ont remarqué aussi que dans les mélanges réticulés le pic de fusion du iPP maintient plus ou moins sa forme par rapport aux non réticulés, par contre celui du PEBD augmente, probablement ces effets sont liés au processus de réticulation du composant de l'iPP, qui se produit en cas de réticulation des échantillons de l'iPP purs, qui donne la formation d'une quantité de PE qui s'ajoute au PEHD initialement présent. Ceci est expliqué par l'attaque des oxyradicaux du peroxyde, du carbone tertiaire de l'iPP, qui mène à la formation d'une double liaison et réagit en force avec l'atome d'H des groupes méthyle.

Le processus donne à la fin la formation des chaînes éthyléniques branchées. Ainsi que dans les mélanges réticulés (iPP / PEBD), ils ont remarqués l'augmentation du pic PE, probablement du aux nouvelles chaînes de PE générées. Ces chaînes sont responsables de l'amélioration de la résistance au choc de tous les échantillons. Cet effet est bien montré dans les mélanges (iPP / PEBD) 30/70, il est accompagné par un comportement ductile.

En fin ils ont conclu que la méthode initialement développée pour la réticulation réversible de l'iPP, est applicable pour les différentes compositions des mélanges iPP/PEBD, utilisant l'extrusion réactive.

Différents équipements sont destinés aux modifications chimiques, utilisés comme des Réacteurs chimiques basés sur la possibilité du contrôle du procédé tels que les mélangeurs internes, les malaxeurs, les extrudeuses mono-vis, et les extrudeuses double-vis.

**Chapitre III VALORISATION
DES DECHETS PET EN
FILAMENTS**

III. recyclage des bouteilles en PET :

III-1 Introduction

Le recyclage est devenu au fil des ans une nécessité écologique et un enjeu économique important, parce que l'utilisation actuelle d'emballage alimentaire (entre autres) est en constante augmentation et qu'elle engendre la production d'une grande diversité de déchets. L'emballage de demain sera vraisemblablement un emballage écologique constitué de matériaux recyclés ou de matériaux issus de ressources renouvelables et/ou biodégradables/ composants stables. L'intérêt de développer les procédés de transformation de matériaux de grande consommation comme les bouteilles alimentaires est grand, puisque cela permettra de pallier aux problèmes environnementaux de stockage des déchets et contribuera à augmenter de façon sensible la durée de vie du matériau [33].

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère semi-cristallin connu pour son utilisation dans la fabrication de fibres mais surtout de bouteilles de grande consommation. Son intérêt est qu'il présente de bonnes propriétés mécaniques et chimiques, ainsi qu'une bonne stabilité thermique, une excellente transparence associée à de bonnes propriétés barrières (perméabilité aux gaz, aux contaminants). Le recyclage de ce matériau par transformation à l'état fondu a fait l'objet de nombreuses recherches, afin de limiter les processus de dégradation qui conduisent à une perte des propriétés macroscopiques du polymère. Malgré l'intérêt porté à ce matériau, sa reconversion dans le domaine de l'emballage alimentaire reste encore très limitée, puisque ses propriétés barrières après mise en œuvre ne sont pas satisfaisantes pour ce type d'application, la législation régissant la production d'emballages alimentaires étant très stricte notamment pour des raisons de sécurité sanitaire puisque la migration de contaminants issus de la dégradation du matériau par exemple peut nuire à la qualité de l'aliment emballé [33].

III-2 Valorisation du PET

Bouteilles, boîtes alimentaires, flacons, pots, films ou encore barquettes, le poly (éthylène téréphtalate) (PET) est omniprésent dans l'emballage alimentaire[34]. Les bouteilles en PET sont produites à partir de dérivés du pétrole. Au niveau mondial, la fabrication de bouteilles en PET requiert chaque année 2.7 millions de tonnes de ce polymère. La nécessité de recycler cette matière est devenue une priorité à cause du coût élevé de la matière première. La collecte et le recyclage de ces bouteilles connaissent un taux de croissance étonnant[35]. C'est ce que présente la figure ci-dessous **figure III.1**.

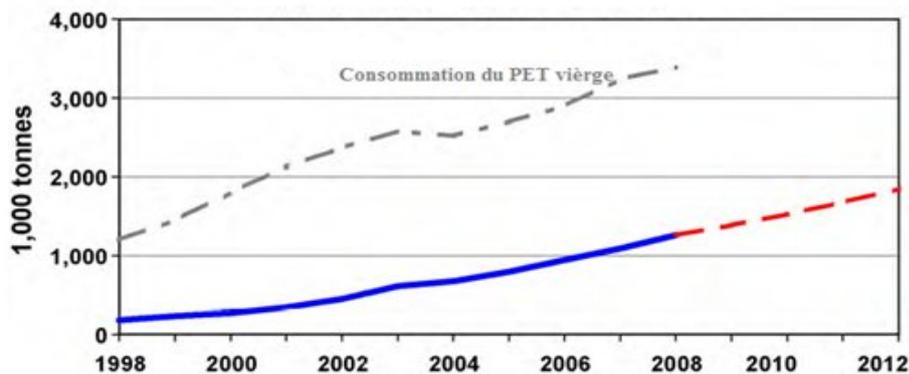


Figure III 1 Collecte des bouteilles PET en Europe [36].

III-3 Modes de valorisation:

La valorisation des plastiques est possible par trois méthodes bien distinctes : la valorisation énergétique conduisant à la destruction totale du matériau ; la valorisation matière se caractérisée par deux méthodes : le recyclage chimique qui conduit à la production de monomères par dégradation du polymère recyclé et le recyclage mécanique qui consiste à produire de nouveaux matériaux à base de PET recyclé[37].

III-4 Le recyclage chimique

Cette méthode consiste à dépolymériser le PET afin de récupérer ses monomères qui sont principalement l'acide téréphtalique (TPA), le diméthyle téréphtalate (DMT) et le monoéthylène glycol (MEG). La méthode permet aussi d'obtenir des oligomères ($n \leq 8$)

par une dépolymérisation partielle du polymère. Le recyclage chimique du PET peut se faire suivant plusieurs procédés: l'hydrolyse, la méthanolyse, ou la glycolyse. En effet, la dépolymérisation du PET est possible grâce à la réversibilité de la transestérification dont l'équilibre est déplacé dans le sens de la dépolymérisation en excès de produit de la réaction. Le gros désavantage de ce mode de valorisation est son coût élevé qui en fait pour le moment une méthode peu utilisée [33].

III-5 La valorisation énergétique

La valorisation énergétique consiste à utiliser les matières plastiques comme combustibles et à récupérer ainsi l'énergie dégagée. Cette opération se déroule dans une unité d'incinération de déchets de matières plastiques. Compte tenu du pouvoir calorifique élevé des polymères, le recyclage énergétique est très efficace pour des déchets plastiques souillés ou non triés qui ne sont donc pas réutilisables. A titre d'exemple, le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du PET est de 33 MJ.kg^{-1} alors que celui du charbon est de 29 MJ.kg^{-1} .

Ce type de valorisation conduit cependant à des émissions de gaz et de fumées contribuant à l'effet de serre. De plus, les résidus solides (mâchefers) et les cendres formées lors de la combustion doivent être traités et stockés[35].

III-6 Le recyclage mécanique

Le recyclage matière a pour but d'utiliser les matières plastiques usagées dans la production d'un nouvel objet. Le processus consiste à identifier les différentes sources de déchets du plastique à recycler (qui correspond en général à leurs domaines d'applications), à les collecter, à les trier, à les broyer, puis à les régénérer. La séparation est nécessaire à l'obtention de lots de matière purifiés. Le plastique peut être ensuite transformé en produits finis[38]. Dans cette mode de valorisation, il n'y a pas de destruction majeure de la structure chimique du polymère, tout au plus quelques modifications de ses propriétés physiques. L'inconvénient majeur du recyclage mécanique est la présence d'eau et de contaminants dans le matériau pendant la mise en œuvre, qui engendre ou catalyse les réactions de dégradation responsable de la diminution de masse molaire de la résine recyclée. Les scissions de chaînes sont responsables de la diminution de viscosité du matériau et donc de la perte de ses propriétés mécaniques, du jaunissement de la résine et parfois même du blocage de

l'extrudeuse dû à l'oxydation des chaînes dans certaines conditions de mise en œuvre[33, 37]

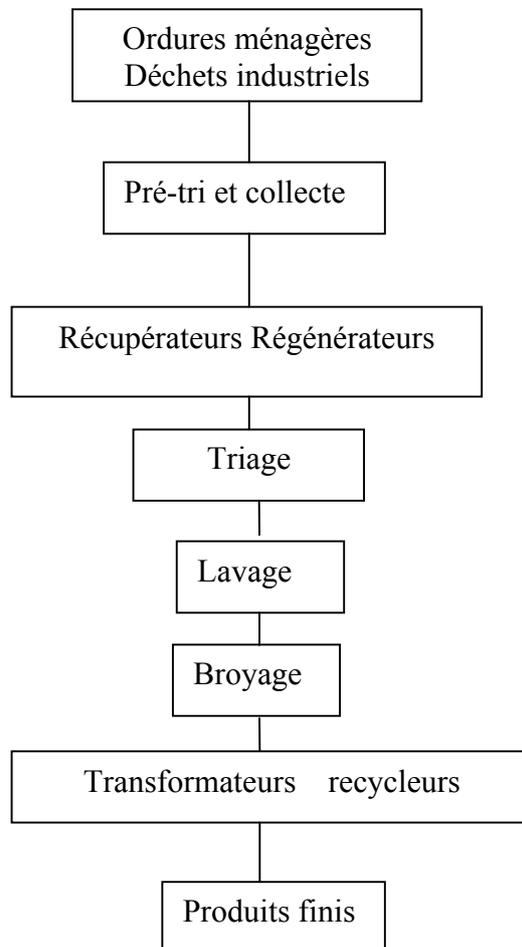


Figure III 2 Schéma simplifié du traitement de déchets en vue du recyclage physique [37].

III-6 Les contaminants du PET recyclé

Plusieurs types de contaminants peuvent entraîner des dégradations de la matrice PET lors de sa transformation comme les acides, l'eau, l'acétaldéhyde...etc.

III-6.1 Les contaminants producteurs d'acide

Ces contaminants sont probablement les plus problématiques car ils créent des acides qui catalysent la dégradation hydrolytique des fonctions ester du PET lors de sa mise en œuvre **figure III.3.**

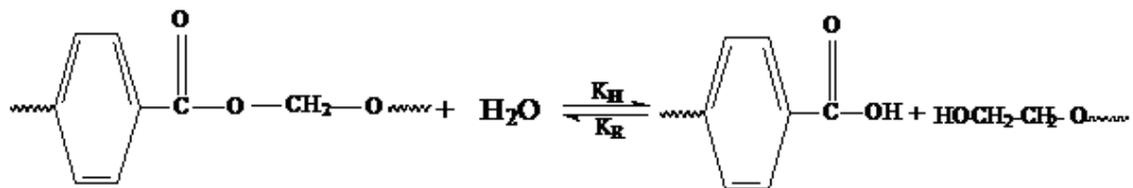


Figure III.3 Réaction de dégradation hydrolytique des chaînes de PET [33].

Les principaux contaminants producteurs d'acide sont les adhésifs (polyvinylacétate) qui conduisent à la formation d'acide acétique et favorisent la création d'acide abiétique et le polychlorure de vinyle (PVC) qui forme de l'acide chlorhydrique en se dégradant. Le taux de PVC présent dans le PET ne doit pas dépasser 50 ppm pour avoir une dégradation hydrolytique négligeable. La présence de PVC augmente aussi le taux d'oligomères cycliques lors de la mise en œuvre du PET.

III.6.2 L'acétaldéhyde

L'acétaldéhyde est le produit principal de la dégradation du PET. Il est formé par tautomérisation d'alcool vinylique, lui même obtenu lors de la recombinaison de l'ester vinylique en bout de chaîne figure III.4. Le problème majeur de ce contaminant est qu'il peut migrer dans les aliments, il est cependant possible de limiter sa présence en effectuant la mise en œuvre à l'état fondu sous vide [35].

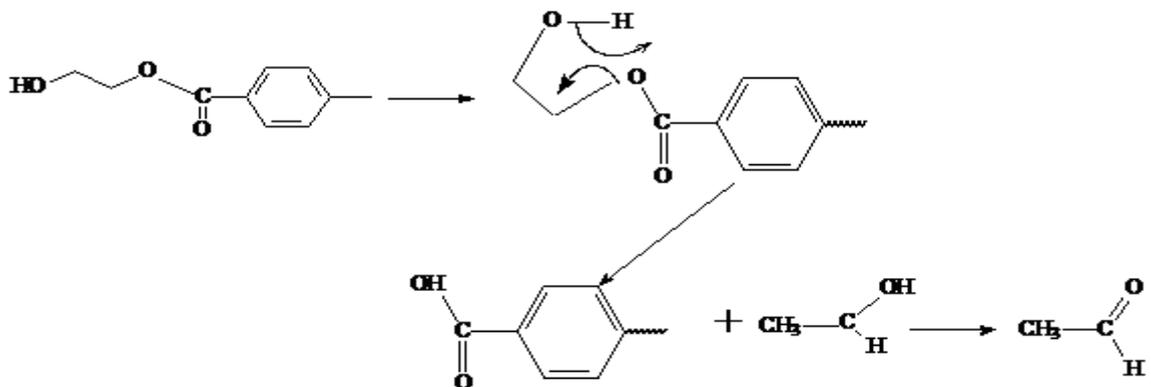


Figure III 4 Mécanisme de formation de l'acétaldéhyde [33].

III-6.3 La dégradation hydrolytique

Elle se caractérise par un processus réversible (hydrolyse/polycondensation) de coupures de chaînes en présence d'eau, et par la formation de groupements terminaux acides carboxyliques et alcools figure III.5. Cette réaction est, pour des temps d'exposition longs, autocatalysée par la formation d'extrémités de chaînes acides carboxyliques. La scission des chaînes macromoléculaires est localisée dans la phase amorphe du matériau, la phase cristalline étant insensible à l'hydrolyse jusqu'à un certain degré d'avancement de la dégradation [33].

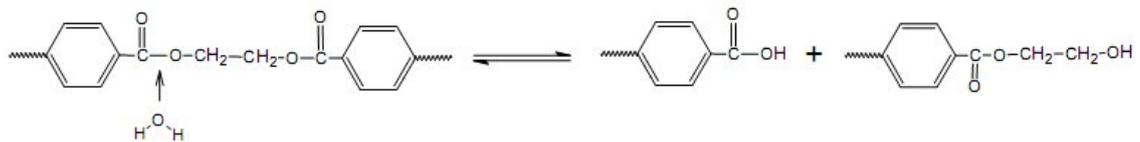


Figure III 5 Dégradation hydrolytique du PET.

III-7 Incorporation des fibres PET comme renforts pour matériaux composites

III-7.1 Effet du rapport diamètre/longueur sur les propriétés des composites

Wagner et al. [39] ont réalisé une étude visant à optimiser la résilience des composites à fibres courtes en fonction du diamètre de la fibre, en supposant que durant la fracture, le principal mode d'absorption d'énergie est l'arrachement des fibres. A partir d'une étude théorique, ils ont conclu qu'il existait une longueur critique au dessous de laquelle les fibres n'interviennent pas dans la rupture, et au dessus de laquelle la fibre supporte, à son tour, une part de la charge à laquelle est soumis le composite.

Les auteurs ont aussi proposé l'existence d'une longueur liée étroitement au diamètre de la fibre et au dessus de laquelle toute augmentation du diamètre résulte en un accroissement de l'énergie d'arrachement de la fibre et donc en une promotion notable de la résistance mécanique du composite. Afin de s'assurer de la fiabilité de cette conclusion, ils ont préparé deux types de composites PP/fibre de PET en utilisant deux diamètres différents 6 et 15 deniers. Ils ont remarqué que le composite dont la fibre présente le plus faible diamètre possède une résilience plus faible que celui à fibre plus large.

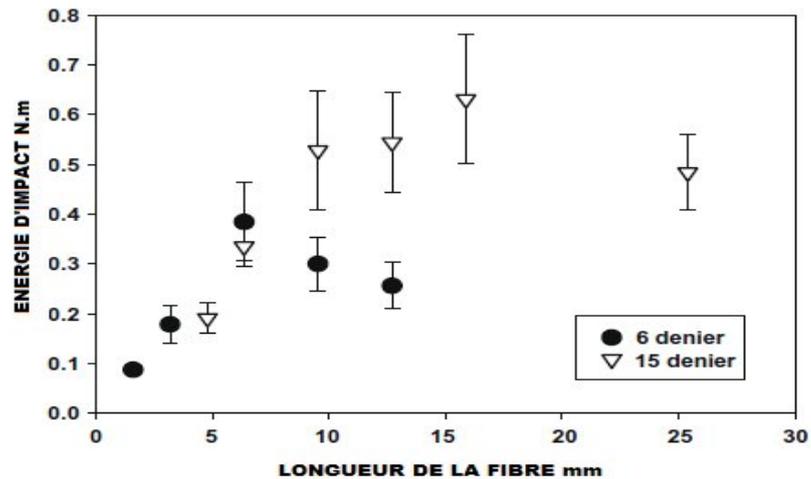


Figure III 6 Données expérimentales dans le cas de l'essai de choc Izod effectué pour le composite PP/fibre de PET avec deux diamètres de fibres [39].

Ainsi, en augmentant le diamètre, la résistance en traction s'accroît progressivement avec l'augmentation de la longueur de la fibre jusqu'à une longueur maximale, à partir de laquelle la résistance en traction diminue. Cette valeur maximale de la longueur de la fibre est d'autant plus élevée que le diamètre augmente, comme l'illustre la **figure III.6**.

III-7.2 Renforcement du caoutchouc naturel par les fibres PET

Kondo et al.[40] ont tenté de renforcer le caoutchouc naturel chargé de silice par des fibres PET modifiées par deux agents de couplage l'acryloxypropyltriméthoxysilane (APTMS) et le bis-(3triéthoxysilylpropyl) tétrasulfane (TESPT). Le traitement de surface a été effectué par la mise en solution à base d'agent de couplage APTMS des fibres PET, suivi par l'irradiation du mélange obtenu pendant un certain moment pour le greffage du silane à la surface de la fibre, comme c'est représenté par la **figure III.6**.

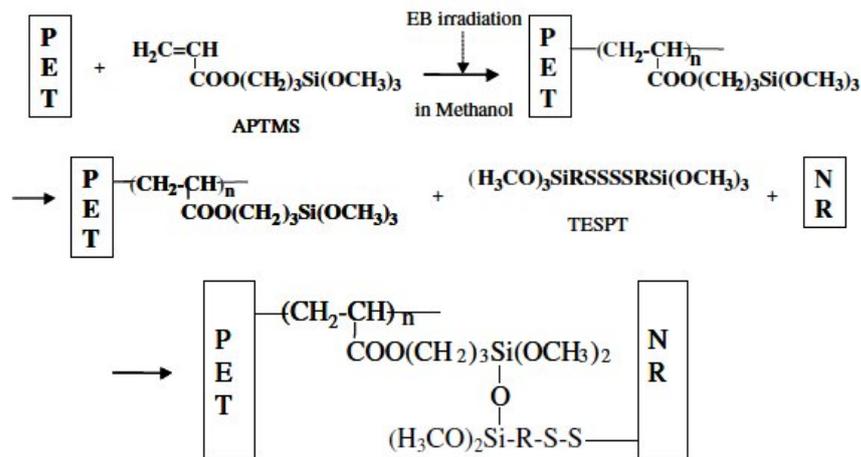


Figure III 6 Modèles proposés pour le greffage du silane sur la fibre PET et des interactions entre la fibre traitée et le caoutchouc naturel [40].

Après séchage, les fibres ainsi traitées ont été incorporées au caoutchouc naturel avec le reste des réactifs nécessaires à la vulcanisation, la silice et le TESPT. Par ailleurs des composites ont aussi été préparés avec comme seule charge la silice et la TESPT comme agent surfactant. L'incorporation de la silice, avec des taux de 5, 10 et 20 pcr, induit une augmentation notable du module de Young. Les courbes contrainte-déformation des composites à 5 et 20 pcr de silice et renforcés par les fibres PET ont montré que le traitement de surface a permis d'accroître sensiblement les valeurs de la contrainte et de la déformation à la rupture du caoutchouc naturel. Cette amélioration du comportement mécanique, relativement aux composites ne contenant que de la silice, pourrait résulter des réactions de réticulation des chaînes greffées sur la fibre PET soit avec le caoutchouc naturel ou avec les particules de silice en présence de réactifs de réticulation. Afin de clarifier les interactions possibles entre les différents composants, les systèmes à fibres traitées et non traitées ont été comparés. Ainsi, dans le cas du composite à fibres non traitées, le polymère est caractérisé par de faibles contraintes, même quand le taux de fibre augmente, et ce à cause de leur effet lubrifiant. Or, quand la fibre est greffée par le silane, la contrainte et le module de Young augmentent à cause de la bonne adhésion fibre/matrice, engendrée par la réticulation des groupements liés à la fibre et les atomes de soufre portés par les chaînes du caoutchouc. Une autre réaction possible est celle entre les groupes alcoxy de la chaîne greffée sur la fibre et la silice contenue dans la matrice, comme l'illustre la **figure III.7**.

