

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

**UNIVERSITE FERHAT ABBAS, 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:

ZERDOUMI Naziha

Thème

**Elaboration de composites à base de PEBD: Etude
des effets du taux de charges et des interactions à
l'interface**

Date de soutenance: 24/05/2015

Jury:

Mr. A. DOUBI	Professeur	(UFA- Sétif-1-)	Président
Mme M. GUESSOUM	Professeur	(UFA- Sétif-1-)	Rapporteur
Mme S. NEKKA	Professeur	(UFA- Sétif-1-)	Examineur
Mr. F. ROUBAH	Professeur	(UFA- Sétif-1-)	Examineur

Remerciements

C'est avant tout grâce à Dieu que ce travail a pu être réalisé.

Je remercie chaleureusement Pr. Melia Guessoum pour sa formidable énergie, pour avoir encadré ces travaux ainsi que pour la confiance qu'elle m'a accordée au cours de ces deux années. Les nombreuses discussions et la pertinence de ses remarques m'ont permis de mener à bout mon travail de magister. De plus, je tiens à la remercier pour son enthousiasme, sa sympathie et pour l'agréable ambiance de travail qu'elle a su instaurer.

D'autre part, j'exprime mon immense gratitude au président et aux membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger mon travail.

Un grand merci à Nadjet, Rabia, Khaled, Hichem et Faouzi pour leurs aides.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée de près ou de loin.

Naziha.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

*A ma très très chère mère, que dieu lui accorde une longue vie
A celle qui m 'a donnée tout les bons conseils, et se réjouie de mon bonheur.*

*A mon très très cher père que dieu le garde et le protège
A celui qui fait tout ce qui est à son pouvoir pour mon bonheur,*

A toute ma famille.

A mes amies :

Nadjet, Rabia, Nadia.

A tous ceux qui me sont chers...

A la promotion Génie des polymères 2015.

Nazih

SOMMAIRE

<i>LISTE DES TABLEAUX</i>	i
<i>LISTE DES FIGURES</i>	iii
<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	1
<i>Références bibliographiques</i>	3

Etude bibliographique

Chapitre I: Matériaux composites et nanocomposites

I Les matériaux composites	4
I-1 La matrice	4
I-1-1 Les matrices synthétiques organiques	4
I-1-2 Les matrices métallique.....	4
I-1-3 Les matrices Minérales.....	4
I-2 Notions de charge et de renfort.....	5
I-2-1 Classification des charges.....	6
1) Les charges minérales.....	6
a) Silices.....	6
b) Talcs.....	6
c) Carbonates de calcium.....	6
2) Les charges organiques.....	6
➤ Charges	7
• Farines de bois.....	7
• Farines d'écorces et de noyaux de fruits.....	7
• Fibres végétales.....	7

a) Le coton	7
b) Le bois.....	7
c) Le Sisal	8
d) Le lin	8
e) Le coco.....	8
f) L'alfa.....	8
g) Le Ramie.....	8
h) Le chanvre.....	9
➤ Amidons.....	9
➤ Les fibres synthétiques et artificielles.....	9
II Matériaux nanocomposites.....	9
II-1 Structure et propriétés de la montmorillonite.....	10
II-1-1 Structure de la montmorillonite.....	10
II-1-2 La montmorillonite : un renfort lamellaire inorganique ?.....	11
II-1-3 Caractéristiques physiques des montmorillonites.....	12
a. Capacité d'échange cationique.....	12
b. Surface spécifique.....	14
II-2 Microstructure et modification de surface.....	14
II-3 Dispersion des nanoargiles.....	15
<i>Références bibliographiques.....</i>	17