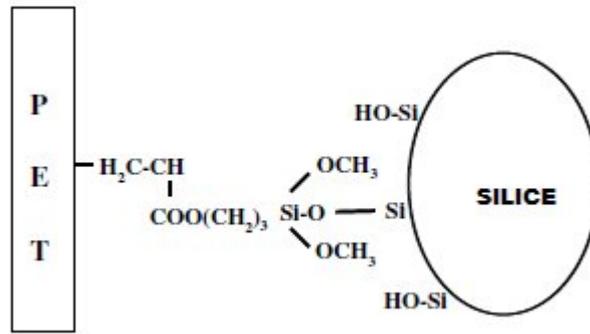


Figure III 7 Réaction entre la chaîne de APTMS greffée sur la fibre PET et la silice en présence de l'agent de couplage TESPT.

Chapitre IV : MATERIAUX ET TECHNIQUES

IV Matériaux et Techniques

IV-1 Le polypropylène:

Le polypropylène utilisé dans cette étude est le Polypropylène (iPP) SABIC-RAFFIA 510P homopolymère ; fournis par SABIC ARABIE SAOUDITE se présentant sous forme de granulés.

Tableaux IV 1 : Caractéristiques générales Polypropylène.

Propriété	Polypropylène
Température de ramollissement Vicat (C°)	153
Indice de fluidité (g/10min)	10
Densité (Kg/m ³)	905
Résistance à la traction (MPa)	36
Résistance au choc IZOD (J/m)	22

IV-2 Les Réactifs

IV-2.1 Le Perkadox 14-40 B-gr

Le Perkadox 14-40B-gr (figure IV-1) est un peroxyde de type bifonctionnel sous forme de granulés blanc, utilisé pour la réticulation des polyoléfines thermoplastiques, leur densité 1.63 g/cm³, sa température de décomposition supérieur à 140 C°.électron libre, et sont caractérisés par une courte demi-vie (10⁻³ s au moins) [41].

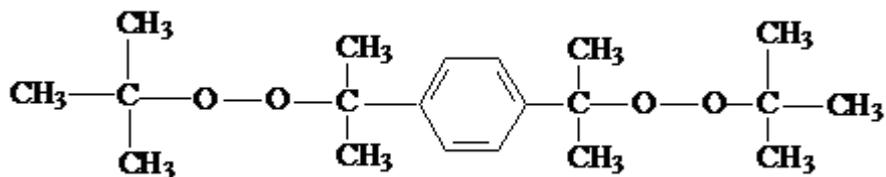


Figure IV 1 formule chimique de peroxyde DTBPIB [41]

IV-2.2 Le disulfure de tétraméthylethiurame (TMTDS) et leur décomposition

Le disulfure de tétraméthylethiurame (TMTDS) est une poudre blanche ou jaune clair, sa formule moléculaire: $C_6H_{12}N_2S_4$ fait partie de la famille des sulfures S de thiurame qui sont des accélérateurs rapides. Il est soluble dans le benzène, l'acétone, le chloroforme, et l'alcool, insoluble dans l'eau, son point de fusion initial est de $142^\circ C$. Il est employé comme accélérateur de vulcanisation dans l'industrie du caoutchouc naturel et synthétique et au latex, il peut également être employé en tant qu'agent de vulcanisation. Principalement utilisé dans la fabrication des pneus, des chaussures en caoutchouc, des câbles etc. Utilisé comme germicide et insecticide dans l'agriculture, aussi comme lubrifiants. Sa structure est représentée sur la figure IV.2 [42].

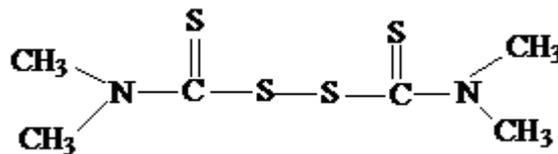


Figure IV 2: Structure Chimique du Disulfure de tétraméthyle thiurame.[42].

IV-2.3 Le soufre

Le soufre est connu depuis l'antiquité. Son nom lui vient du latin "Sulphur" qui signifie "Soufre", de symbole S et de numéro atomique 16. Le Soufre est un minéral, non métal de couleur jaune très répandu dans la nature, particulièrement dans les régions volcaniques, soit sous forme de Sulfates ou de Sulfures[43]. La forme la plus stable à l'état solide, dans les conditions normales de température est le soufre alpha, S_α de formule: S_8 , appelé cyclo-octasoufre est la plus stable. Les liaisons S-S apparaissent d'une grande souplesse. De plus, des angles S-S-S existent entre $90^\circ C$ et $180^\circ C$. Enfin, l'énergie des liaisons S-S, s'étale entre 265 et 430 KJ.mol .

Le soufre est utilisé aussi dans la vulcanisation des caoutchoucs.

Le soufre utilisé pour notre étude est fournis par *Wuxi Huasbeng Chemical Additives Factory*, Chine. Le peroxyde, le soufre et l'accélérateur constituent **les agents réactifs (A.R)**.

IV-3 Elaboration de filament au niveau de laboratoire

IV3.1 Matières

La bouteille de PET qui été utilisé c'est le Déchets de fabrication, c'est-à-dire de matière qui n'a pas été utilisée lors de La transformation ou qui est récupérée immédiatement après la mise en œuvre : ce sont des purges d'extrudeuses ou de presses d'injection, des objets impropres à leur usage à cause de défauts.

IV-3.2 Broyage et lavage

Les bouteilles de PET tout d'abord on été tout d'abord broyé avec un broyage de grille de calibre de 18mm pour obtenir des écaille de PET de dimension inférieur de 18mm pour facilite le remplissage de matière broyé au niveau de l'extrudeuse pour maintenir un débit constant de l'extrudât et ensuit lavé par l'eau brute pour éliminé tout l'impureté (papier, colle...)

IV-3.3 Etuvage (séchage)

Séché par une étuve à 160°C pendant 12heurs

IV-3.4 Extrusion :

L'opération s'effectué dans une extrudeuse mono vis type (plastocord) le profile de température (zone1 : 270°C, zone2 :290°C, zone 3 : 300°C) avec un moyen de rotation de 11,8 tours par minute, le polymère fondu passent par une filière de diamètre (\emptyset : 1mm). De la sortie de la filière, le monofilament se solidifie immédiatement au contact de l'air (trempage), le filament est ensuite recouvert par une fine couche huileuse. L'ensimage assure la lubrification des fibres de manière à faciliter leur passage dans les différents outils du procédé de bobinage et à éliminer l'excès de charges électrostatiques.

Le bobinage permet d'étirer la fibre de plusieurs fois sa taille initiale, grâce à des vitesses de rotation différentes des bobinoirs (le bobinoir est équipé par variateur de fréquence pour régler la vitesse d'étirage avec le débit d'extrusion)

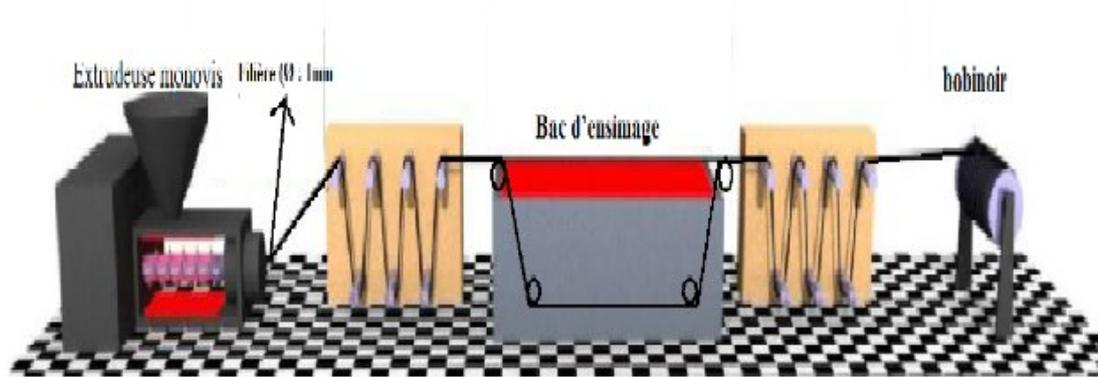


Figure IV 3 schéma de dispositif d'élaboration de fibre à laboratoire

Tableaux IV.2 : Caractéristique de la fibre

Titre	Crosse section	Ténacité	Elongation
03 den	Ronde (pleine)	1.5cn/ dtex	65%

IV-4 Fabrication de fibre PET discontinue

La fibre de poly (éthylène téréphtalate) (PET) utilisée dans ce travail, nous a été fournie par l'entreprise **TINER-PLAST**, située dans la région de **TINER OULED SABER-Sétif** et qui est spécialisée dans le recyclage de bouteilles post-consommation en PET, sous forme de fibre polyester.

Le PET est la principale matière recyclée dans le monde, notamment pour des applications textiles telles que les fibres de polyester. La production de la fibre de PET à partir des articles post-consommation en PET se fait comme suit.

Elle est la seule valorisation rentable actuellement et concerne les bouteilles et flacons qui sont compactés après collecte et mis en balles, avant d'être dirigés vers les unités de recyclage. Le tri des différentes sortes de plastiques doit être particulièrement soigneux, le recyclage n'étant possible que par catégorie.

La quantité d'emballages recyclés est passée de 400 tons en 2012 à 1200 tons en 2015.

- secteur textile (oreillers, couettes, sacs de couchage, laine « polaire ») ;
- BTP (étanchéité, isolation, dalles de sol).

IV-4.1 Systèmes Pour Le Lavage De Bouteilles En PET

a) Déballage (ouvreuse des balles).

Les bouteilles compactées sous forme de balles sont dissociées dans un déchiqueteur à vis ou Dans un tambour de déballage.

b) Tri des bouteilles (manuel).

Les trieurs retirent manuellement les matières plastiques non désirées, si nécessaire à l'aide de moyens auxiliaires tels que la lumière UV, etc

Cette technique basée essentiellement sur triage de couleur et nature de bouteille par exemple PVC PEHD.etc.

c) Prélavage des bouteilles.

Dans un tambour de lavage ou avec des vis sans fin, les grosses impuretés sont dissoutes à l'eau chaude ou froide et partiellement éliminées.

d) Broyage en voie humide

Dans un broyeur humide, les bouteilles sont lavées en éliminant les impuretés, le papier et d'autres matières étrangères et puis transformées en flocons.

e) Prélavage :

Le prélavage se effectuée par une machine que appelle le frictionneuse en voie humide pour démunies la quantité de détergent doit être utilisé

f) Lavage intensif et dispersion

Les flocons sont préchauffés à la température du lavage à chaud Le Lavage intensif des flocons avec de l'eau chaude de l'hydroxyde de sodium et de la lessive, les Substances adhésives sont dissoutes.

g) Rinçage :

Les flocons propres sont rincés à l'eau pure pour obtenir une valeur pH neutre.

h) Séchage mécanique

Les flocons sont séchés jusqu'à obtenir un taux d'humidité résiduelle acceptable avec un système de centrifuge horizontal

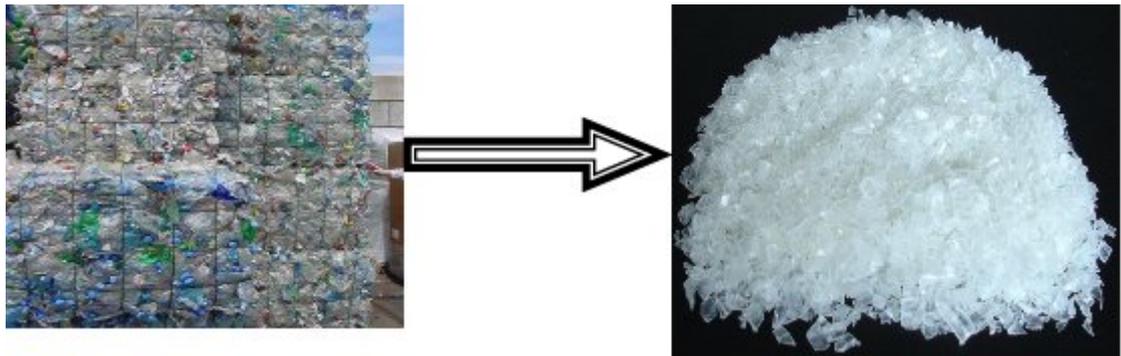
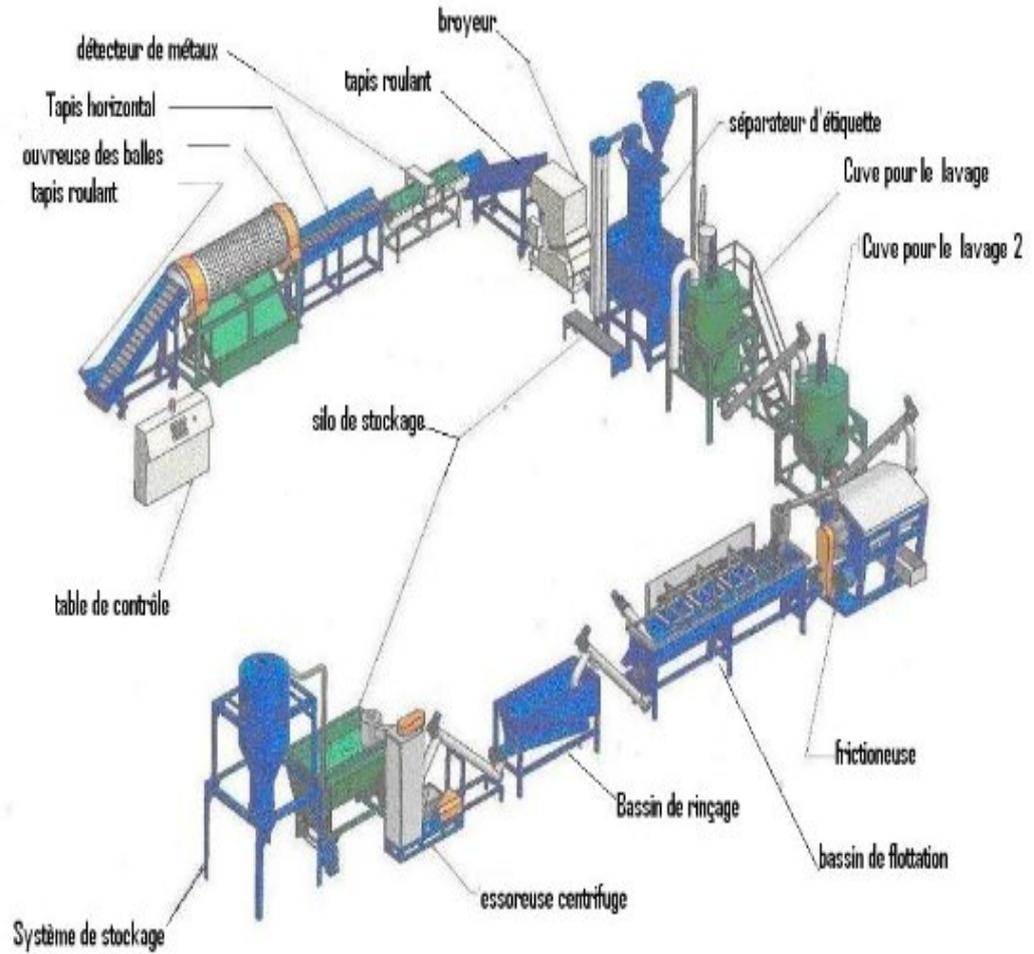


Figure IV 4 schémas de système de lavage de bouteille PET[44].

IV-4.2 Séchage (cristallisation de flocons de PET)

C'est un sécheur cylindriques rotatifs sous vide sont essentiellement destinés aux procédés de séchage, mélange et condensation de matières plastiques granulées: écaille, etc. Leur caractéristiques de fabrication les rendent particulièrement adaptées aux traitements où il faut opérer à des niveaux de vide élevés associés à des hautes Températures de chauffage, notamment en cas de:

- Modification moléculaire du PET.
- Post-condensation à l'état solide de PA6, PA66, PET

➤ Séchage de granulés en matière plastique.

La forme cylindrique désaxée et la rotation continue des sécheurs permettent un mélange efficace du produit. Une grande uniformité finale est ainsi assurée en termes de viscosité et d'humidité résiduelle, meilleures que dans le cas des procédés en continu. Sécher sous vide signifie également éliminer l'oxygène et empêcher ainsi la formation de composites secondaires pas désirés ou de mélange explosifs avec les solvants extraits.

L'action exercée sur le produit est très délicate, légère, de façon telle à ne pas provoquer des chocs mécaniques et à limiter la formation de poudres fines, comme requis dans ces types de production[45].

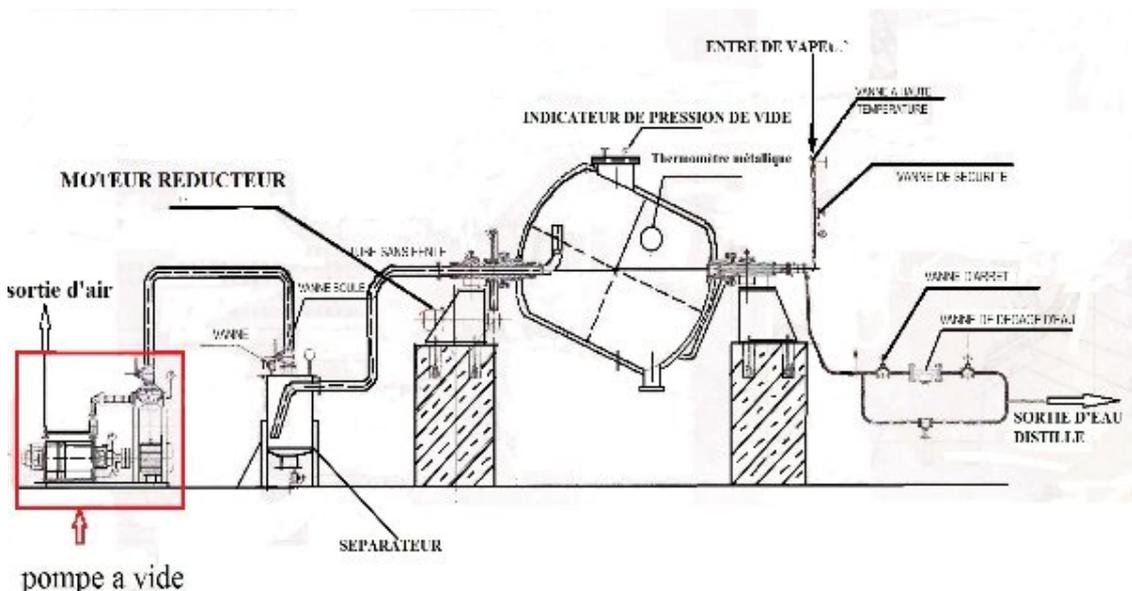


Figure IV 5 systèmes de séchage bouteille PET (Rotary Vacuum Dryer)

IV-4.3 Extrusion multi filament

En général, le procédé de fabrication des fibres PET consiste en un filage à l'état fondu suivi de plusieurs étirages à 90°C. Figure V.7 Il existe deux procédés de filage du polyester en fonction de la vitesse de bobinage:

- un procédé à vitesse relativement basse (~1500 m/min) produit des fibres avec peu ou aucune orientation.
- un procédé à vitesse élevée (~3200 m/min) produit des fibres partiellement orientées. Ensuite, deux techniques de fabrication sont possibles :

La première sépare les étapes de filage et d'étirage ; la seconde, par un couplage filage-étirage, permet d'atteindre des vitesses de bobinage avoisinant 6000 m/min[11].

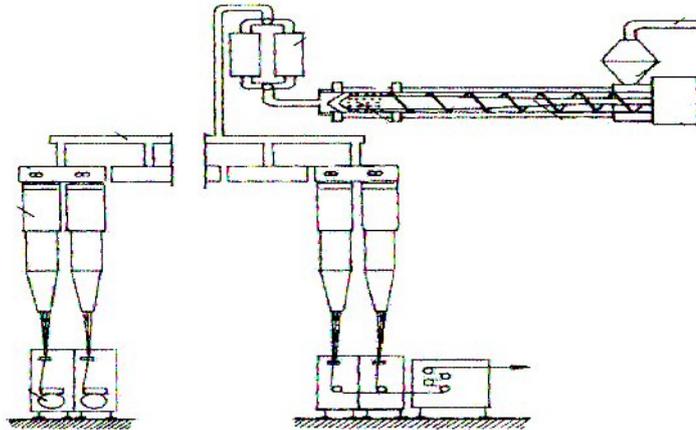


Figure IV 6 schéma de la ligne pour les fibres discontinues et de filaments continus [11].

Dans le cas de fabrication fibre polyester discontinu l'opération consiste à faire passer le polymère à travers une filière afin d'obtenir des filaments (qui composeront le fil). Selon la viscosité du produit filable, il faudra exercer une pression plus ou moins élevée pour réaliser l'extrusion. Cette pression devra avoir un débit suffisant et constant. Une pompe doseuse de très haute précision va permettre de réguler la quantité de polymère (selon le titre du fil que l'on veut obtenir)

Puis le polymère va passer au travers des différents filtres du pack de filage qui ont pour but d'éliminer toutes les impuretés. Le pack de filage est composé d'un empilage de filtres calibrés (tissus, grilles, poudres,...). En dessous des filtres se trouve les filières. Les filières sont des plaques en inox, très résistantes aux pressions (> 10 MPa), percées de 1 jusqu'à 15000 trous (monofilament ou multifilaments). Chaque capillaire a un

diamètre de 0,05 mm à plusieurs mm. Les sections des capillaires peuvent être rondes (dans la majorité des cas) ou quelconque selon le type de fil à obtenir.