**Chapitre II: Fibre polyester issue du recyclage mécanique du polyéthylène
téréphtalate**

I-1 Concept de fibre.....	20
I-2 Fibre de poly (éthylène téréphtalate).....	20

I-2-1 Nécessité du processus de valorisation.....	20
I-2-2 Recyclage mécanique du PET.....	21
I-2-3 Utilisation du PET recyclé mécaniquement.....	21
I-2-4 Procédé de transformation du PET en fibres polyester.....	22
i-Préparation des paillettes du PET.....	22
ii-Propriétés nécessaires au PET recyclé.....	23
iii-Transformation des paillettes du PET en fibre de polyester.....	23
I-2-5 Propriétés et applications de la fibre PET.....	24
I-2-6 Caractéristiques mécaniques et physico-chimiques des fibres PET.....	25
II-2-7 Hydrolyse en milieu alcalin des fibres PET.....	26
<i>Références bibliographiques</i>	28
<u>Chapitre III: Traitements de surface et méthodes de modification des fibres</u>	
I-1 Facteurs déterminants dans les composites polymères/fibres.....	30
I-1-1 Adhésion fibre/matrice.....	30
I-1-2 Facteur de forme du renfort longueur /diamètre (L/D).....	31
I-1-3 Effet de l'orientation des fibres.....	32
I-2 Interface matrice/renfort.....	33
I-3 Méthodes de modification de la surface des fibres.....	34
I-3-1 Modifications physiques.....	34
I-3-2 Modifications physico-chimiques.....	34
a) Traitement corona.....	34
b) Plasma à froid.....	35
c) Traitement laser.....	35
I-3-3 Modifications chimiques.....	35

a) Oxydation.....	35
b) Estérification.....	36
c) Ethérification.....	36
I-3-4 Greffage chimique.....	36
I-3-5 Traitement par la soude (NaOH).....	37
I-3-6 Processus de couplage par les silanes.....	38
• Fonction et structures des silanes.....	38
• Mécanismes de couplage par les silanes.....	39
<i>Références bibliographiques.....</i>	42

Chapitre IV: Les composites à fibre PET

I Composites polyéthylène à haute densité (PEHD)/fibre PET.....	45
II Composites polypropylène (PP)/fibre PET.....	46
II-1 Effets de la fibre de PET sur les propriétés thermiques du PP.....	46
II-2 Promotion des propriétés des composites PP/fibre PET.....	48
III Composites résines thermodurcissables/fibres PET.....	50
IV Composites caoutchouc naturel/ fibre PET.....	51
V Nanocomposites hybrides à fibres PET.....	53
V-1 Nanocomposites hybrides à matrice PEHD.....	53
V-2 Nanocomposites hybrides à matrice PP.....	55
<i>Références bibliographiques.....</i>	58

Protocole expérimental

Chapitre V: Matériaux utilisés et techniques expérimentales

I-1 Matériaux utilisés.....	59
I-1-1 Polyéthylène basse densité	59

I-1-2 Fibre polyéthylène téréphtalate	59
I-1-3 Montmorillonite organophile.....	60
I-1-4 Préparation du PE-g-MA.....	61
I-1-5 Hydroxyde de sodium.....	61
I-1-6 Vinyltriméthoxysilane.....	61
I-1-7 Acide acétique.....	61
I-2 Méthodologie expérimentale.....	62
I-3 Traitements de surface des fibres PET.....	63
I-3-1 Traitement par mercerisation.....	63
I-3-2 Traitement par les silanes.....	64
I-4 Mise en œuvre des composites et nanocomposites.....	64
I-4-2 Préparation des éprouvettes.....	65
I-5 Techniques expérimentales.....	65
I-5-1 Analyses structurales des composites.....	66
a) Analyse IRTF.....	66
b) Diffraction des rayons X.....	66
I-5-2 Essais mécaniques.....	66
a) Essai de traction.....	66
b) Résistance au Choc (Izod).....	67
I-5-3 Mesure de l'indice de fluidité.....	67
I-5-4 Caractérisations thermiques	68
➤ Analyse Calorimétrique Dfférentielle (DSC).....	68
I-5-5 Mesure de densité.....	68
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>70</i>

Résultats et discussions

Chapitre VI : Résultats et discussions

I-1 Résultats de l'analyse infrarouge.....	71
I-1-1 Analyse infrarouge de la fibre PET avant et après traitements.....	71
I-1-2 Analyse infrarouge des composites PEBD/fibre PET.....	72
I-1-3 Analyse infrarouge de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN.....	74
I-1-4 Analyse infrarouge des nanocomposites PEBD /montmorillonite organophile.....	75
I-1-5 Analyse infrarouge des nanocomposites hybrides PEBD /fibre PET/MMTO...	76
I-2 Résultats de la diffraction des rayons X.....	77
I-2-1 Diffractogrammes RX de la fibre PET avant et après traitements.....	77
I-2-2 Diffractogrammes RX des composites PEBD/fibre PET	78
I-2-3 Diffractogrammes RX de la montmorillonite organophile.....	80
I-2-4 Diffractogrammes RX des nanocomposites PEBD/MMTO.....	81
I-2-5 Diffractogrammes RX des nanocomposites hybrides PEBD/fibre PET/MMTO.....	82
I-3 Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle.....	85
I-3-1 Effets du taux de fibre et de ses traitements sur la cristallinité des composites.	85
I-3-2 Effets de la MMTO sur la cristallinité des composites.....	88
I-3-3 Effet de l'ajout du PE-g-MA sur la cristallinité des composites.....	89
I-4 Résultats des essais rhéologiques	91
I-4-1 Variations du couple de malaxage en fonction des taux de fibre et de MMTO.	91
I-4-2 Variations de l'indice de fluidité en fonction des taux de fibre et de MMTO...	96
I-5 Résultats des essais mécaniques.....	97
I-5-1 Résultats de l'essais de traction.....	97
a) Variations de la contrainte à la rupture.....	97
b) Variations de la déformation à la rupture.....	100
c) Variations du module d'élasticité.....	102
I-5-2 Résultats de l'essai de choc.....	104
I-5-3 Mesure de la densité des composites.....	107
<i>Références bibliographiques.....</i>	109

<i>CONCLUSIONS GENERALES</i>	110
PERSPECTIVES.....	112

LISTE DES TABLEAUX

<u>Tableau II-1:</u>	Minimum requis pour la transformation à l'état fondu de paillettes de PET recyclé.....	23
<u>Tableau II-2:</u>	Caractéristiques physiques des fibres PET.....	25
<u>Tableau II-3:</u>	Propriétés mécaniques des fibres PET.....	25
<u>Tableau V-1:</u>	Propriétés physiques et mécaniques de la fibre PET issue du recyclage des bouteilles post-consommation.....	60
<u>Tableau V-2:</u>	caractéristiques du vinyltriméthoxysilane (VTMS).....	61
<u>Tableau V-3:</u>	Tableau récapitulatif des formulations étudiées.....	65
<u>Tableau VI-1:</u>	Positions des pics et valeurs des distances inter-lamellaires et des tailles des cristaux de la fibre PET avant et après traitement par le NaOH.....	78
<u>Tableau VI-2:</u>	Positions du pic principal et valeurs des distances inter-lamellaires et des tailles des cristaux du PEBD avant et après l'ajout des fibres traitées et non traitées et/ou de la MMTO et du PE-g-MA.....	85
<u>Tableau VI-3:</u>	Caractéristiques thermiques des composites PEBD/fibre PET, PEBD/MMTO, PEBD/fibre PET/ MMTO et PEBD/fibre PET/ MMTO/PE-g-MA.....	90
<u>Tableau VI-4:</u>	Variations de l'indice de fluidité des composites avec le taux de fibres PET, les traitements de surface et l'ajout de la MMTO et/ou du PE-g-MA.....	96
<u>Tableau VI-5:</u>	Valeurs de la contrainte à la rupture des composites avant et après l'incorporation du PE-g-MA.....	100
<u>Tableau VI-6:</u>	Variations de la déformation à la rupture des composites avant et après l'ajout du PE-g-MA.....	102
<u>Tableau VI-7:</u>	Variations du module d'élasticité des composites hybrides PEBD/fibre FNT ou FT/PE-g-MA avec et sans MMTO en fonction du taux de fibre.....	104

Tableau VI-8: Variations de la densité des composites en fonction du taux de fibres PET, des traitements de surface et de l'ajout de la MMTO et/ou du PE-g-MA..... 108