Chaque filière permet d'obtenir un fil. Le nombre de capillaire dans la filière déterminera le nombre de filaments dans le fil [46].

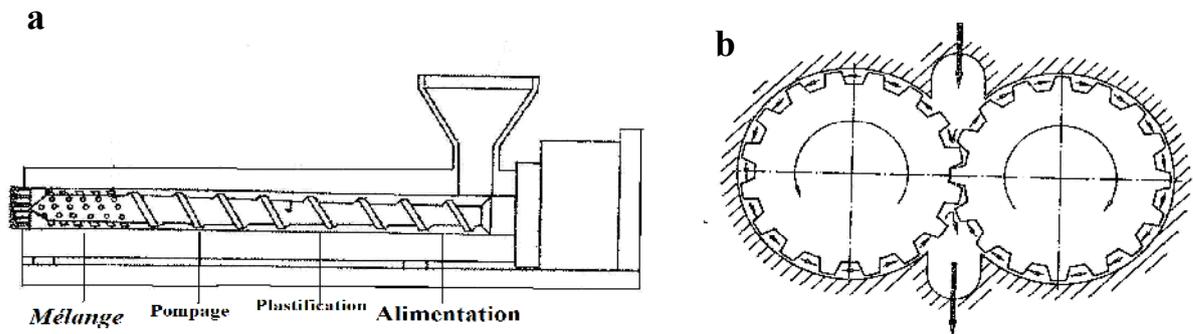


Figure IV 7 schéma a : extrudeuse de recyclage de PET, b : pompe doseuse [13].

IV-4.4 Spécificités des filaments

Les filières sont constituées de trous de quelques centièmes de millimètre de diamètre et les vitesses de sortie des filaments s'échelonnent de 100 m/min pour le filage humide à quelques centaines de mètres par minute pour le filage à sec et à plusieurs milliers de mètres par minute pour le filage fondu.

La couleur des filaments est normalement celle de la couleur du polymère qui les constitue, c'est-à-dire un blanc brillant. Toutefois, on peut ajouter dans la masse, avant filage, des pigments colorés pour obtenir une gamme de coloris qui présentent une grande résistance au lavage et à la lumière. On appelle ce procédé « *teinture dans la masse* ». Il est possible aussi d'obtenir un aspect mat ou mi-mat par adjonction d'oxyde de titane qui réduit l'effet brillant d'origine.

L'addition à la matière filable de certains produits auxiliaires permet de modifier certaines propriétés comme la résistance à la lumière ou à la flamme, l'affinité pour certains colorants, la tendance à se charger en électricité statique par frottement...

L'aspect des filaments ou des fibres va dépendre aussi de la forme de leur section, qui est donnée soit par la forme des trous de la filière, soit par la rétraction de la matière. Dans le bain de coagulation. Les sections les plus courantes sont données figure IV.8[47].



Figure IV 8 Sections les plus courantes des filaments.[48]

Les incidences de la forme de la section sur les propriétés sont importantes.

- Une section parfaitement circulaire va donner un toucher un peu « savonneux » et un aspect « mat ».
- Les sections trilobée ou multilobée vont donner un aspect brillant, voire nacré, par réflexion de la lumière comme un prisme, et une meilleure isolation.
- Les fibres creuses sont conçues pour emmagasiner l'air, qui va jouer le rôle d'isolant thermique. Les filaments et fibres obtenus présentent un meilleur pouvoir adiabatique.
- Les fibres avec une section comportant des canaux permettent de faciliter l'évacuation de la sueur.
- La section en « quartiers d'orange » ou technique des « brins éclatés » permet d'obtenir des filaments avec une section en relief, souvent en étoile, qui apporte un effet très brillant et un toucher doux et soyeux.

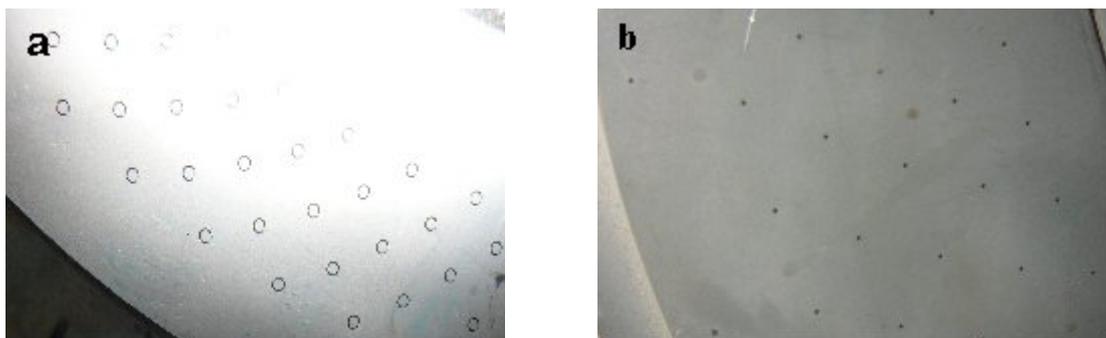
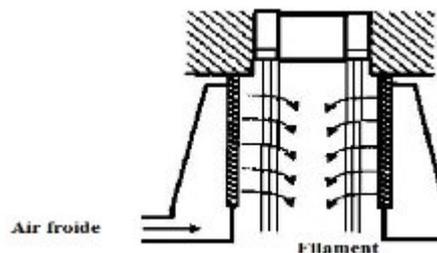


Figure IV.2 type de section de filière (a : creuse : b : solide).

IV-4.5 Solidification-Coagulation des filaments :

En sortie de filière, les filaments doivent être solidifiés le plus rapidement possible, sans être déformés, et en évitant qu'ils se collent entre eux. Dans le cas du Polyester (filage par fusion), le refroidissement se fait par de l'air ou de l'eau dans la cheminée de la filière. Le refroidissement par air soufflé par la filière est de plus en plus utilisé, car on obtient un refroidissement identique à l'intérieur et à l'extérieur des filaments, et par besoin de sécher. La solidification se fait très rapidement, ce qui permet d'atteindre des vitesses de filage très élevées (>1000 m/min).[13]



-
- **Figure IV.10** refroidissement du filament.[13]

IV-4.6 Etirage

Le polymère extrudé par les filières sous forme de filaments n'a pas encore les propriétés qui sont typiques d'une fibre textile

La solidification de filament par refroidissement par l'air froid (trempage) crée des chaînes moléculaires placées désordonnées (à l'état amorphe) qui fournit le matériau avec une stabilité thermique et chimique moyen, une faible résistance au vieillissement, haute plasticité et la déformabilité et les propriétés physiques / textiles par conséquent insuffisants.

On procède alors à l'opération d'étirage entre deux rouleaux tournant à des vitesses différentes. On applique déformation longitudinale dans un domaine de température compris entre le point de transition vitreuse T_g et une température maximale au dessus de laquelle l'orientation donnée aux fils n'est plus mémorisé par ceux ci.[49]

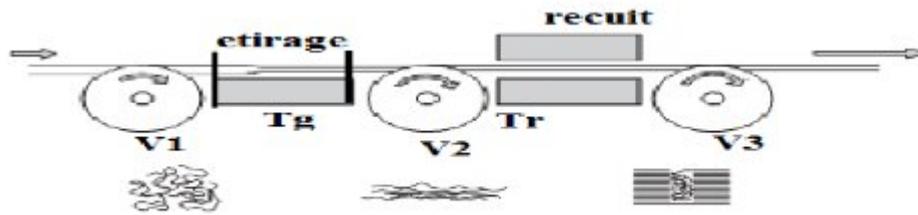


Figure IV 11 schéma de ligne d'étirage.[46]

Le taux d'étirage est en générale compris entre 2 et 4 et obtenu en une ou plusieurs fois. Ce taux peut s'élever jusqu'à 6 dans des cas particuliers de fils de haute ténacité.

C'est au cours de l'étirage que se produisent les arrangements macromoléculaires conduisant à une partie des propriétés recherchées. Si l'orientation macromoléculaire et la cristallisation générées pendant l'étirage sont encore insuffisantes pour abaisser le retrait thermique à la valeur visée, un supplément de cristallisation peut être obtenu par un traitement thermique complémentaire réalisé sur la machine d'étirage elle-même générale entre 100 et 200°C.

Il se produit souvent une striction au cours de l'étirage à chaud. Au point de striction le diamètre des brins décroît brusquement sur une très faible distance alors que la vitesse linéaire augmente très rapidement. On peut ainsi calculer qu'au cours de cette striction la matière polymérique subit une accélération de plusieurs centaines de milliers de gramme [48]

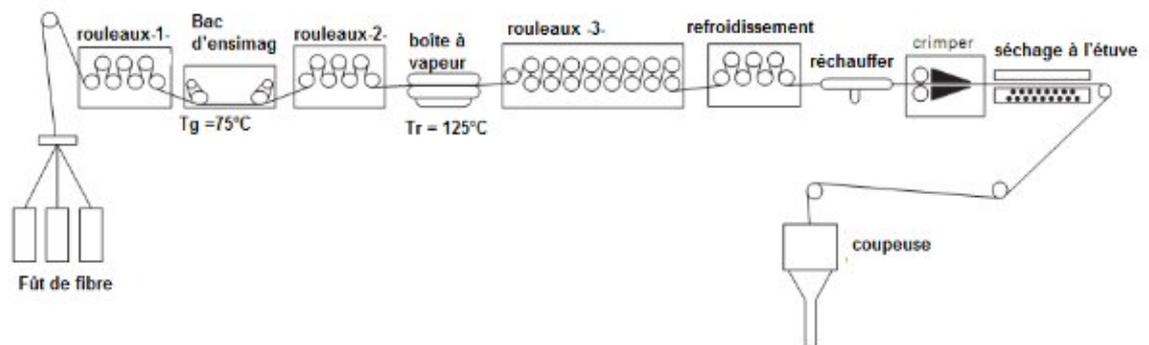


Figure IV 12 schémas de la ligne d'étirage de fibre PET.[48]

IV-4.7 Crêpage (crimping) :

Le câble étiré est ensuite introduit dans des boîtes de compression, qui forcent les fibres à se plier comme un accordéon, à un taux de 3-6 par cm (9-15 frisures par cm). Ce processus permet de retenir ensemble les fibres au cours des étapes ultérieures de fabrication.

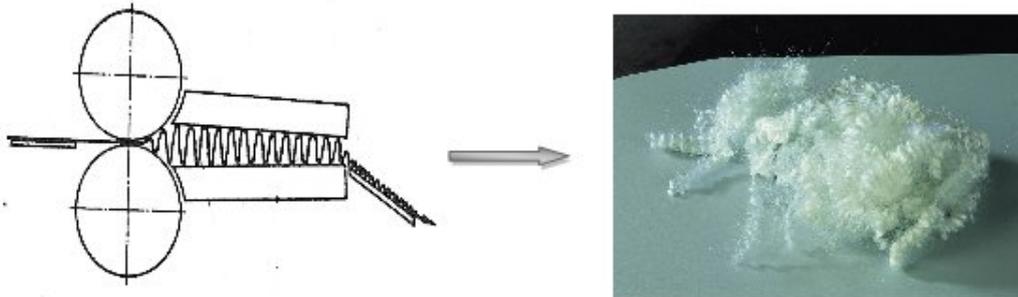


Figure IV 13 dispositif de machine de frisage de fibre (Crimper).

IV-4.8 Fixation

Après frisage, le câble est chauffé à 100-150°C pour sécher complètement les fibres et fixer les frisures. Une partie des frisures des fibres disparaîtra inévitablement au cours des processus suivants.

IV-4.9 Coupeuse : Après réglage de la chaleur, le câble est coupé en longueurs plus courtes

IV-5 Principales caractéristiques des fils

IV-5.1 Titrage ou masse linéique des fils

Les trois systèmes de numérotation communément utilisés en l'industrie de textile sont le numéro métrique, le **tex** et le **denier**.

La mesure du numéro métrique est un paramètre important dans l'industrie de textile pour contrôler la grosseur et la qualité de file. Le numéro métrique c'est le rapport de longueur de la coupe fois nombre des fibres et la masse des fibres qui a été pesé par balance électronique (figure IV.4). Le poids maximale 10 mg, et les conditions d'essais est 24°C et taux d'humidité 45% Selon la norme NE.19-018-1985.

$Nm_{\text{échant}} = (\text{la longueur de coupe} \times \text{nombre de fibres}) / \text{poids des fibres}$

La mesure du numéro métrique nous a permis de calculer le **denier**. Le **denier** est une unité de mesure de la masse linéaire des fibres. Il est défini comme la masse en grammes par 9000 mètres [47]

$$\text{Denier} = 9000 / Nm \dots\dots\dots$$

Le **denier** : indique le poids, en grammes, de 9 000 m de fil. Par exemple : Il s'utilise essentiellement pour les fils synthétiques continus fins.

Le **tex** : Le **tex** indique le poids, en grammes, de 1 000 m de fil.

Le **décitex** : est un sous-multiple du **tex**. Il indique le poids, en grammes, de 10 000 m de fil

Le **tex** est l'unité normalisée pour les filés de fibres. Le **décitex** s'utilise surtout pour les fils synthétiques et artificiels fins présentés en filaments continus.

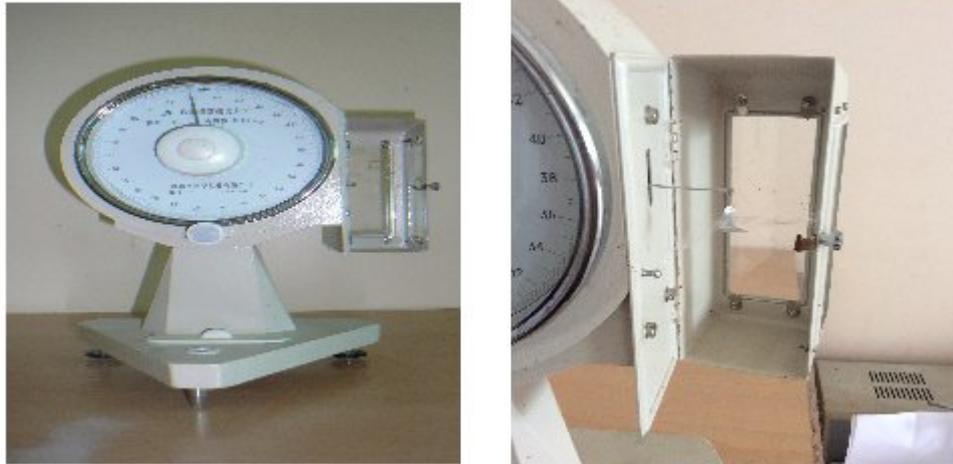


Figure IV 4 photo de balance

IV-5.2 Diamètre

Pour la fibre avec une section circulaire comme la laine et la fibre synthétique PES, la masse à longueur peut être convertie en un diamètre équivalent de fibre parfois.

Il est évidemment très facile de passer de la masse linéique au diamètre en micromètres (diamètre au sens strict, si la fibre présente une section droite circulaire ; diamètre équivalent, dans le cas contraire, ce qui est assez fréquent). La formule ci-dessous est Conseillée [50].

$$d(\mu m) = 20 \times \left(\sqrt{\frac{T}{\rho}} \right)$$

T : est la masse linéique en décitex (dtex),

ρ : la masse volumique de la matière constitutive de la fibre. Exprimée en $g \cdot cm^{-3}$

IV-5.3 Résistance et ténacité

La résistance correspond à la force mesurée lors de la rupture du fil sous traction au dynamomètre. Elle s'exprime en newtons (N) : $1 N = 0,10197 Kgf$ ou $1Kgf = 9,81 N$
La ténacité correspond à la résistance ramenée à 1 tex, elle s'exprime donc en newtons ou en centinewtons par tex. Cela permet de comparer la résistance des fils indépendamment de leur grosseur.

$$\text{Ténacité, ou } \sigma \text{ (N/tex)} = \frac{\text{FORCE (N)}}{\text{TEX}}$$

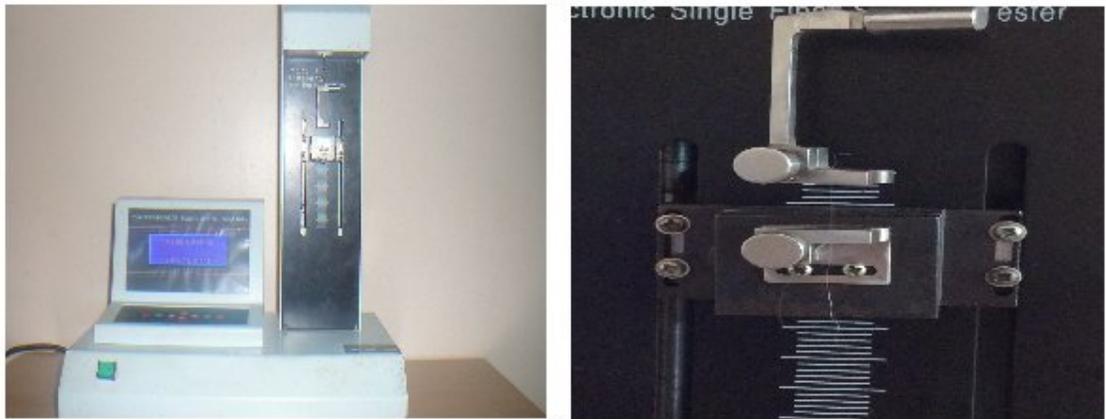


Figure IV 15 Dynamomètre type (YG001B)

IV-5.4 Allongement à la rupture

Il correspond à l'allongement du fil mesuré lors de sa rupture sur un dynamomètre.

Il s'exprime en pourcentage (%).

Tableaux IV.2 : caractéristique des fibres PET

Titre de fibre	Unité	03.333 dtex	06.7dtex	16.65 dtex
Ténacité à la rupture	cN/dtex	3.5	2.9	3.1
Allongement à la rupture	%	45	40	55
Nombre de frisures	n/25mm	14	12	8
Humidité	%	0.5	0.5	0.5
Section	/	Solide	creuse	creuse
L/d	/	159	112	71

IV-6. Le Malaxage Réactif

Dans notre travail les mélanges ont été mis en œuvre par voie fondue en utilisant un malaxeur interne Plasticorder de Brabender, qui se compose d'une unité dynamométrique qui permet d'entraîner les deux rotors et de les faire tourner en sens inverse, ainsi que d'un boîtier de régulation de la température, qui permet de fixer la température selon les conditions de travail, qui est de 170 °C, pour notre étude. La chambre du plastographe a une capacité de 30 cm³, et une vitesse de rotation égale 60 tr/min, le temps maximum de réticulation est égale à 3 minutes avec un torque supérieur à 1600 Kgf. m.

IV-7 Préparation des mélanges

L'opération de préparation s'effectue par deux étapes

1. Premier étape : mélange le polypropylène avec la fibre PET à différents taux
2. Deuxième étape : après le broyage de mélange (iPP/fibre PET) mélangé à l'état solide avec la poudre, seulement il est nécessaire d'assurer une bonne dispersion de la poudre et la fibre dans les granulés de polymère.

Le DTBPIB, le disulfure de tétraméthyle thiurame et le soufre constituent les agents de réticulation; d'où la concentration du soufre utilisée égale à 1/2 DTBPIB.

La concentration du TMTDS est égale à 1/4 de la concentration de DTBPIB. Ces combinaisons sont valables pour toutes les compositions.