LISTE DES FIGURES

<u>Figure I-1:</u>	Organisation multi-échelle de la montmorillonite.....	10
<u>Figure I-2:</u>	Structure typique des phyllosilicates 2:1, dont fait partie la montmorillonite.....	11
<u>Figure I-3:</u>	Schéma représentatif du processus d'échange cationique entre les cations alcalins (Na^+) et les ions alkylammonium.....	13
<u>Figure I-4:</u>	Différentes structures des composites résultant de l'interaction des feuillets de silicate et du polymère.....	15
<u>Figure II-1:</u>	Mécanisme d'hydrolyse du PET en milieu alcalin.....	26
<u>Figure II-2:</u>	Morphologie de fibres PET de haut poids moléculaire (a) avant hydrolyse, (b) et (c) après 120 jours dans une solution de NaOH à pH 12.....	27
<u>Figure III-1:</u>	Angle de contact à l'équilibre sur une surface solide	31
<u>Figure III-2:</u>	Données expérimentales dans le cas de l'essai de choc Izod effectué pour le composite PP/fibre de PET avec deux diamètres de fibres.....	32
<u>Figure III-3:</u>	Observations au microscope électronique à balayage des fibres de banane après traitement par le NaOH à : (a) 2%, (b) 10%.....	38
<u>Figure III-4:</u>	Structure générale des organosilanes	38
<u>Figure III-5:</u>	Schéma d'hydrolyse des trialkoxysilanes.....	39
<u>Figure III-6:</u>	Mécanisme de couplage des molécules de silanes avec la charg.....	40
<u>Figure IV-1:</u>	Variations de Tan et du module E' du PP et des composites PP/fibre de PA et PP/fibre de PET en fonction de la température.....	47
<u>Figure IV-2:</u>	Micrographies optiques du PP contenant 10% de fibres PET à différentes étapes de sa cristallisation à 105°C.....	49
<u>Figure IV-3:</u>	Microphotographies des surfaces de fracture des composites PP/copolymère éthylène octène (75/25) (a) et (25/75) (b) contenant 10% de fibre.....	50
<u>Figure IV-4:</u>	Modèles proposés pour le greffage du silane sur la fibre PET et des interactions entre la fibre traitée et le caoutchouc.....	52
<u>Figure IV-5:</u>	Réaction entre la chaîne d'APTMS greffée sur la fibre PET et la silice en présence de l'agent de couplage TESPT.....	53
<u>Figure IV-6:</u>	Microphotographies du PP et de ses composites: PP(a), PP/ CaCO_3 (b),	

	PP/fibre PET (c), PP/ CaCO ₃ /fibrPET (d).....	56
<u>Figure IV-7:</u>	Diffractogrammes du PP et ses composites.....	57
<u>Figure V-1:</u>	Structure chimique de l'agent surfactant méthyl dihydroxyéthyl tallow ammonium.....	60
<u>Figure V-2-(A):</u>	Traitements de surface de la fibre PET par alcalinisation et par silanisation.....	62
<u>Figure V-3-(B):</u>	Elaboration des composites PEBD/fibre PET et des nanocomposites PEBD/fibre PET/MMTO.....	63
<u>Figure VI-1 :</u>	Spectres infrarouge des fibres PET non traitées et traitées par le NaOH et l'agent de couplage VTMS.....	72
<u>Figure VI-2 :</u>	Spectres infrarouge du PEBD et des composites PEBD/FNT, PEBD/FT(NaOH) et PEBD/FT(Si) à 10% de fibre.....	73
<u>Figure VI-3:</u>	Spectre infrarouge de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN.....	74
<u>Figure VI-4 :</u>	Spectres IRTF du PEBD, de la MMTO et du nanocomposite PEBD/MMTO à 5% de MMTO.....	75
<u>Figure VI-5 :</u>	Spectres infrarouge du PEBD et des composites PEBD/FT (NaOH) à 10% et avec et sans MMTO.....	76
<u>Figure VI-6 :</u>	Spectres infrarouge du PEBD, PE-g-MA et des composites PEBD/FNT à 10% de fibre avant et après l'ajout de la MMTO et du PE-g-MA.....	77
<u>Figure VI-7:</u>	Diffractogrammes RX de la fibre PET avant et après traitement par le NaOH.....	78
<u>Figure VI-8:</u>	Diffractogrammes RX des composites PEBD/FNT à différents taux de fibres.....	79
<u>Figure VI-9:</u>	Diffractogrammes RX du PEBD et des composites PEBD/FNT, PEBD/FT(NaOH) et PEBD/FT(Si) à 10% de fibre.....	80
<u>Figure VI-10:</u>	Diffractogramme RX de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN.....	81
<u>Figure VI-11:</u>	Diffractogrammes RX des nanocomposites PEBD/MMTO à différents taux de montmorillonite.....	82
<u>Figure VI-12:</u>	Diffractogrammes des composites PEBD/FT (NaOH) avec et sans MMTO.....	83
<u>Figure VI-13:</u>	Diffractogrammes des composites PEBD/FT(Si) avant et après l'ajout	

	de la MMTO et du PE-g-MA.....	84
<u>Figure VI-14:</u>	Thermogramme du PEBD.....	86
<u>Figure VI-15:</u>	Thermogrammes du PEBD et des composites PEBD/FNT à 5, 10 et 15% de fibre.....	87
<u>Figure VI-16:</u>	Thermogrammes du PEBD et des composites PEBD/FNT, PEBD/FT(NaOH) et PEBD/FT (Si) à 10% de fibre.....	87
<u>Figure VI-17:</u>	Thermogrammes du PEBD et des nanocomposites PEBD/MMTO à 5% de MMTO.....	88
<u>Figure VI-18:</u>	Thermogrammes du PEBD et des composites hybrides PEBD/FT/MMTO à 5% de MMTO et à 10% de fibre.....	89
<u>Figure VI-19:</u>	Thermogrammes du PEBD et des composites PEBD/FT(Si), PEBD/FT(Si)/ PE-g-MA et PEBD/FT(Si)/MMTO/PE-g-MA à 5% de MMTO et 10% de fibre.....	90
<u>Figure VI-20:</u>	Variations du couple de malaxage des composites PEBD/FNT en fonction du temps et du taux de fibre.....	91
<u>Figure VI-21:</u>	Effets des traitements de surface sur le couple de malaxage des composites PEBD/fibre PET.....	92
<u>Figure VI-22:</u>	Variations du couple de malaxage des nanocomposites PEBD/MMTO en fonction du temps et du taux de montmorillonite.....	92
<u>Figure VI-23:</u>	Effets des traitements de surface sur le couple de malaxage des composites hybrides PEBD/FT/ MMTO à 5% de MMTO et 10% de fibre.....	93
<u>Figure VI-24:</u>	Variations du couple de malaxage du PEBD et des composites PEBD/FT(Si) à 10% de fibres, avec et sans MMTO et PE-g-MA.....	94
<u>Figure VI-25:</u>	Variations du couple de malaxage à la stabilité des composites en fonction du taux de fibre PET avant et après les traitements et l'ajout de la MMTO.....	95
<u>Figure VI.26:</u>	Variations du couple de malaxage à la stabilité des composites hybrides à 10% de fibres PET avant et après traitements et à 10% de PE-g-MA en fonction du taux de montmorillonite.....	95
<u>Figure VI-27:</u>	Variations de la contrainte à la rupture des composites avec et sans MMTO en fonction du taux de fibre PET et du traitement.....	98
<u>Figure VI-28:</u>	Variations de la contrainte à la rupture des composites hybrides PEBD/	

	fibres PET/MMTO en fonction du taux de MMTO.....	99
<u>Figure VI-29:</u>	Variations de la déformation à la rupture des composites avec et sans MMTO en fonction du taux de fibre PET et du traitement.....	101
<u>Figure VI-30:</u>	Variations de la déformation à la rupture des composites hybrides PEBD/ fibre PET/MMTO en fonction du taux de MMTO.....	101
<u>Figure VI-31:</u>	Variations du module d'élasticité des composites avec et sans MMTO en fonction du taux de fibre PET et du traitement.....	103
<u>Figure VI-32:</u>	Variations du module d'élasticité des nanocomposites hybrides PEBD/fibre PET/MMTO en fonction du taux de montmorillonite.....	103
<u>Figure VI-33:</u>	Variations de la résilience des composites PEBD/fibre PET et PEBD/fibre PET /MMTO en fonction du taux de fibre et du traitement	105
<u>Figure VI-34:</u>	Variations de la résilience des composites hybrides PEBD/FT/MMTO en fonction du taux de MMTO.....	106
<u>Figure VI-35:</u>	Variations de la résilience des composites à fibres PET traitées et non traitées avec et sans MMTO et avant et après l'ajout du PE-g-MA.....	107