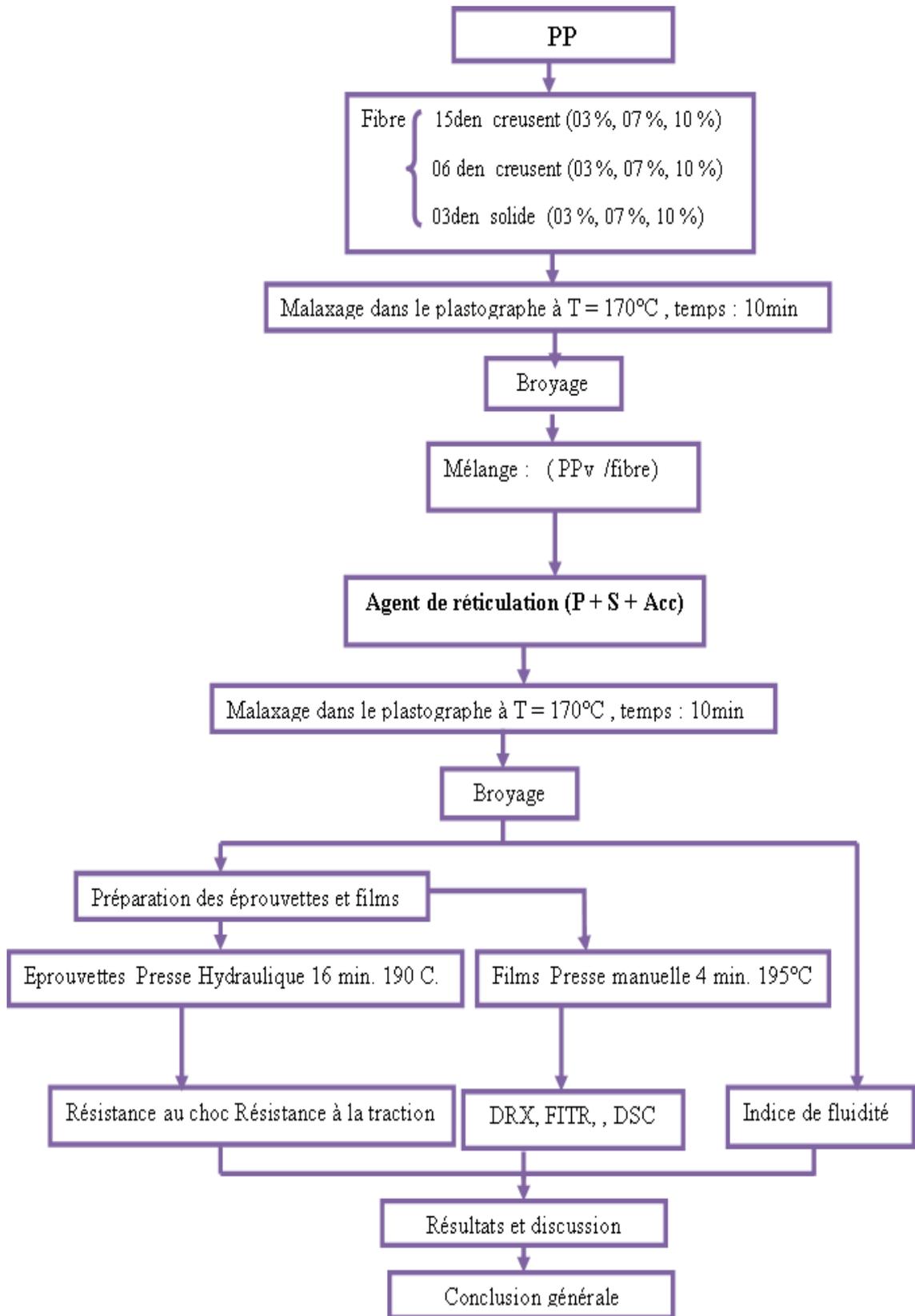


Figure IV 16 organigramme de la partie expérimentale

IV-7. Préparation des films

Pour la préparation des films destinés à la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X, on a utilisé une presse manuelle, sous les conditions suivantes :

- ✓ Température des plateaux : 230° ;
- ✓ Temps de préchauffage : ~5 min ;
- ✓ Nombre de dégazage : 1 à 2 fois ;
- ✓ Temps de compression : ~2 min.

IV-8. Etude rhéologique

IV-8.1 L'analyse rhéologique dynamique (ARD)

L'étude du comportement rhéologique dynamique (ARD) des matériaux, et l'évaluation de la réaction de réticulation, est une méthode développée par *Harpell* et *Walrod*[51] utilisée pour déterminer la cinétique de la réaction de réticulation.

Le plastographe de type Brabender est le plus approprié pour cette étude, il est composé essentiellement d'une chambre de malaxage thermo-régulière dans laquelle il y a deux rotors d'une forme bien spécifique, reliés à un moteur, ce dernier peut osciller sur son propre axe, en cas d'application d'un effort (résistance) mécanique résultant en moment (torque) qui est enregistré en fonction du temps (figure IV.17).

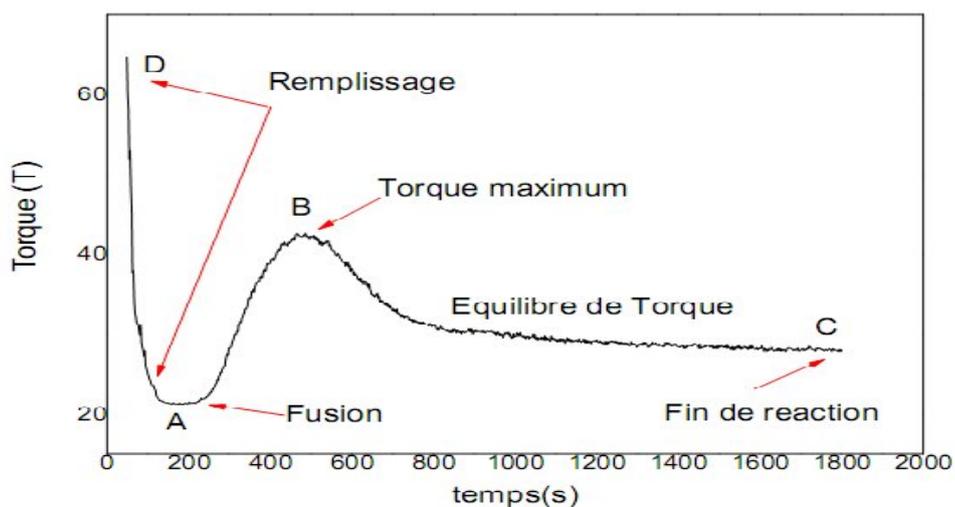


Figure IV 17 l'évolution de Torque en fonction du temps pour un PP réticulé

Chapitre IV : Matériaux et Techniques

Au départ, on fait remplir la chambre du plastographe en remarquant un torque en diminution du point D au point A qui est expliqué le passage de l'état solide à l'état fondu de polymère, et la fusion totale au point TA. Quand la réaction de la réticulation commence le torque augmente jusqu'à la valeur maximale TB. Ensuite, une petite diminution du torque est observée jusqu'à la fin, un palier droit se stabilise au point C, généralement supérieur au point A.

Dans notre travail on a utilisé le plastographe de type Brabender GmbH&Co.KG, Kulturstr 51-55 D-47055 Duisburg, Germany. Laboratoire des matériaux polymériques multiphasiques LMPMP. Université Sétif-1

IV-8.2 L'indice de fluidité (MFI)

L'indice de fluidité (Melt Flow Index), renseigne sur les propriétés d'écoulement du polymère. Ce paramètre varie de façon inverse avec la viscosité ou la masse moléculaire. Il est déterminé en le mesurant à une température donnée. Pour les applications pratiques, on considère l'indice de fluidité à chaud (IF), mesuré à 230°C sous charges : 2,16 Kg pendant 10 minutes dans un capillaire de dimensions données et à travers une filière normalisée[52].

IV-8.3 Rhéomètre à capillaire

L'étude rhéologique est réalisée avec un rhéomètre à capillaire en utilisant la filière des dimensions (diamètre $D_c = 2$ mm, et longueur $L_c = 9$ mm). La variation de la pression et de la vitesse de cisaillement doit être notée en parallèle à chaque niveau. Les mesures sont performées à des vitesses de cisaillement variant graduellement de 10 à 70 mm/min et une température de 230 °C.

Tableau IV.3 : Représentation des différentes relations utilisées dans le rhéomètre à capillaire.

Contrainte de cisaillement	vitesse de cisaillement	Viscosité apparente
$\tau = \frac{\Delta P \times D_c}{4L_c} \quad [\text{Pa}]$ <p>ΔP : pression appliquée D_c : diamètre de la filière L_c : longueur de la filière</p>	$\dot{\gamma}_a = \frac{8 D_p^2 V_p}{D_c^3} \quad (\text{sec}^{-1})$ <p>D_p : diamètre de piston V_p : vitesse de descente du piston</p>	$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_a} \quad (\text{Pa.s})$

L'étude rhéologique a été réalisée par un rhéomètre à capillaire de la marque «CONTROLAB » type : 102COP10, au sein de Laboratoire de Rhéologie, département de génie des procédés, Université Sétif-1.

IV-9 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Le principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) repose sur l'interaction entre la composante électrique de la radiation incidente avec les moments dipolaires des groupements chimiques constituant l'échantillon. Chaque bande du spectre d'absorption est caractéristique d'un mode de vibration [53].

L'analyse spectrale des formulations préparées a été réalisée au moyen d'un spectrophotomètre infrarouge à double faisceaux et à transformée de Fourier du type **Perkin Elmer 1000**. Pour cela, des films ont été préparés par compression à chaud dans une presse du type **Carver** à une température de 190°C pendant une durée de 7 minutes. L'enregistrement a été effectué dans la région spectrale située entre 4000 à 400 cm⁻¹.

IV.10 Comportement mécanique des composites

IV-10.1 Tests de traction

Les essais de traction ont été effectués avec des éprouvettes dont les dimensions sont 14×3×150 mm sur une machine d'essais mécanique de type WDT-/20KN assisté par micro-ordinateur. Les éprouvettes sont testées dans les conditions normales de température et de pression avec une vitesse d'élongation de 10mm/min.

On définit à travers les courbes contrainte-déformation le module de Young (E) et la déformation ϵ :

Le module d'élasticité ou module de Young est le rapport de la tension à l'allongement dans la partie linéaire de la courbe contrainte déformation.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

Avec σ est la contrainte de traction. Elle est égale à la force se rapportant à une section donnée à un moment quelconque de l'essai:

$$E = \frac{F}{\epsilon}$$

$$\sigma = F/\epsilon \dots \dots \dots (2)$$

$\epsilon = \Delta L / L_0$ est la déformation du matériau dans la partie élastique.

ΔL : allongement à un instant donné

L_0 : est la longueur initiale, entre les deux mâchoires de l'éprouvette par ailleurs σ_y est la contrainte au seuil d'écoulement, elle est déterminée par la fin de la partie élastique et le démarrage de la partie plastique des courbes contrainte-déformation.

IV-10.2 Essai de résistance au choc

Les essais ont réalisés à l'aide d'un appareil type RESIL IMPACTOR modèle CEAST, et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau, un emplacement pour éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc. L'éprouvette préparée selon les spécifications de la norme ASTM D-256-73 et encastrée à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité. [54]

L'entaille que l'on introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette est de 1mm. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de 7,5 kg.

- **La résilience a_N sur barreau lisse a pour valeur**

$$a_N = \frac{A_N}{b \cdot h} \quad (\text{IV-1})$$

A_N : l'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette sans entaille au moment de l'impact, en joule. B et h sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette, mesurées au centre de celle-ci, en cm.

- **La résilience a_K sur barreau entaillé a pour valeur**

$$a_K = \frac{A_K}{b \cdot h_K} \quad (\text{IV-2})$$

A_K : l'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette entaillée au moment de l'impact, en joule. B et h_K sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette, mesurées suivant l'axe de l'entaille, en cm.

IV-11 Diffraction des rayons X (DRX)

C'est l'une des techniques les plus importantes pour la détermination des structures cristallines. Dans le cas des argiles, elle est utilisée essentiellement pour identifier les distances interlamellaires par mesure des angles de diffraction dans les plans cristallins.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil **Bruker D8**, en utilisant la raie $\text{Cu-K}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. La source de rayons X est

un tube en céramique muni d'une anode de cuivre et alimenté par un courant de 30 kV et une intensité de 25 mA. Chaque balayage est effectué avec un pas de 0,05° et un temps de mesure de 0,08 secondes/pas. Tous les essais ont été exécutés jusqu'à $2\theta = 70^\circ$. Les échantillons ont été préparés sous la forme de films de 1 mm d'épaisseur environ, par compression dans une presse manuelle à 190°C.

Cette technique est utilisée, essentiellement, pour identifier les distances interlamellaires notée d , et ce grâce à la formule de Bragg donnée comme suit [55]

$$K\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{éq. IV.2})$$

Où :

K: l'ordre de la diffraction (nombre entier positif).

Comme on peut déterminer la taille des cristaux à partir de la loi de Bravais [56].

$$L = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{éq. IV.3})$$

B représente la largeur à demi-hauteur du pic principal de diffraction.

IV-12 Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

Cet essai a été effectué au laboratoire de l'unité « Maprogaz » d'El Eulma, en utilisant un appareil DSC 200 de marque **Netzsch**. L'analyse thermique a été effectuée en chauffant l'échantillon de 25 °C jusqu'à 200°C à une vitesse de 10°C/min, sous atmosphère inerte. A partir des thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température, il a été possible de prélever la température de fusion T_f des composites et d'évaluer leurs taux de cristallinité χ_c selon l'équation suivante.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (\text{éq. IV.5})$$

Avec :

ΔH_f : l'enthalpie de fusion spécifique du polymère considéré,

ΔH_f^0 : L'enthalpie de fusion du polypropylène 100% cristallin à la température d'équilibre thermodynamique.

Une valeur de ΔH_f^0 de l'ordre de 276 J/g pour le PP [57].

Chapitre V :
Résultats et Discussions

V-1 Résultats de l'analyse infrarouge

V-1.1 Analyse infrarouge de la fibre PET

Le spectre IRTF de la fibre PET est représenté par la figure V.1 qui montre les vibrations d'élongation des groupements hydroxyles entre 3600 et 3200 cm^{-1} , ainsi que celles des liaisons -C-H des noyaux aromatiques entre 3080 et 3030 cm^{-1} et symétrique et asymétrique des C-H du groupement -CH_2 aliphatique à 2925 et 2850 cm^{-1} . D'autre part, on remarque aussi une forte bande vers 1738 cm^{-1} caractéristique du groupement carbonyle du PET et les bandes de vibrations du cycle aromatique dans l'intervalle 1600 et 1470 cm^{-1} . La bande se trouvant à 1050 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation de la liaison C-O du polyester [58].

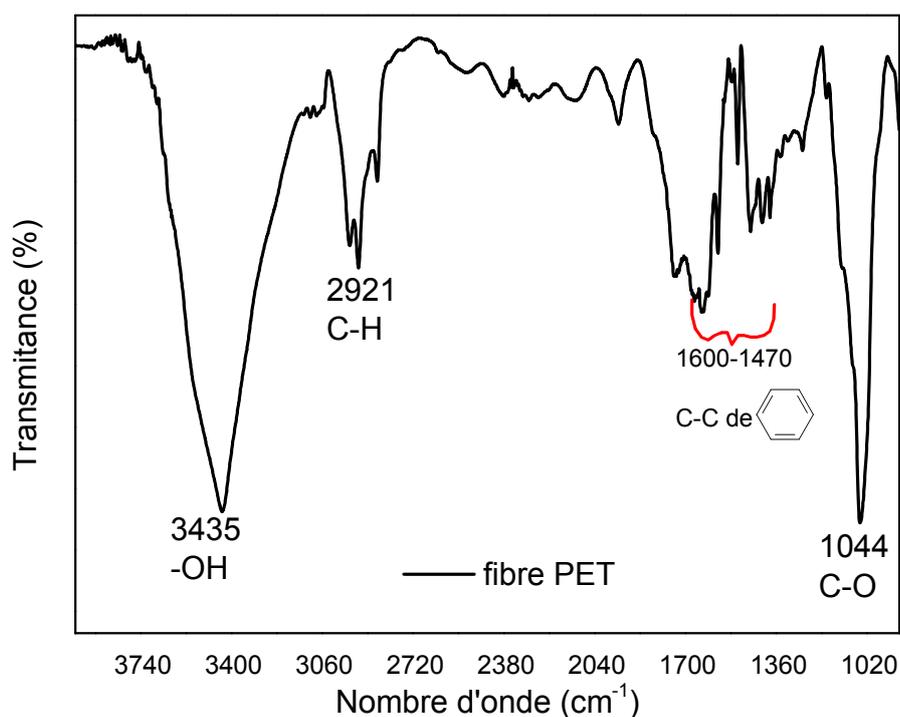


Figure V.1 Spectre infrarouge de la fibre PET.

D'après le spectre de IRTF de la fibre PET, représentés par la figure V.2, on remarque l'apparition des bandes de CH₂ des groupements glycoliques à (839, 871, 1345, 1388 cm⁻¹) de conformation trans (ou forme étendue) représentée par un zigzag planaire, et une seule forme permettant la cristallisation du PET [58].

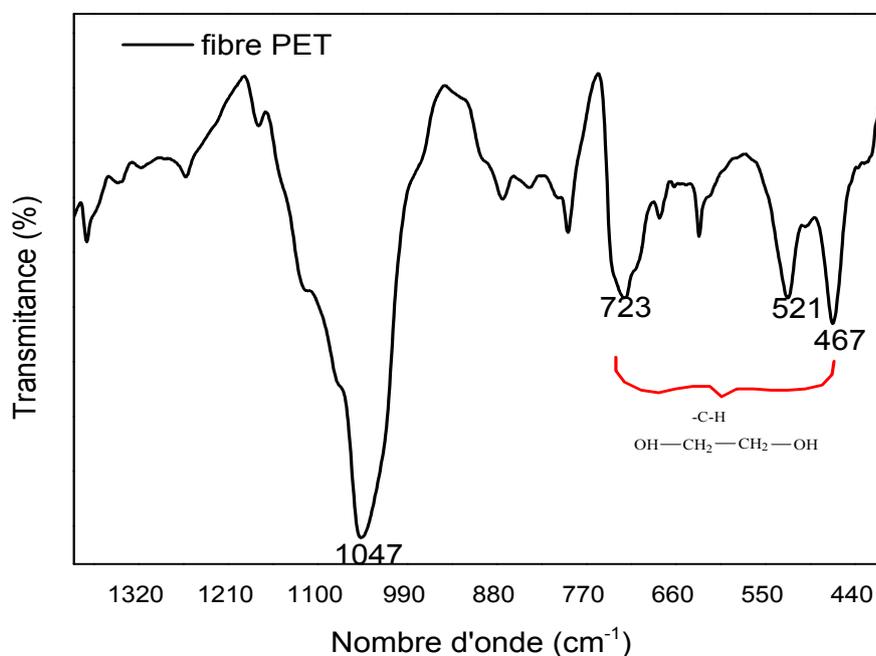


Figure V.2 Spectre infrarouge de la fibre PET entre 400 et 1400 cm⁻¹.

V-1.2 Analyse infrarouge de la Polypropylène

La figure V.3 représente le spectre IRTF du iPP montre principalement les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H du groupement -CH₂ aliphatique

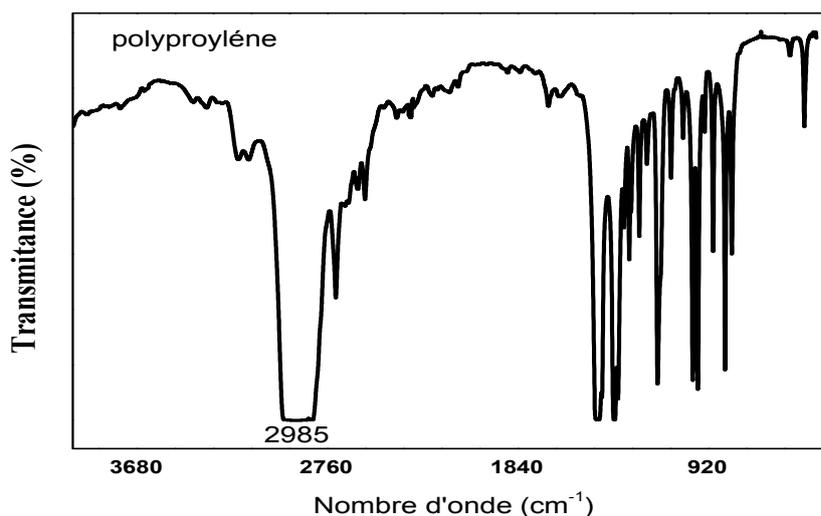


Figure V.3 Spectre infrarouge du polypropylène.

dans l'intervalle compris entre 2970 et 2830 cm^{-1} asymétrique et vers 2850 cm^{-1} pour l'allongement symétrique. Il existe aussi deux autres absorptions vers 1460 cm^{-1} pour la vibration de déformation asymétrique et 1380 cm^{-1} pour la déformation symétrique. Deux autres bandes apparaissent à 1150 cm^{-1} et 970 cm^{-1} représentant la liaison C-C de mode rotation (roking) de la colonne vertébrale de structure d'iPP.

V-1.3 Analyse infrarouge des composites iPP/fibre PET

La figure V.4 regroupe les spectres IRTF d'iPP et des composites iPP/ 07 % Fibre PET 15 den creuse, 06den creuse et 03 den solide entre le 1500 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . on remarque une diminution de l'intensité du bande de vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H du groupement $-\text{CH}_2$ aliphatique dans l'intervalle compris entre 2980 et 2830 cm^{-1} de composite iPP/fibre PET par rapport l'iPP de référence et l'apparition de nouveaux bande qui correspondent au groupement méthyle($-\text{CH}_2$) de fibre PET.

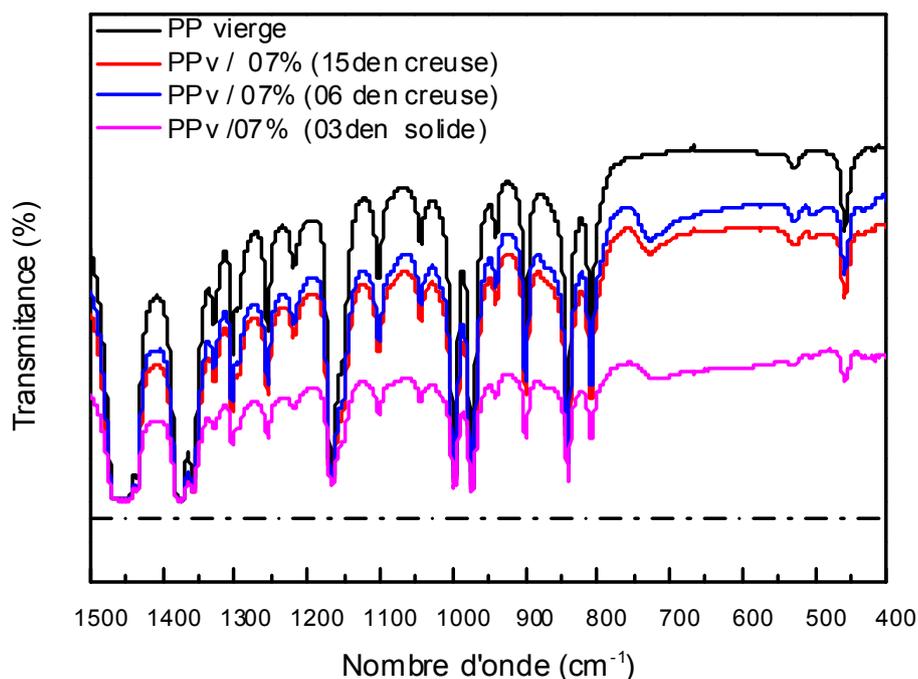


Figure V.4 Spectres infrarouge du polypropylène et des composites iPP/07% (fibre PET) entre 400 et 1500cm⁻¹ (creuse, solide).