INTRODUCTION GENERALE

L'idée d'associer deux composants différents pour l'élaboration de nouveaux matériaux à propriétés améliorées n'est pas nouvelle. En effet, les besoins de plus en plus pressants et grandissants en matériaux plus performants ont contraint l'homme à la recherche continue de combinaisons intéressantes renfermant des constituants aux propriétés complémentaires, qui associés, engendrent des caractéristiques attrayantes et indispensables. Ces matériaux, désignés par le vocable composites, constituent actuellement une classe des plus privilégiées aussi bien du point de vue applications industrielles que de celui des recherches académiques et scientifiques.

Dans le domaine des polymères, les recherches se sont accentuées sur le développement de composites par l'adjonction de nombreux types de renfort, à aspect fibrillaire [1] ou particulaire [2], synthétique [3] ou naturel [4], organique [5] ou minéral [6], incorporés avec différents taux. Une seconde voie dans le secteur de la recherche sur les polymères s'est avérée promotrice avec l'apogée des nanocomposites, accessibles par suite à l'emploi de renfort argileux de dimension nanométrique. Les propriétés singulières de ces matériaux ont révélé un domaine d'investigation encore plus attrayant, vu les améliorations appréciables constatées sur l'ensemble des propriétés.

Le polyéthylène à basse densité (PEBD) est l'un des plastiques les plus utilisés au monde, et concerne un nombre incalculable d'industries, et d'applications. Le PEBD permet d'emballer les produits alimentaires de façon économique tout en prolongeant leur durée de vie, sous forme de sacs, de sachets et de bouteilles. Il est également utilisé sous forme de films agricoles (serres, abris), comme isolants de câbles électriques et pléthore d'autres applications utiles de la vie quotidienne. Il est plus souple et moins cristallin que son homologue à haute densité (PEHD), et possède, par conséquent, une plus faible résistance mécanique. Ce polymère de grande diffusion a été soumis à divers types de renforcements, notamment par des fibres végétales pour préparer des composites biodégradables [7], et des nanoparticules minérales pour renforcer les propriétés mécaniques et thermiques [8].

Souakir [9] et *Kadri* [10] ont utilisé la fibre de polyéthylène téréphtalate (PET), issue des ateliers de recyclage des bouteilles post-consommation en PET pour modifier le PEHD. Leur choix de ce type de charge comme renfort a visé, essentiellement, à valoriser le procédé de

recyclage du PET en octroyant à la fibre fabriquée à partir du polymère recyclé un débouché technique, hors de celui de fibre de rembourrage. Pour cela, il était nécessaire de mettre à l'épreuve son potentiel comme fibre de renfort pour les matrices. Mais, l'incorporation de taux assez élevés de fibres a résulté en une mauvaise dispersion de celles-ci dans la matrice, ce qui a généré des agrégats et conduit à des propriétés mécaniques médiocres. Ainsi, le travail proposé dans ce mémoire vient apporter sa contribution dans la poursuite des efforts déjà investis dans cet axe et, en se fixant les mêmes objectifs que ceux cités précédemment, aspire à modifier le PEBD pour préparer des composites aux propriétés améliorées, en incorporant des taux plus faibles de fibre PET. Pour étayer le rôle des fibres PET et élargir la combinaison de matériaux pouvant être obtenus, des concentrations variables de montmorillonite organophile (MMTO) sont également incorporées pour produire des composites appelés hybrides. Aussi, pour remédier au problème de manque d'adhésion résultant de l'absence d'affinité de la matrice PEBD apolaire pour les fibres PET polaires, des traitements de surfaces par la soude et l'agent de couplage vinyltriméthoxysilane sont effectués. Les interfaces PEBD/fibre PET et PEBD/MMTO ont également été renforcées par l'ajout de l'agent compatibilisant polyéthylène greffé par l'anhydride maléique (PE-g-MA).