D'autre part, nous remarquons une diminution de l'intensité des bandes à (1470,1445 cm⁻¹), (1370, 1120 cm⁻¹) du groupement méthyle (-CH₂) mode fléchissement (roking) de segment -C-C correspondant au groupement glycol de PET -(CH₂-CH₂-O)- indiquant un changement de conformation de composite iPP/fibre PET [59].

L'effet de cristallinité de la fibre PET crée une diminution de l'intensité des bandes 975,1045, 850 et 896 cm⁻¹ du mode de vibration de -CH₂. Ce résultat nous à permet de déduire l'existence d'une dispersion de fibre PET au sein de la matrice d'iPP.

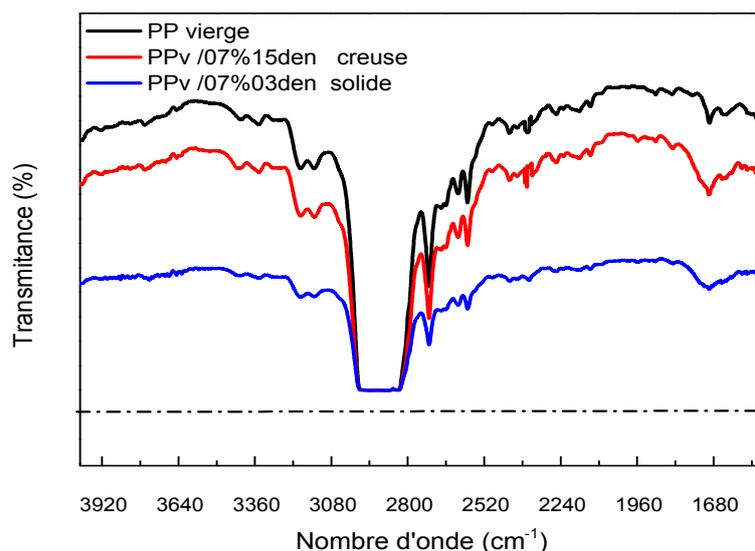


Figure V.5 Spectres infrarouge du polypropylène et des composite iPP/07% (fibre PET) entre 1500cm^{-1} et 4000cm^{-1} (creuse, solide).

Par ailleurs, les spectres IRTF qu'illustrent les figures V.5 et 6 rassemblent les bandes caractéristiques d'iPP et du composite iPP/ fibre PET a différente taux de fibre (3,7 et 10%).

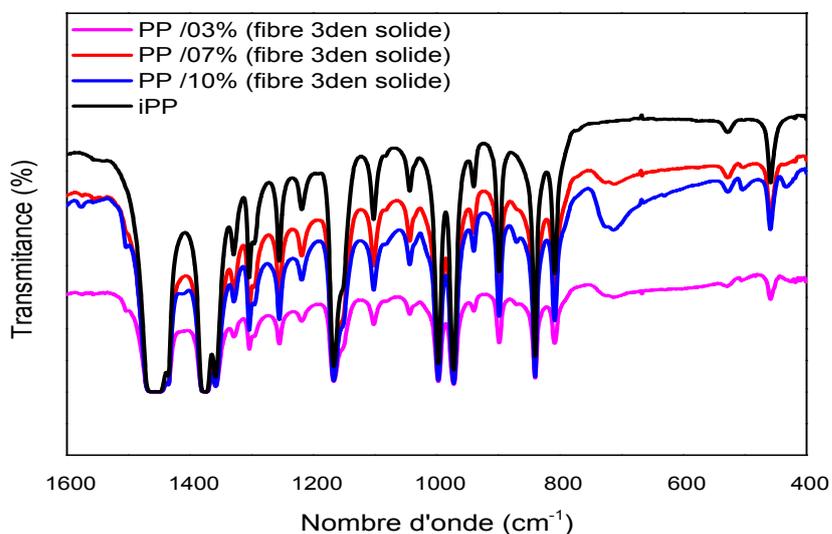


Figure V.6 Spectres infrarouge du polypropylène et des composite iPP/ fibre PET (03den solide) entre 400 et 1500cm^{-1}

Il n'y a aucune nouvelles bandes qui est du à l'absence d'affinité entre les deux polymères. les figures V.5 et 6 montrent aussi les vibrations du groupement carbonyle à 1740cm^{-1} , ainsi que

les vibrations de déformation des CH₂ vers 1470 cm⁻¹ et des liaisons éthers entre 1300 et 1000 cm⁻¹ [58].

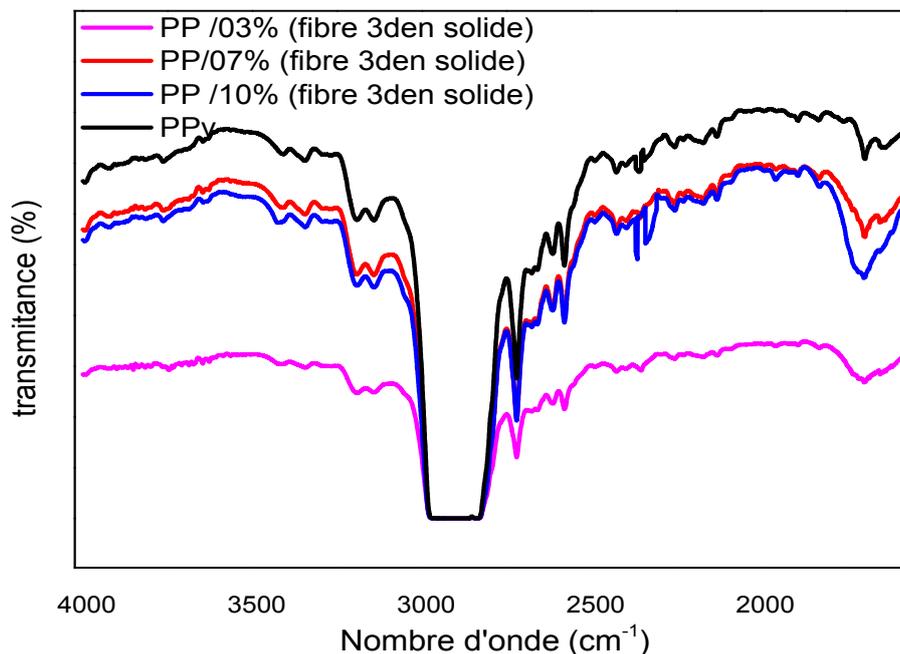


Figure. V. 7 spectres IRTF du PP et des composites PP/07 %(Fibre PET 15den creuse) et iPP / 07 % fibre (PET 03 den solide) entre le 1500cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹.

V-1.4 Identification des bandes caractéristiques des composite XiPP / fibre PET

D'après les spectres des figures V.8, 9 et 10, caractérisant la différence entre l'iPP et le composite XiPP/ Fibre PET ; il y a apparition des bandes caractéristiques d'iPP et de la fibre PET et de quelques bandes additionnelles montrant l'existence d'un changement de la structure de nos différents matériaux.

Selon le spectre de la figure V.8 représente les bandes entre 3300-2400 cm⁻¹ du iPP ,XiPP et composite XiPP/fibre PET , il y a deux bandes caractéristiques situées à 3193 et 3144 cm⁻¹ représentent les vibrations d'élongation C-H de la chaîne macromoléculaire. On observe une diminution d'intensité de bande entre 3000 et 2800 cm⁻¹ assignée aux vibrations d'élongations des liaisons C-H. Ces bandes sont attribuées aux vibrations asymétriques de CH₃ et symétriques de CH₃ et CH₂ respectivement, indiquant un changement dans la structure d'iPP.

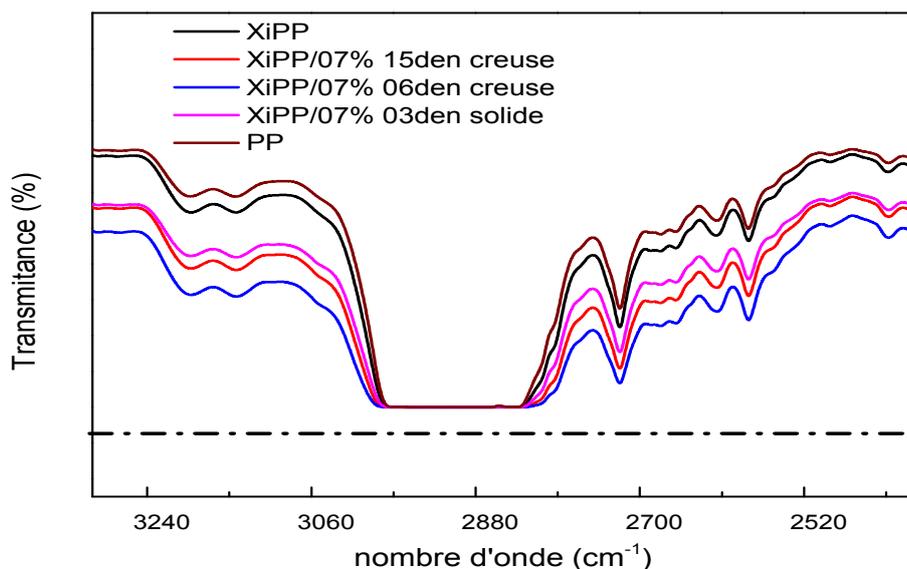


Figure V.8 Spectre IRTF de l'iPP, XiPP et le composite XiPP / fibre PET dans l'intervalle 3300-2400 cm^{-1}

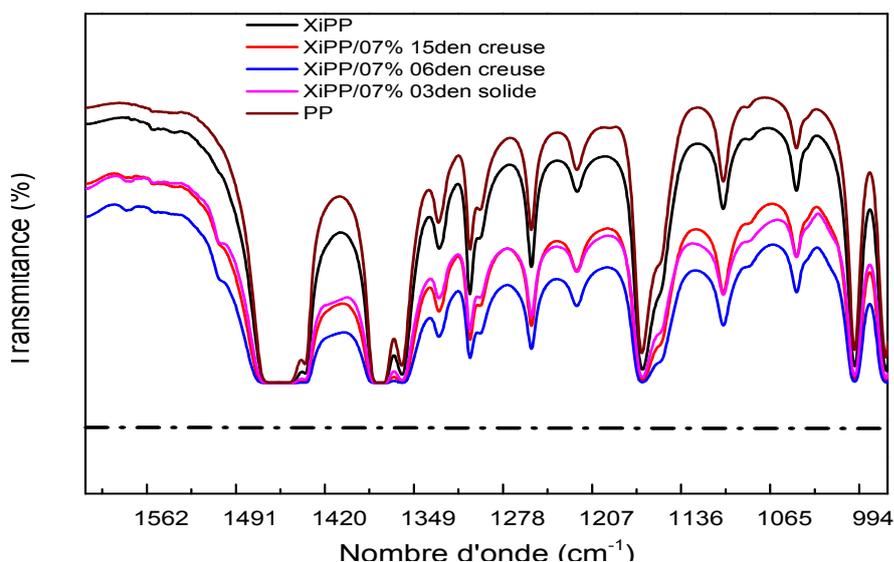


Figure V.9 Spectre IRTF de l'iPP, XiPP et le composite XiPP / fibre PET dans l'intervalle 900-1600 cm^{-1}

Le spectre de la figure V.9 montre les bandes enregistrées entre 900-1600 cm^{-1} de l'iPP et le composite XiPP/ fibre PET. La bande à 1465 cm^{-1} est attribuée à la déformation asymétrique C-H des CH_3 et au cisaillement symétrique C-H des CH_2 , la bande à 1434 cm^{-1} est assignée à la déformation asymétrique C-H des CH_3 . Le doublet qui apparait vers 1375 cm^{-1} et 1356 cm^{-1} est attribué respectivement aux liaisons C-H et C-C de la chaîne hydrocarbonée. La bande centrée à 1375 cm^{-1} représente la déformation symétrique C-H des

CH₃, et le balancement C-H des CH₂, celle située à 1356 cm⁻¹ est attribuée aux déformations symétrique C-H des CH₃ et aux élongations des liaisons C-C.

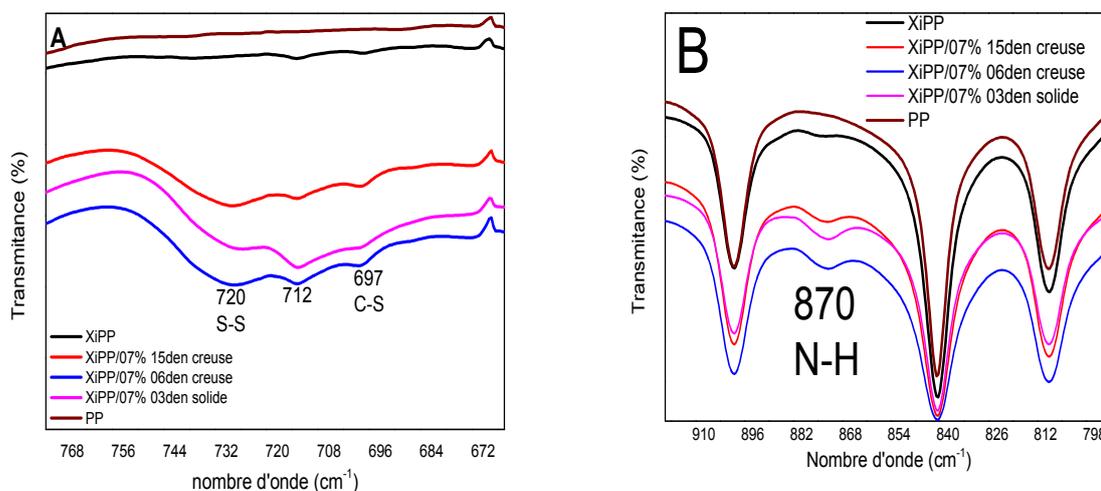


Figure V.10 Spectre IRTF de l'iPP , XiPP et le composite XiPP / fibre PET (a : 600-700cm⁻¹, b : 800-900cm⁻¹).

La figure V.10 montre l'apparition de nouvelles bandes :
La première bande à 697 cm⁻¹ caractérisant la vibration d'élongation de la liaison C-S. Cette dernière bande nous à permet de déduire qu'il y a la possibilité de formation des thiols ou des composés thiocarbonyles aliphatiques sous forme dimères ou oligomères.

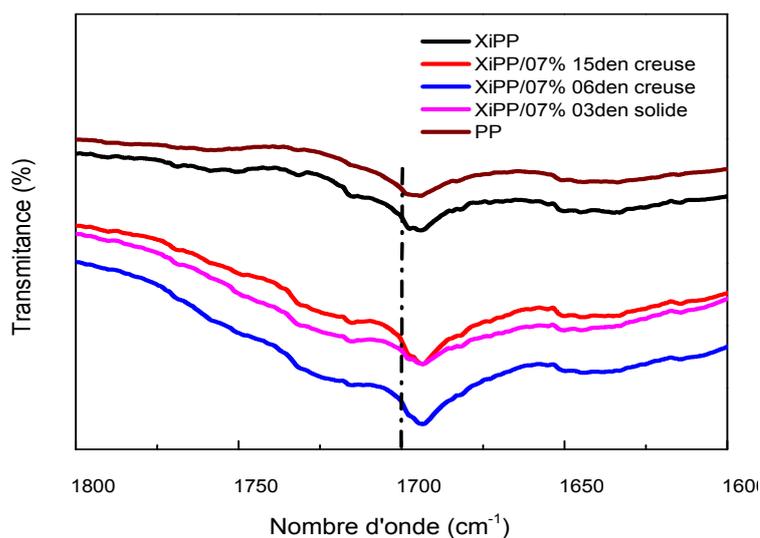


Figure V.11 Spectre IRTF de l'iPP, XiPP et le composite XiPP/ fibre PET dans l'intervalle 1600-1700 cm⁻¹.

La deuxième bande est observée aux environs de 875 cm^{-1} provenant du balancement du N-H. Deux nouveaux pics apparaissent à 697 cm^{-1} et 712 (figure V.10) caractérisant la vibration d'élongation de la liaison C-S et la vibration d'élongation de S-S.

La troisième bande apparaît aux environs à 1693 cm^{-1} (figure V.11), cette bande est attribuée à la déformation du groupe fonctionnel C=O [58].

V-2 Résultats calorimétrique différentielle

V-2.1 l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) Des Composites iPP/fibre PET

L'évaluation des propriétés thermiques de l'iPP et des composites iPP/fibre PET a été faite à partir des thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température, représenté par la figure V.12. On remarque une légère augmentation de température de fusion avec l'augmentation du taux de fibres comme c'est illustré par les valeurs reportées sur la figure V.12. Cette augmentation est attribuée au fait que la présence de la fibre qui améliore la cristallinité du composite. On remarque aussi l'apparition d'un pic de flux de chaleur de faible intensité à 182°C signifiant que la fibre PET empêche la fusion de la partie de la chaîne de polypropylène.

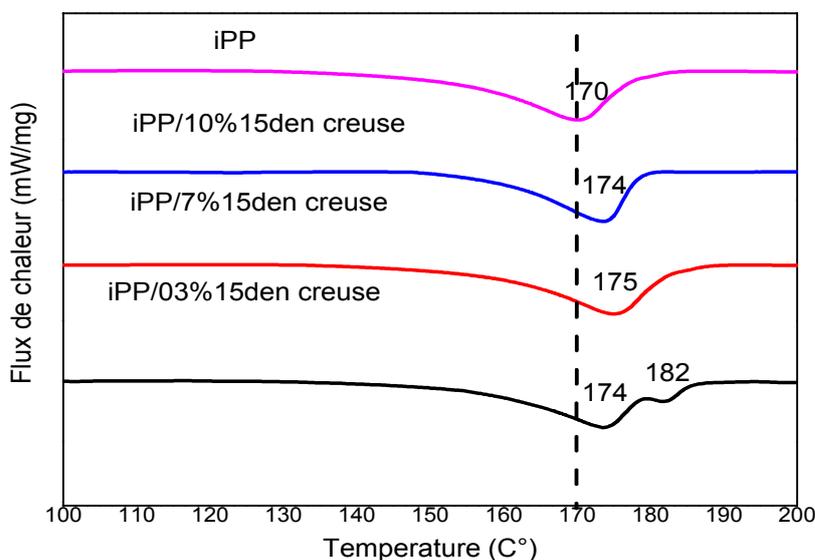


Figure V.12 Thermogrammes de DSC de composite iPP/fibre PET à différents taux de fibre.

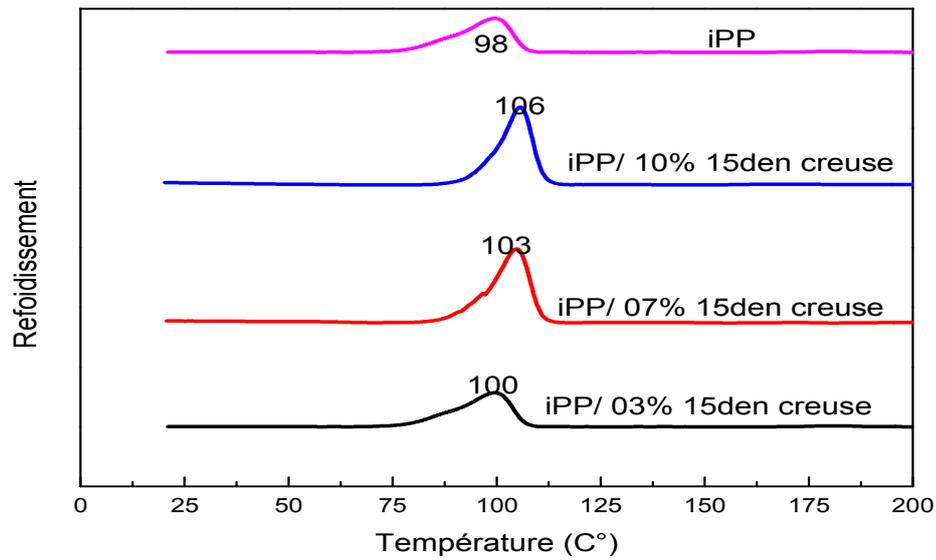


Figure V.13 thermogrammes de DSC de composite iPP /fibre PET à différente taux de fibres

V-2.2 L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) de composite XiPP/fibre PET

la figure V.14 représente le thermogramme donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température pour les composites XiPP/fibre PET. Ce thermogramme montre une variation de température de fusion des composites XiPP/ fibre PET en fonction du taux de fibre.

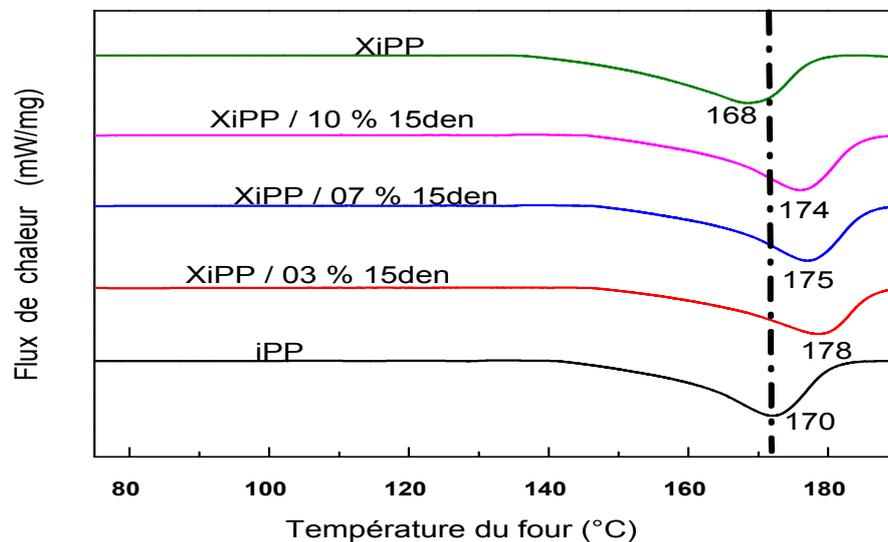


Figure V.14 thermogrammes de DSC de composite XiPP /fibre PET (creuse, solide).

L'incorporation de la fibre PET dans la matrice iPP et XiPP se traduit par une augmentation de température de fusion des composites XiPP/ fibre PET dépendante du taux de la fibre. On peut attribuer cette augmentation à l'amélioration de la cristallinité. Il est important de remarquer que la meilleure augmentation de température de fusion est obtenue dans le cas de faible taux de fibre 03% fibre PET. On peut dire qu'en augmentant le taux de fibre au delà de 3% la température de fusion est due la structure creuse de fibre de PET qui est bien dispersé à faible taux. Cependant, on remarque une légère diminution de température de fusion de polypropylène réticulé, cette diminution signifie qu'il ya formation d'une partie de la chaine éthylénique.

V-3 Résultats de diffraction des rayons X

V-3.1 diffraction des rayons x aux grands angles de composite iPP /fibre PET

La figure V.15 représente les diffractogrammes de DRX des fibres PET exhibe trois raies principales aux valeurs de 2θ égales à $13,89^\circ$, $16,67^\circ$ et $25,27^\circ$ de la structure cristalline de la maille triclinique du PET [60].

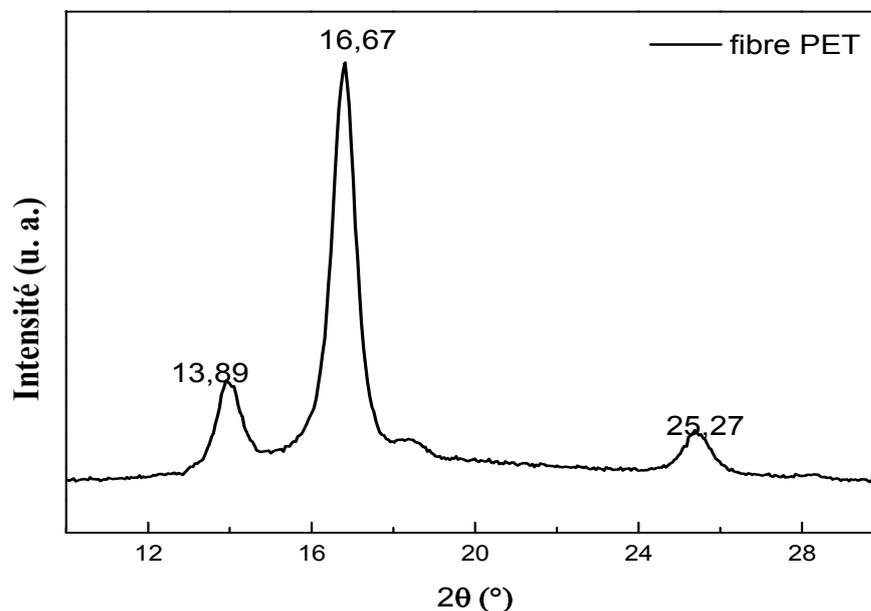


Figure V.15 Diffractogrammes RX de la fibre PET.

Les résultats des valeurs des positions 2θ des principaux pics, des tailles des cristaux et des distances inter-lamellaires évaluées calculés à partir du pic le plus intense en utilisant les lois de Bragg et de Bravais sont illustrés par le **tableau V.1**.

Tableau V.1 : Positions des pics et valeurs des distances inter-lamellaires et des tailles des cristaux de la fibre PET.

Echantillon	2θ (°)	d (Å)	Lc (nm)
Fibre PET	16,80	5.27	15

D'après les plans (hkl) de la partie cristalline montrant le diffractogramme de diffraction des rayons X (figure V.16) de l'iPP, il ressort que tous les plans observés correspondent à la phase α . Le premier pic de la forme α à $2\theta = 14.1^\circ$ correspond au plan (110), le deuxième pic à $2\theta = 16.9^\circ$ correspond au plan (040), le troisième pic à $2\theta = 18.6^\circ$ correspond au plan (130), le quatrième pic à $2\theta = 21.2^\circ$ correspond au plan (111) et le dernier pic à $2\theta = 22.1^\circ$ correspond au plan α (040).

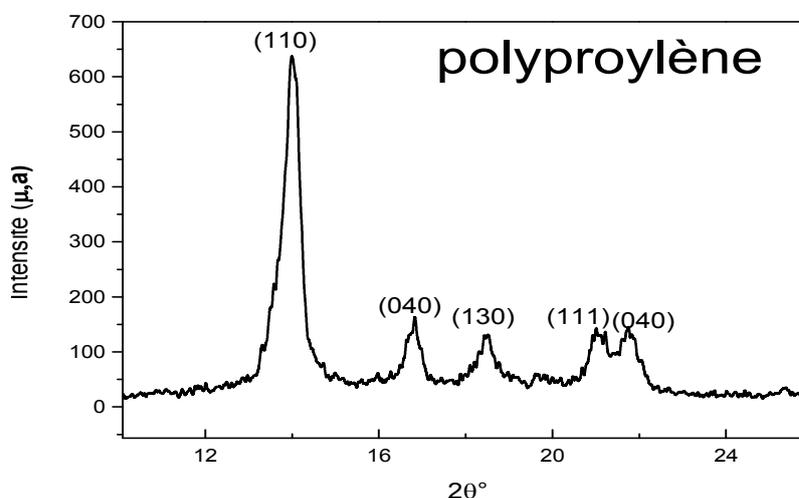


Figure V.16 Diffractogrammes RX de polypropylène

Le diffractogramme RX du composite iPP/fibre PET type 15den comme l'illustre la figure V.17 révèle une maille cristalline orthorhombique en exhibant les pics de diffraction caractéristiques aux valeurs 2θ suivantes: 14.10° , 16.88° , 18.65° , 21.12° et 21.93° spécifiques aux plans réticulaires hkl [61]. On remarque que la meilleure intensité du pic de la forme α à $2\theta = 14.1$ correspond au plan (110) est obtenue pour un taux de fibre PET 07% qui peut être une valeur de concentration de fibre optimale permettant de donner des affinité physique avec la matrice iPP.

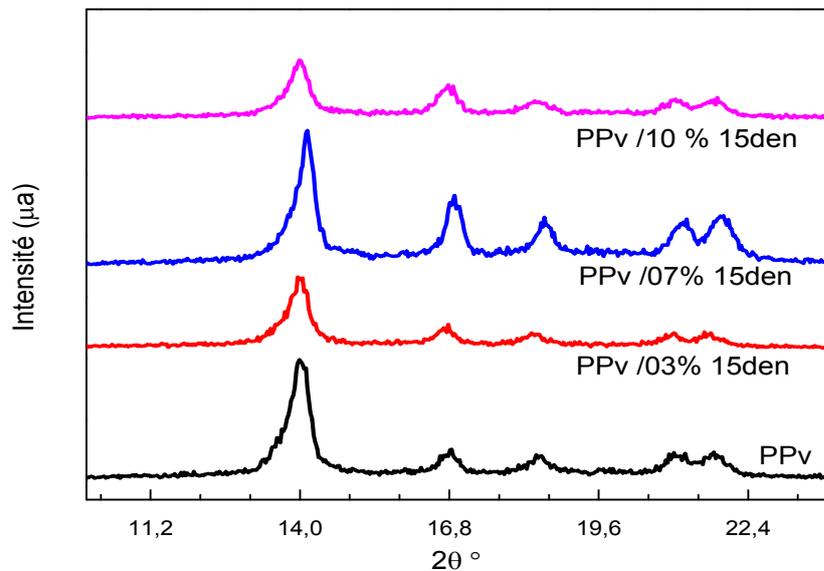


Figure V.17 Diffractogrammes RX de composite Polypropylène fibre PET type 15den creuse.

V-3.2 Diffraction des rayons x aux grands angles de composite XiPP /fibre PET

La figure V.18 illustre les diffractogrammes du iPP et des composites iPP /fibre PET, XiPP /fibre PET pour un teneur de 7 % de fibre. Pour le cas d'iPP/fibre PET, on remarque qu'une forte augmentation de l'intensité de tous les pics par rapport à l'iPP. Cependant, pour le cas XiPP/fibre PET, on remarque une augmentation de l'intensité des pics ($2\theta^\circ=16.90, 18.60, 21.60$ et 21.93) seulement le pic à $2\theta^\circ=14.13$ diminue par rapport à l'iPP.

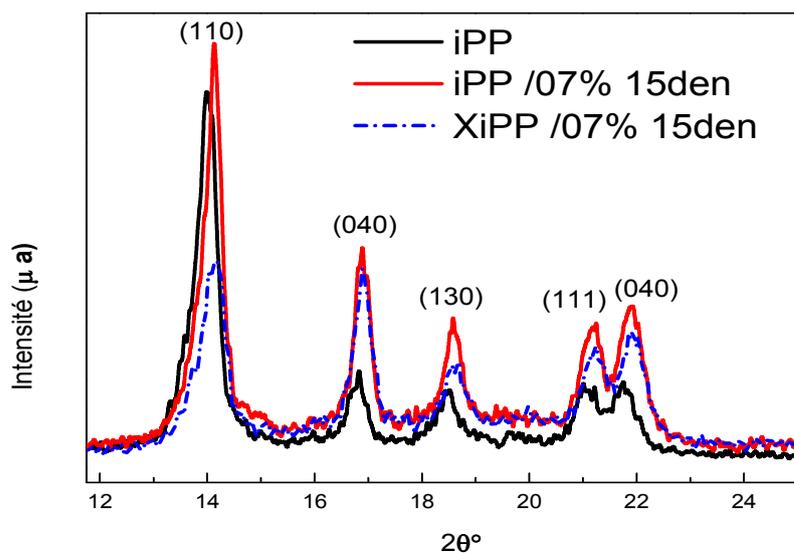


Figure V.18 Diffractogrammes RX de composite XiPP/07 % fibre PET 15den creuse

La superposition du spectre DRX de l'XiPP avec ceux des composites contenant des taux croissants de fibres PET (figure V.19) montre l'influence de l'incorporation de la fibre sur le processus de cristallisation. Les valeurs que montrent le tableau V.2 illustre cette influence et qui indique une augmentation de l'intensité avec le taux de fibre. La distance inter-lamellaire du plan 111 du PP n'est pas influencé par l'ajout de la fibre PET .

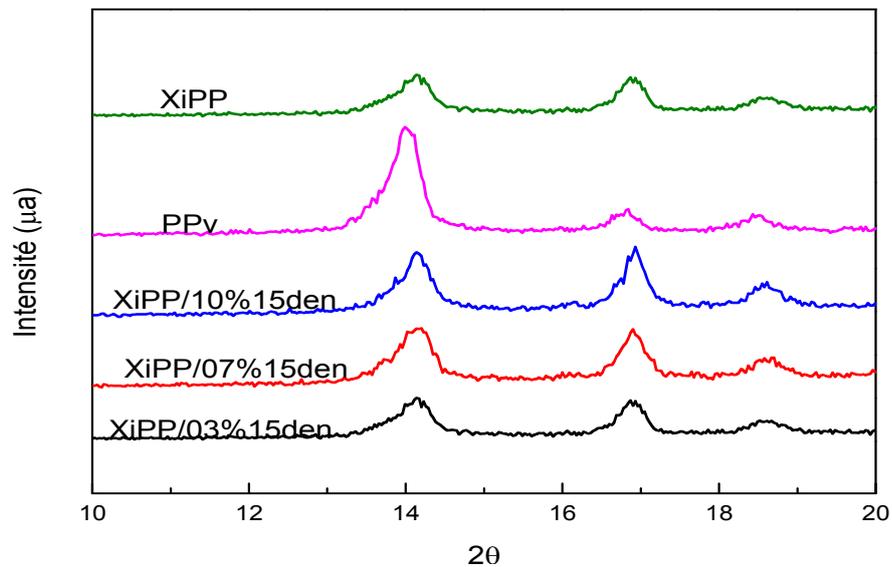


Figure V.19 Diffractogrammes RX de composite XiPP fibre PET type 15den creuse

Tableaux V. 2 taux de cristallinité et la taille des cristaux composite iPP et XiPP /fibre PET

Composite	L_c (nm) DSC	d_{111} (Å)	χ_{DRX}	χ_{DSC}	$L_c(drx)$
iPP	17	5.7	48	46	32
iPP/03%15den	22	5.7	45	55	36
iPP/07%15den	21	5.6	66	56	40
iPP/10%15den	21	5.7	63	58	34
XiPP/03%15den	18	5.6	73	64	29
XiPP/07%15den	20	5.6	76	70	27
XiPP/10%15den	20	5.55	77	71	28

V-4 Résultats des essais rhéologiques

V-4.1 Variations du couple de malaxage en fonction du taux de fibre

La Figure V.20 représente les variations du couple de malaxage des composites en fonction du taux de fibre PET. Une légère diminution du couple de malaxage est notée lors de la préparation des composites par rapport à l'iPP. Celle-ci est d'autant plus importante que le taux de fibres incorporé à la matrice iPP augmente. La diminution du couple est due à la création des zones d'enchevêtrements par les fibres, qui sont encore des agglomérats.

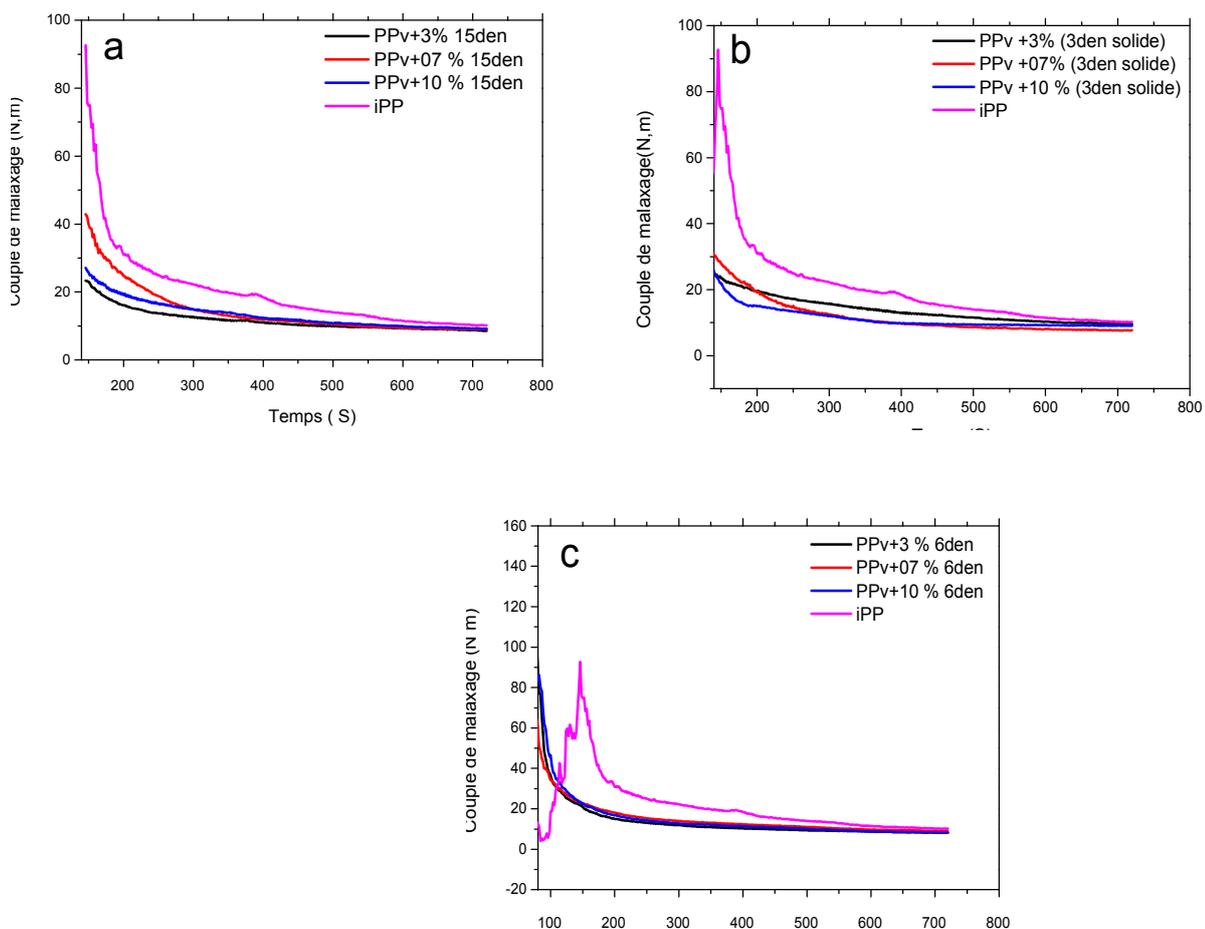


Figure V.20 Variations du couple de malaxage des composites iPP/Fibre PET en fonction du temps à (a : 03den solide, b : 06den creuse, 15den creuse).

La Figure V.21 illustre les variations du couple de malaxage des composites X iPP/Fibre PET en fonction du temps à différent type de fibre ((a): 03den solide, (b) : 06den creuse et (c) 15den creuse). Le couple de malaxage augmente jusqu'à une valeur maximale T_B (point B) qui nous renseigne sur la réactivité maximale des agents réactifs réticulant avec l'iPP, ensuite

une diminution légère due à la destruction partielle du réseau formé, puis un palier prend

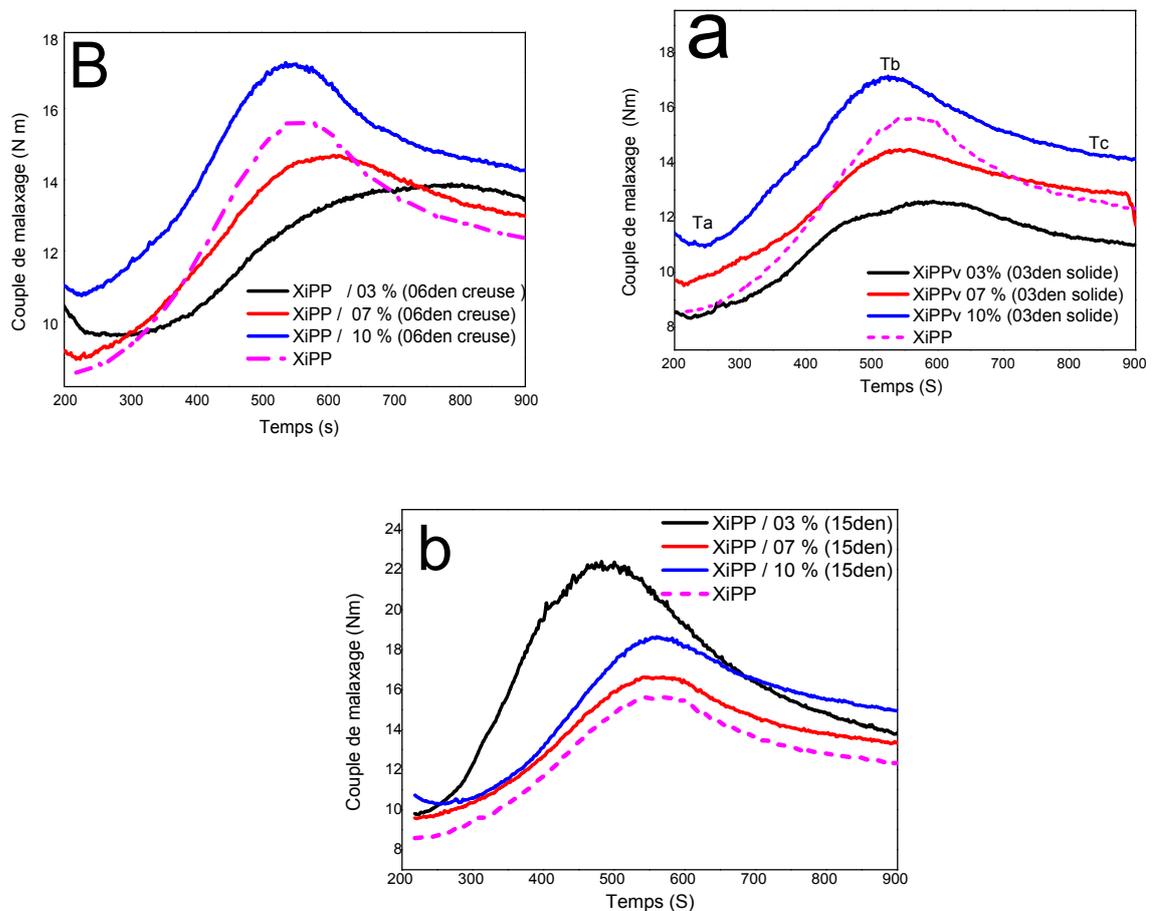


Figure V.21 Variations du couple de malaxage des composites XiPP/Fibre PET en fonction du temps (a : 03den solide, b : 06den creuse, 15den creuse)

Place avec un couple de malaxage constant T_C (point C) qui est supérieur à T_A . Ce point C indique signifie que de la réaction de réticulation est terminée. Une augmentation des couples de malaxage en fonction de l'incorporation de fibre PET a été observée (figure V.22). Aussi, on constate que le couple de malaxage a une valeur maximale à un titre élevé (15den) par rapport les titres faibles (03den solide, 06den creuse).

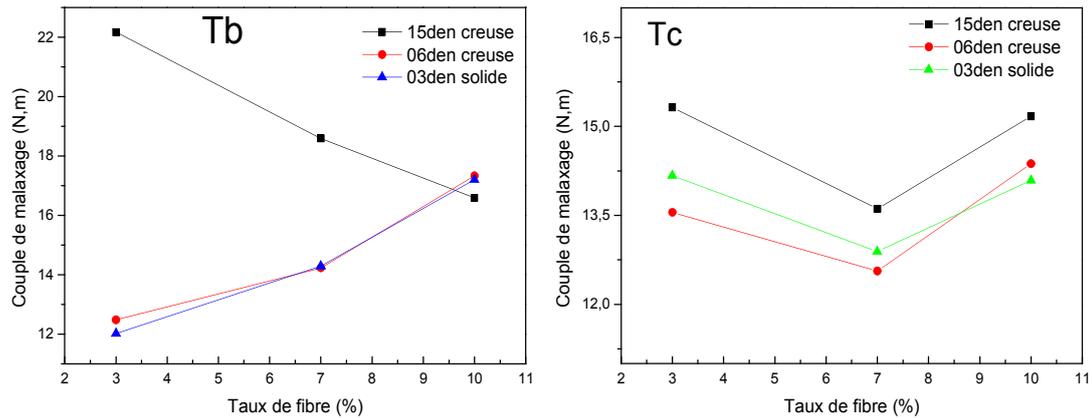


Figure V. 22 la variation de Torque en fonction du taux de fibre au point Tb et Tc de composite XiPP en fonction de taux de fibre.

La figure V.23 décrit les variations du couple de malaxage à la stabilité, pris ici après un temps de mélange de 10 minutes, en fonction du taux de fibre, on remarque une stabilité de couple de malaxage dans le cas type fibre 06den à différents taux de fibre ce qui explique que la fibre à faible titre n'affecte pas le comportement de l'iPP. Par contre, il y a une augmentation de couple dans le cas de fibre PET type 15den creuse à un taux de fibre de 03%.

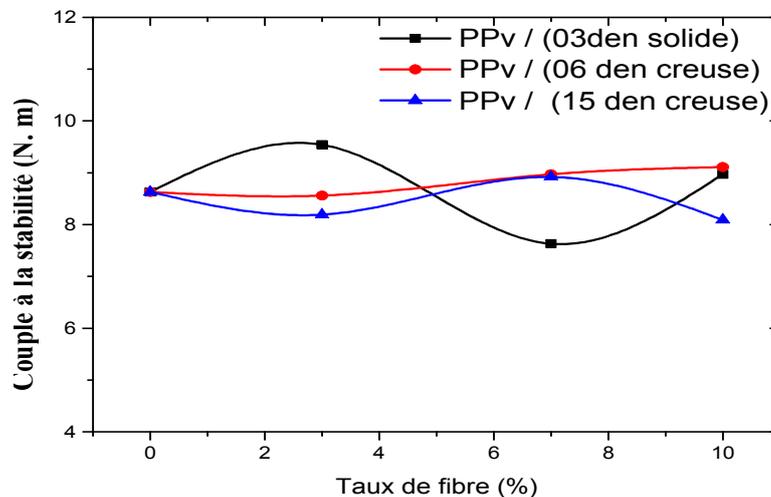


Figure V.23 Variations du couple de malaxage à la stabilité des composites PP/Fibre PET en fonction du taux de fibre à (a : 03den solide, b : 06den creuse, 15den creuse).

V-5 Etude rhéologique par rhéomètre capillaire

La figure V.24 représente les tracés de viscosités en fonction de vitesses de cisaillement de composite iPP/fibre PET à différent type fibre. On observe une variation croissante de la viscosité en fonction de vitesse de cisaillement, mais les valeurs de la viscosité augmentent en fonction taux de fibre à cause de l'effet de l'agglomérat de fibre PET.

L'écoulement de composite est laminaire à paroi du capillaire, la fibre a faible titre donne des viscosités élevé par rapport à la fibre titre élevé ce indique que l'effet de titre (diamètre) influe sur l'écoulement de matrice iPP

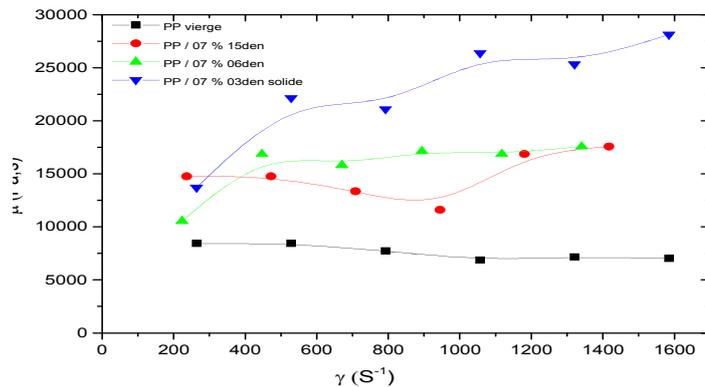


Figure V.24 La variation de la viscosité apparente en fonction de vitesse de cisaillement de composite iPP/fibre PET (solide, creuse).

La Figure V.25 représente les tracés de viscosités en fonction de vitesses de cisaillement de composite XiPP avec 07% de fibre PET à différent type (creuse, solide). On observe une variation décroissante de la viscosité, lorsque qu'on augmente la vitesse la fibre PET qui crée des agglomérât et empêche la fusions du XiPP. Mais les valeurs de la viscosité de composite XiPP/fibre augmentent par rapport le XiPP (PP réticulé).

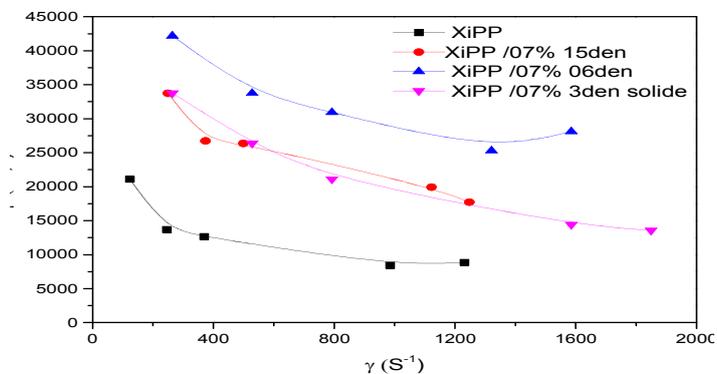


Figure V. 25 La variation de la viscosité apparente en fonction de vitesse de cisaillement de composite XiPP/fibre PET (solide, creuse).

V-5.2 Variations de l'indice de fluidité en fonction du taux de fibre

La figure V.26 représente l'évolution de l'indice de fluidité en fonction de la pourcentage de fibre (03%, 07% et 10%) en utilisant le poids 2,16 Kg à température :230°C . On observe une diminution significative de l'indice de fluidité des composites en augmentant le taux de fibre. Ceci peut être dû au fait que la possibilité d'enchevêtrements des fibres PET s'accroît en augmentant leur taux dans le composite. Les sites engendrés par les fibres emmêlées opposent une résistance notable au mélange et à l'écoulement, ceci à pour origine l'abaissement de l'indice de fluidité.

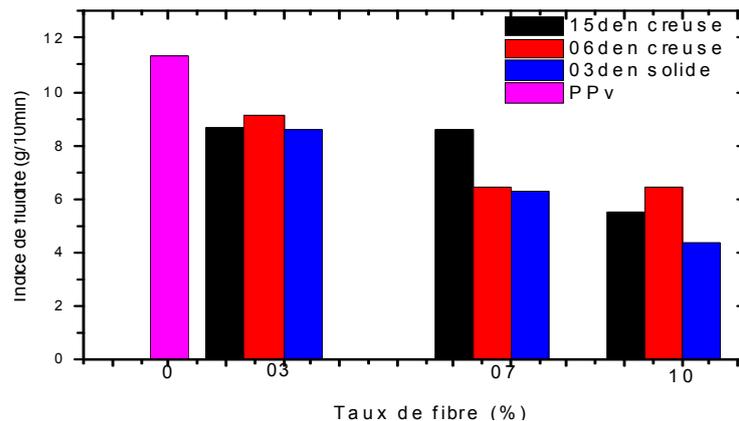


Figure V.26 variation de l'indice de fluidité de composite iPPv/ fibre PET on fonction de taux fibre (solide, creuse).

Sur la Figure V.27 on observe un diminution considérable de l'indice fluidité de composite XiPP /fibre PET para rapport au XiPP , Ceci indique que l'effet de l'incorporation de fibre et l'agent réticulant ont réagis avec le peroxyde peut réagir tout seul est abouti à une réticulation classique, non réversible, comme il peut être combiné avec l'accélérateur et le soufre actif.

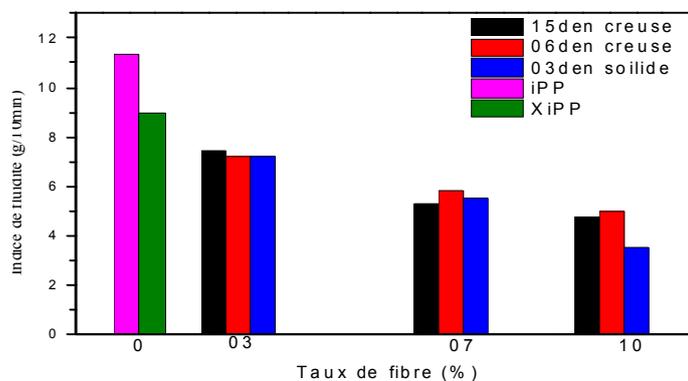


Figure V.27 variation de l'indice de fluidité de composite XiPP/fibre PET on fonction de taux fibre (solide, creuse).

V-6 Résultats des essais mécaniques

V-6.1 Résultats des essais de traction

L'essai de traction a été réalisé pour évaluer les propriétés à la rupture des composites après l'introduction de la fibre PET. Les variations des caractéristiques en traction (contrainte et déformation à la rupture, module d'élasticité) en fonction du taux de composite PPv / fibre PET et XiPP /fibre.

On remarque d'après la figure V.28 que le module des composites est d'autant plus élevé que le taux de fibres augmente ; car par sa présence avec un taux assez important induit une certaine rigidité qui s'est traduite par la bonne adhésion de fibre PET à la matrice de l'iPP. Le meilleur résultat de module obtenue dans les formulations au faibles taux de fibre faible titre (03den solide, 06den creuse) correspond au taux de renforcement 07 %.

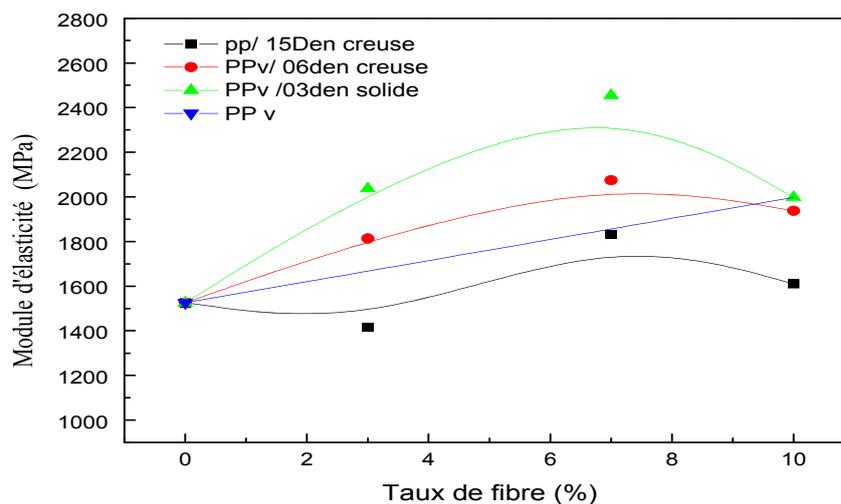


Figure V.28 Variations de module d'élasticité de composite PP/fibre PET on fonction de taux de fibre (solide, creuse).

La figure V.29 représente la variation du module d'élasticité de composite XiPP/fibrePET on fonction de taux de fibre à différent type. Le module augmente avec l'incorporation de la fibre PET par rapport au iPP et XiPP. L'augmentation dans les propriétés de traction est plus importante dans la région de taux de fibre 7%. A partir de ces résultats, il semble logique de constater que le comportement à la rupture est dicté essentiellement par le taux de fibre PET.

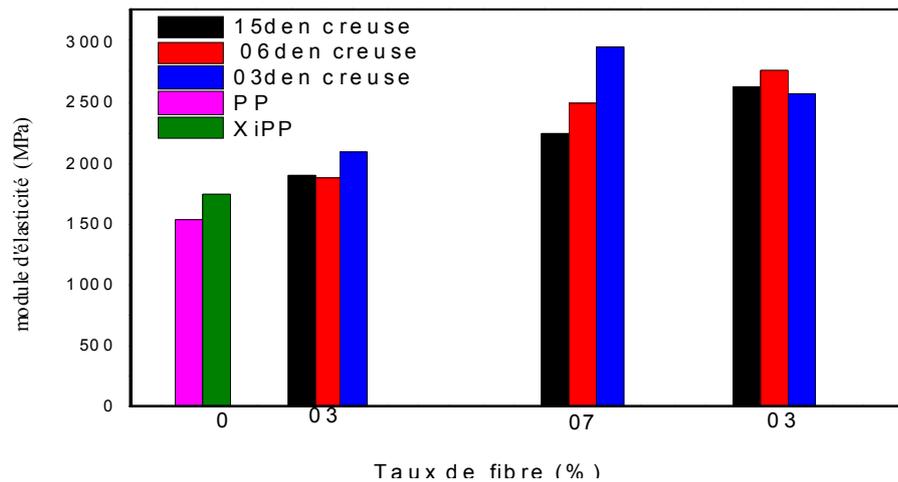


Figure V.29 Variations de module d'élasticité de composite XiPP/fibre PET on fonction de taux de fibre (creuse, solide).

Par ailleurs, les figures V.30, 31 expriment les variations de la déformation à la rupture de composite iPP/fibre PET et XiPP /fibre PET en fonction du taux de fibre. Ils montrent que la perte de la déformabilité des composites est d'autant plus importante que le taux de fibre est plus élevé. En effet, plus la concentration en fibres PET s'accroît, les problèmes de leur enchevêtrement et leur manque de mouillabilité par la matrice s'accroissent, causant ainsi la diminution de la déformation à la rupture. Aussi, par analogie avec la contrainte à la rupture

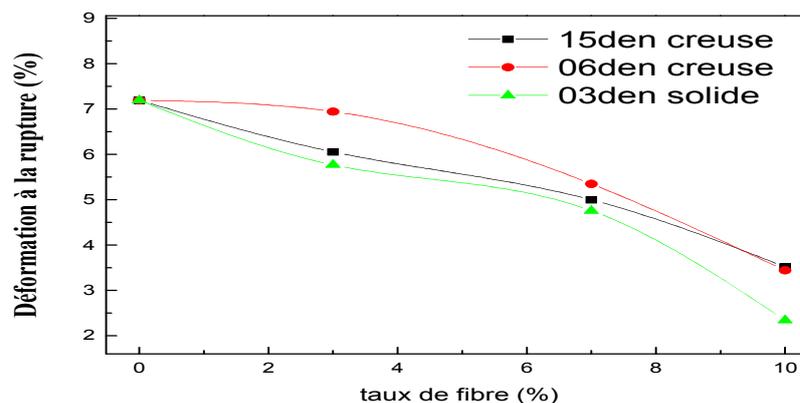


Figure V.30 Variations de la déformation à la rupture des composites iPP/fibre PET avec taux de fibre (creuse, solide).

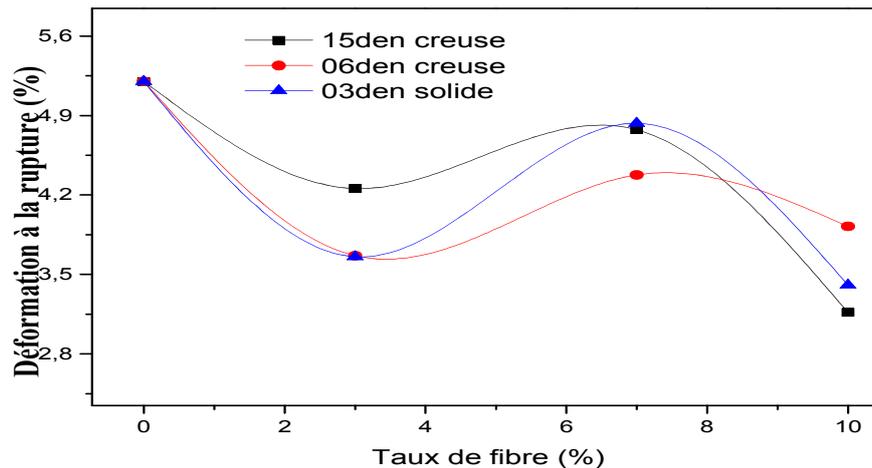


Figure V.31 Variations de la déformation à la rupture des composites XiPP/fibre PET avec taux de fibre (creuse, solide).

A partir de ces résultats, il semble logique de constater que le comportement à la rupture est dicté essentiellement par le taux de fibre PET et aussi avec la réaction de réticulation.

V.6.2 Résultats des essais de choc

Les variations de la résistance au choc izod avec et sans entaille, des composites iPP/fibre PET à différent titre de fibre sont représentées par les figures V.30, 31,32 et 33.

D'après la figure V.32, qui donne les variations de la résilience en fonction du taux de fibre, nous remarquons que l'incorporation de la fibre PET au sein du PP induit une rupture fragile des composites. La diminution de la résilience des composites est d'autant plus importante que le taux de fibre augmente. En effet, la présence des fibres PET au sein de la matrice de polypropylène pour laquelle n'ont aucune affinité engendre des sites de concentrations de contraintes considérés comme des défauts initiateurs de la rupture des composites.

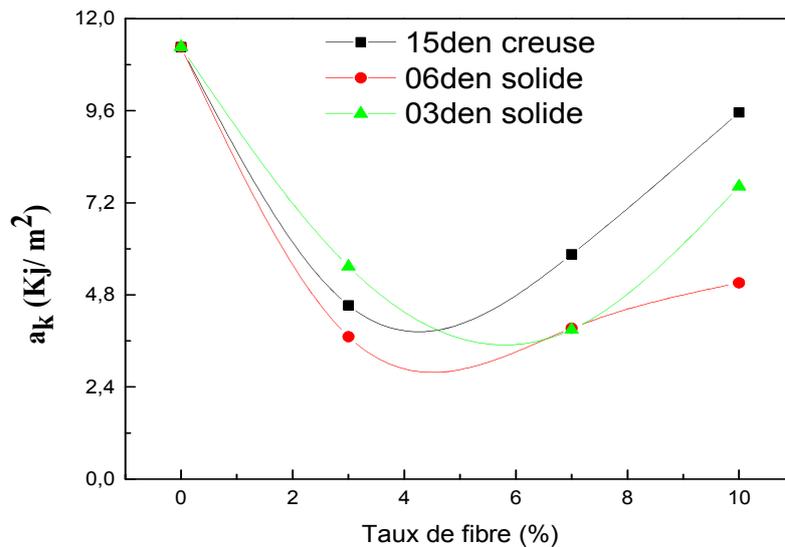


Figure V.32 Variation de la résilience avec entaille de composite iPPv/fibre PET en fonction de taux fibre (creuse, solide).

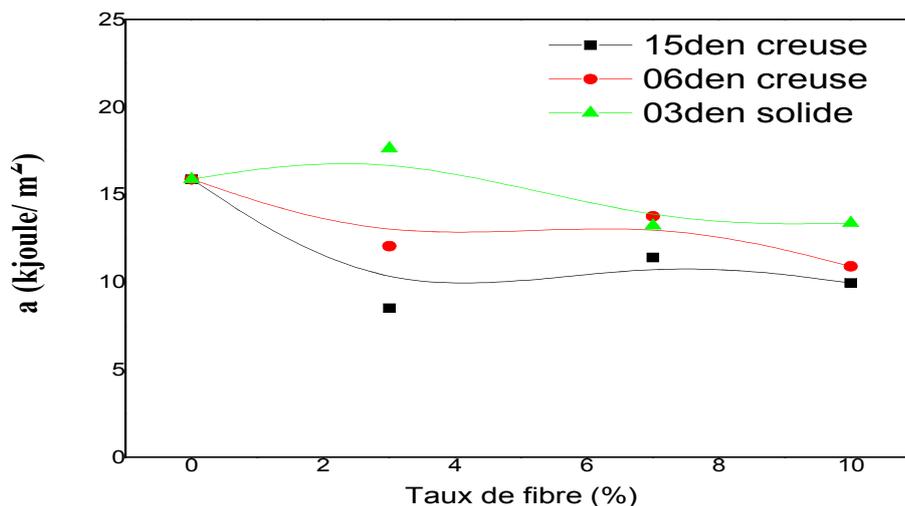


Figure V.33 Variation de la résilience sans entaille de composite iPPv/fibre PET (creuse, solide).

En ce qui concerne les composites contenant l'agent de réticulation XiPP, nous remarquons que l'influence des agents de réticulation de composites exhibent des résiliences élevées par rapport au composite iPP. Ceci nous entraîne à conclure que l'effet de la réticulation d'iPP augmente la résilience. D'après les figures V.33, 34, on observe que la résilience de composite XiPP/ fibre PET(03den solide) donne des résistances au choc élevées par rapport au composite des fibres creuses à cause de la rupture précoce des composites au niveau des zones d'agrégation des fibres PET. En d'autres termes, il apparaît que la rupture initiée par les

agrégats de fibres survient bien avant que la fibre ne puisse mettre à l'épreuve ses sites d'adhésion à la matrice.

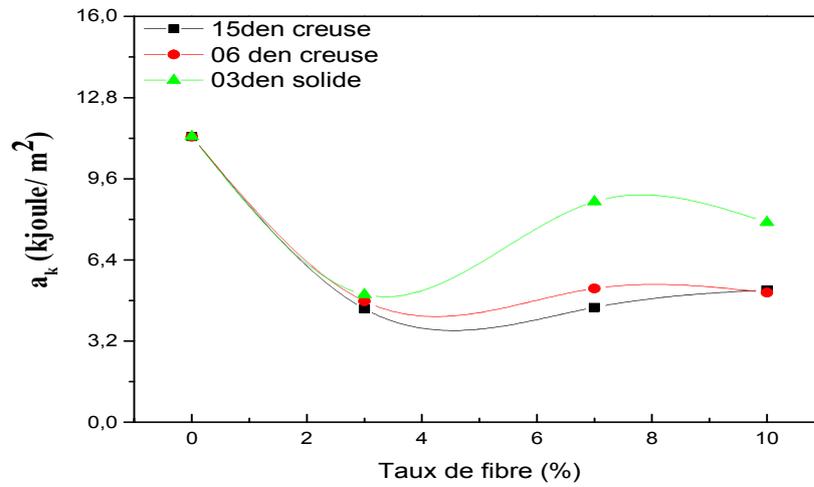


Figure V.34 Variation de la résilience avec entaille de composite XiPPv/fibre PET en fonction de taux fibre (creuse, solide).

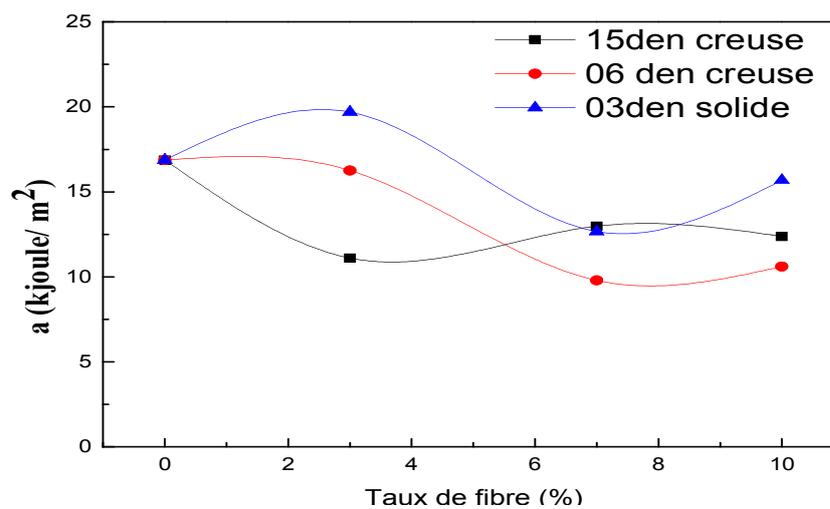


Figure V.35 Variation de la résilience sans entaille de composite XiPPv/fibre PET en fonction de taux fibre (creuse, solide).

Conclusion Générale

Le présent travail a eu pour objectif l'étude et l'élaboration des fibres synthétiques provenant du recyclage de bouteilles post-consommation à l'échelle laboratoire, et au niveau de l'industrie.

L'étude a permis de conclure les points suivants :

- Le recyclage sous forme de fibre est possible et très intéressants du point de vue propriétés.
- Possibilité de valoriser sous forme de fibre pleine ou solide et aussi sous forme creuse.

Les résultats des propriétés morphologiques et structurales ont permis de dire que le taux de cristallinité augmente par l'incorporation de la fibre et aussi le taux de cristallinité est plus prononcé.

Les résultats de DSC sont en bon accord avec ceux de la DRX et aussi les températures de fusion sont élevées. Alors que les compositions avec les composite plus la réticulation présentent des valeurs plus élevées.

Le comportement rhéologique au temps réel de l'élaboration des matériaux composites à état fondu montre que le degré de réticulation exprimé par l'augmentation de la valeur du torque T_B est proportionnel à la teneur massique de la fibre incorporée.

Les propriétés mécanique des composites avec et sans la réticulation montrent une légère amélioration de la ductibilité mais non assez significatives dû probablement aux conditions de préparation des échantillons.

L'indice de fluidité des composites diminue en fonction des taux de fibres.

L'exigence de bonnes conditions de préparations des échantillons par compressions n'assurent pas l'obtention des échantillons de qualités. La mesure des différentes propriétés mécaniques des différents mélanges préparés dans ce travail, nous a permis de constater les meilleures propriétés en traction à des taux des fibres optimale

Conclusion générale

pour assuré la meilleure adhésion avec la matrice polymère. Alors que, les propriétés de choc augmentent avec l'augmentation de la concentration de fibre.

On peut conclure en générale que la valorisation de PET recyclé sous forme de fibres solide et creuse est une alternative très attractive et la rendre en deuxième étape sous forme de composite et une prévalue non négligeable.

Bibliographie

- [1] P. Borbane, and L. Carlsson, *Traité des Matériaux. Matériaux Composites à matrice Organique*, Lausanne: Presspolytechniques et universitaires romandes, 2004.
- [2] M. GEIER, and D. DUEDAL, *Guide pratique des matériaux composites*. TEC & DOC (Lavoisier), Paris, 1985.
- [3] W. KURZ, J. P. MERCIER, G. ZAMBELLI *et al.*, *Traité des matériaux: Introduction à la science des matériaux*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1995.
- [4] J. M. BERTHELOT, *Matériaux composites: Comportement mécanique et analyse des structures*. Ed. MASSON, Paris, 1992.
- [5] J. WEISS, and C. BORD, *Les matériaux composites, Tome I: Structure, constituants, fabrication*. Ed. L'Usine nouvelle, Paris, 1983.
- [6] A. DESSARTHE, H. GUYOT, and M. CARAYOL, *Techniques de fabrication de pièces mécaniques en plastiques ou composites*. Centre Technique des Industries Mécaniques (CTIM), Paris, 1994.
- [7] J. PABIOT, "Plastiques renforcés: Propriétés mécaniques, Calcul," *Techniques de l'ingénieur*, vol. A3245, pp. 1-13, 1987.
- [8] L. GORNET, "Généralités sur les matériaux composites .disponible," <https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00470296v1/document>, Consulté le 10/12/2014.
- [9] R. VIJAY , and G. R. PALMESE, "Influence of TetraHydrofuran on Epoxy-Amine " *Polymerization, Macromolecules*, vol. 38, pp. 6923-6930, 2005.
- [10] M. CHATAIN, "Matériaux composites : présentation générale," *Technique de l'Ingénieur, Paris*, vol. AM 5000, 1996.
- [11] J. M. H. RAMIREZ., "Les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques," doctorat option : Sciences et Génie des Matériaux, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004.

Bibliographie

- [12] M. ROKBI, "Comportement a la rupture et caractérisation mécanique de composites polyester-fibres de verre," Mémoire de magistère, Centre universitaire mohamed bou diaf de m'sila, 2001.
- [13] C. ANDREOLI , and F. FRETl., *Man-made fibres: 2eme edition*, Milano: ACIMIT, 2006.
- [14] R. Perrin, and J. P. Scharff, *Chimie industrielle*: Masson, Paris, 1995.
- [15] A. DESSARTHE, "Introduction aux plastiques et composites en mécanique," *Techniques de l'ingénieur, Paris*, vol. B 5 170, 1985.
- [16] C. WOODINGS, *Encyclopedia of Polymer Sceince and Technology*.
- [17] L. Merad, "Etude par spectroscopie raman et modelisation d'une resine composite RTM," Doctorat option : Physique Energétique et Matériaux, Université Abou Bakr BELKAID de Tlemcen, 2010.
- [18] H. L. Needles, "Matériaux composites : présentation générale," *Techniques de l'ingénieur, Paris*, vol. AM 5000 1985.
- [19] K. SOUHILA., "Réticulation, mécanisme réactionnel du polypropylène isotactique et du polypropylène isotactique réticulé," doctorat option : Génie des Polymères, Université Ferhat Abbas Setif, Setif 2012.
- [20] D. Tripathi, *Practical Guide to Polypropylene*: Rapra, 2002.
- [21] G. Natta, "Stereospezifische Katalysen und isotaktische polymer Angwandte Chimie," *International Edition*., vol. 68, pp. 393-403, 1956.
- [22] D.C. Basset , and R. H. Olley, "On the lamellar morphology of isotactic polypropylene " *sphérolites. Polymer*, vol. 25, 1984.
- [23] J.D. Hoffman, G.T. Davies, and J. Lauritzen, "The rate of crystallization of linear polymers with chain folding," *Treatise on solid State Chemistry*, vol. 3, pp. 497-614, 1976.
- [24] T. Vettorel., "Etude de la cristallisation des polymères par simulation numérique," Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg, 2005.
- [25] J.M. Haudin , and B. Monasse., "Cristallisation des polymères," *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Physicochimie des Polymères, Strasbourg*, vol. 10, pp. 229-283, 1996.

Bibliographie

- [26] M. L.Di.Lorenzo, and C. Silvestre., “Non–isothermal crystallization of Polymers,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 24, pp. 917-950, 1999.
- [27] P.E. Lopez, M.S .Ellison, and a. W.T.Pennington., “ In situ X-ray characterization of isotactic polypropylene during melt spinning,” *Plastics, Rubber and composites*, pp. 294-300, 2006.
- [28] J.Bost., *Matières Plastiques: Technologie plasturgie, technique et documentation* (Lavoisier), 1982.
- [29] A.Abdellatif, and L.Boogh, *U.S.Patent*, no. 7241840, 2007.
- [30] F .Romani, R. Correiri, V.Braga *et al.*, “Monitoring the chemical crosslinking of polypropylene polymers through rheology,” *Polymer*, vol. 43, pp. 1115-1131, 2002.
- [31] S. Bouhelal, M. E. Cagiao, D.Benachour *et al.*, “Structure Modification of Isotactic Polypropylene through Chemical Crosslinking Toughening Mechanism,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 103, pp. 2968-2976, 2010.
- [32] S. Bouhelal, M.E. Cagiao, A.Barlotta *et al.*, “ On Polyethylene Chain Generation Chemical Crosslinking of Isotactic Polypropylene,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 116, pp. 394-403, 2010.
- [33] K. L. Nait-Ali., “Le PET recyclé en emballages alimentaires : approche Expérimentale et modélisation,” université Montpellier II, 2008.
- [34] S. B. KIM, N. H. YI, H.Y. KIM *et al.*, “Material and structural performance evaluation of recycled PET fiber reinforced concrete,” *Cement & Concrete Composites*, vol. 32, pp. 232–240., 2010.
- [35] B. SWOBODA., “Amélioration du comportement au feu de PET et d’alliages PET/PC recyclés,” Université Montpellier II Sciences et techniques 2007.
- [36] L. SHEN, E. WORRELL, and M. K. PATEL.. “ Open-loop recycling: A life-cycle assessment (LCA) case study of PET bottle-to-fibre recycling,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 55, pp. 34–52, 2010.
- [37] M. Carrega., *Aide-mémoire Matières plastiques. 2eme édition*. Dunod, Paris, 2005.

Bibliographie

- [38] J. K. Jorgensen, E. Ommundsen, A. Stori *et al.*, "Synthesis, Characterisation and decomposition of 1,3-benzen disulfonyl azide; a crosslinking agent for polyolefins," *Polymer*, vol. 46, pp. 12073-12080, 2005.
- [39] H. D. WAGNER, and A. LUSTIGER, "Optimized toughness of short fiber-based composites : The effect of fiber diameter," *Composites Science and Technology*, vol. 69, pp. 1323-1325, 2009.
- [40] Y. KONDO, K. MIYAZAKI, K. TAKAYANAGI *et al.*, "Surface treatment of PET fiber by EB-irradiation-induced graft polymerization and its effect on adhesion in natural rubber matrix," *European Polymer Journal*, vol. 44, pp. 1567-1576, 2008.
- [41] F. TECHNIQUE, *de perkadox14-40b-gr DTBPIB fournit par Akzonobelpolymerechemicals B.V.* Amersfoort, the Netherlands 2008.
- [42] M.GORDON, "Kinetics And mechanism Of Accelerated Sulfur Vulcanisation," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 5, pp. 485-498., 2007.
- [43] K. Tsobkallo, A.Tikhomirov, and A. T. A.Bozdogan "Rigidity of heat-treated oriented isotactic polypropylene," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, pp. 6074-6080, 2006.
- [44] "Herbold PET Washing Line," consulté le 20/08/2015; Disponible sur http://www.herbold.com/en/press_news.html?showDetail=40.
- [45] "Sécheur rotatif / sous vide," consulté le 05/09/2015; Disponible sur <http://www.italvacuum.it/tumbledryer>.
- [46] J. Wilson, *Handbook of textile design Principles, processes and practice*, New York: WOODHEAD PUBLISHING LIMITED 2008.
- [47] D. WEIDMAN, *aide mémoire: textile techniques*. dunod France, 2005.
- [48] T. Kikutani, *Handbook of textile fibre: Structure, development in synthetic fiber production*, Japan: Institute of Technology, 2007.
- [49] B.Wulfhorst, T. Gries, and D. r. Veit, *Textile Technology*, Munich: Hanser Publishers, 2006.
- [50] R. HAGEGE, "Fibres à usages techniques," *Techniques de l'ingénieur, Paris*, vol. A 3980, 1985.

Bibliographie

- [51] G.A.HARPELL, and D. H.WALROD., *In Plastics Additives Handbook*, Munich: 4th ed. Hanser, 1993.
- [52] Z.SAFIDINE, "Etude Des Propriétés Des Mélanges Composites à Base De Polypropylène/PP-g-MAH/Polyamide 6-6 Renforcé Par Les Fibres De Verre, Influence De La Modification Interfaciale," Thèse de Doctorat en Génie des Polymères, Sétif, 2008.
- [53] SILVERSTEIN, WEBSTER, and KIEMLE, *Identification spectrométrique décomposées organiques*, 2007.
- [54] M. Chatain, "Propriétés de plastiques-Comportement physique et thermomécanique en relation avec la structure," *Techniques de l'ingénieur*, pp. A3110-A3112, 1993.
- [55] G. WU, A. P. TUCKER, and A. J. CUCULO., "High performance PET fibre properties achieved at high speed using a combination of threadline modification and traditional post treatment," *Polymer*, vol. 38, pp. pp. 1091-1100, 1997.
- [56] A. MIYAKE, "The infrared spectrum of polyethylene terephthalate. I- The effect of crystallization," *Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics*, vol. 38, pp. 479-495, 1959.
- [57] R. NEMRI, "Effet de traitement thermomécanique de l'iPP et de l'iPP ramifié chimiquement," Sétif: Université Ferhat Abbas, 2012.
- [58] H. Lobo, and J. W. Bonilla, *handbook of plastics analysis*: NEW YORK BASEL, 2003.
- [59] A. Davis, and M. Ward, "The vibrational spectroscopy of polymers," Cambridge Solid State Science Series, 2003.
- [60] C. SAUJANYA, and S. RADHAKRISHNAN, "Structure development and properties of PET fiber filled PP composites," *Polymer*, vol. 42, pp. 4537-4548, 2001.
- [61] F. KE , X. JIANG, H. XU *et al.*, "Ternary nano- CaCO₃/poly(ethylene terephthalate) fiber/polypropylene composites: Increased impact strength and reinforcing mechanism," *Composites Science and Technology*, vol. 72, pp. 574-579, 2012.

Résumé: Le travail présent dans ce mémoire est divisé en deux parties, la première partie repose sur l'élaboration de la fibre PET au niveau de laboratoire et sa caractérisation au niveau de l'industrie, la deuxième partie consiste à la fabrication des systèmes composites Polypropylène vierge (iPP) et polypropylène réticulé (XiPP) /fibre PET à taux de fibre (3,7 et 10%) à différents types de fibre (creuse, solide). L'étude s'est essentiellement focalisée sur la mise en évidence des effets de taux d'incorporation de fibre PET et le type de section de fibre sur les propriétés structurales, mécaniques, thermiques et rhéologiques des composites. L'analyse des composites élaborés par spectroscopie infra-rouge (FTIR) nous donne des résultats prometteurs concernant la matrice réticulée et les différents composites. Les résultats de l'étude des propriétés mécaniques des composites ont révélé que le comportement de rupture est principalement gouverné par le taux de fibre PET dans le composite iPP/fibre PET, mais dans le composite PP réticulé /fibre PET les propriétés mécaniques sont plus élevées par rapport à celle d'iPP /fibre PET. Les résultats des essais thermiques par l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) ont mis en évidence une légère augmentation de taux de cristallinité après l'ajout de la fibre. Finalement, il a été constaté qu'il doit être ajouté un agent de griffage et optimiser le taux de fibre pour éviter l'effet d'agglomération de fibre au sein de la matrice.

Mots clés : polypropylène (iPP), polypropylène réticulé (XiPP), Fibre PET (creuse, solide), composite XiPP/fibre PET.

Abstract the work in this memory is divided into two parts, the first part is based on the development of the PET fiber at the laboratory, and the manufacturing of staple fiber polyester in industry and its characterization. The second part consists in the manufacture of composite systems Polypropylene (PP) and cross-linking polypropylene (XiPP) with fiber PET at rate of fiber (3.7 and 10%) to different type of fiber (hollow, solid). The study essentially focused on the effects of rate of incorporation of PET fiber and the section type of fiber on the properties of structural, mechanical, thermal and rheological properties of composites. The analysis of the elaborated composites by infrared spectroscopy showed that the restriction of the affinity between the components of the Composite order interactions physical excellent. Also, the results of the mechanical properties study revealed that the composites behavior at break is principally governed by the PET fiber rate. The results of the thermal analysis by the differential scanning calorimetry (DSC) showed an increase in the crystallinity rate after the addition of fiber in iPP.

KEY WORD: POLYPROPYLENE (iPP), CROSS-LINKED POLYPROPYLENE (XiPP)
PET fiber (hollow, solid), composite XiPP / PET fiber

ملخص يتركز موضوع هذا البحث على قسمين الأول يتعلق بصناعة ألياف PET على مستوى المختبر ثم دراسة طريقة صناعة الألياف بنوعيتها المجوفة والصلبة ودراسة الخصائص الميكانيكية والحرارية للألياف PET. أما القسم الثاني يتعلق بدمج ألياف PET بنوعيتها الصلبة والمجوفة بنسب مختلفة مع مادة البولي بروبيلان (PP) والبولي بروبيلان المشبك (XiPP). أظهرت النتائج بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء أن المواد التي تم إضافتها إلى البولي بروبيلان لم تكون أي رابطة كيميائية جديدة هذا مما يفسر أي ترابط فيزيائي فقط أما بالنسبة للمركبات المهجنة بالألياف والبولي بروبيلان المشبك ظهور روابط من نوع C-S;S-S التحليل الحراري بواسطة DSC يظهر ارتفاعاً في معدل كريستالينيتي من البولي بروبيلان مع إضافة الألياف. للألياف نفس الشيء بالنسبة. والبولي بروبيلان المشبك. الاختبارات الميكانيكية تظهر ارتفاعاً في الخصائص الميكانيكية للمركبات المهجنة بواسطة الألياف. الكلمات المفتاحية البولي بروبيلان, البولي بروبيلان المشبك, ألياف PET المجوفة والصلبة