Le présent mémoire est structuré en deux grandes parties, théorique et expérimentale. La partie théorique consiste en quatre principaux chapitres portant, respectivement, sur des notions générales sur les matériaux composites et nanocomposites, les fibres polyester issues du recyclage mécanique du PET, les traitements de surface et les méthodes de modification des fibres et enfin les principaux travaux de recherche sur composites à fibre PET. La partie expérimentale rapporte, dans le quatrième chapitre, les principales caractéristiques des matières premières utilisées, puis décrit le protocole expérimental suivi ainsi que les différentes techniques que nous avons employées pour l'élaboration et la caractérisation des composites PEBD/fibre PET et PEBD/fibre PET/MMTO. Le cinquième chapitre de ce mémoire comporte l'ensemble des résultats auxquels cette étude a aboutit et leurs discussions, suivies par la formulation des principales conclusions et la proposition de quelques perspectives ouvertes et inspirées par ce travail.

Références bibliographiques

- [1] **S. Nekkaa**, M. Guessoum, N. Haddaoui. "Water Absorption Behavior and Impact Properties of Spartium Junceum Fiber Composites". *International Journal*, vol. 58, 2009, pp. 468-481.
- [2] **Hyun Kim**, Jagannath Biswas, Soonja Choe. "Effects of stearic acid coating on zeolite in LDPE, LLDPE, and HDPE composites". *South Korea Polymer*, vol. 47, 2006, pp. 3981-3992.
- [3] **C. Saujanya**, S. Radhakrishnan. "Structure development and properties of PET brelled PP composites". *India Polymer*, vol. 42, 2001, pp. 4537-4548.
- [4] **D. G. Dikobe**, A. S. Luyt. "Comparative study of the morphology and properties of PP/LLDPE/wood powder and MAPP/LLDPE/wood powder polymer blend composites". *EXPRESS Polymer Letters*, Vol.4, n°11, 2010, pp. 729-741
- [5] **M. A. L. Manchado**, M. Arroyo. "Thermal and dynamic mechanical properties of polypropylene and short organic fiber composites". *Polymer* vol.41, 2000, 7761-7767.
- [6] **M. Guessoum**, S. Nekkaa, F. Rimlinger, N. Haddaoui. "Effects of Kaolin Surface Treatments on the Thermomechanical Properties and on the Degradation of Polypropylene". *International Journal of Polymer Science*, n° 549154, 2012, 9 p.
- [7] **S. Norshahida**, I. Hanafi. " Comparative Study on the Effect of Bentonite or Feldspar Filled Low-Density Polyethylene/ Thermoplastic Sago Starch/Kenaf Core Fiber Composites". Penang, Malaysia.
- [8] **Y. C. Ching**, N. L. Song, L. C. Abdullah, S. Y. C. Thomas, A. Ibrahim, T. R. Chantara". Characterization of Mechanical Properties: Low-Density Polyethylene Nanocomposite Using Nanoalumina Particle as Filler". *Journal of Nanomaterials* n° 215978, 2012, 6 p.
- [9] **M. Souakir**. "Caractérisations des composites hybrides PEHD/fibre PET/montmorillonite organophile : Étude des effets de la composition et du traitement de surface". Mémoire Magister. Option Génie des polymères. Université Ferhat Abbas Setif-1-. 2014. 105 p.
- [10] **N. Kadri**. "Etude des propriétés des composites PEHD/fibres R-PET et PEHD/SEBS-g-MA/fibres R-PET: Effets du taux et du traitement de surface de la fibre". Mémoire Magister, Option Génie des polymères. Université Ferhat Abbas Setif-1-, 2014, 91 p.

Etude bibliographique

Chapitre I: Matériaux composites et nanocomposites

I Les matériaux composites

Le principe des matériaux composites est d'associer des matériaux ayant des propriétés complémentaires afin de sommer leurs performances et d'obtenir ainsi un matériau avec des propriétés originales [1]. Au sein d'un matériau composite, nous avons donc toujours l'association de deux constituants de base, le renfort et la matrice.

I 1 La matrice

I-1-1 Les matrices synthétiques organiques

Les composites à matrice organique (CMO), ou composites à matrice polymérique (CMP), offrent de hautes propriétés mécaniques, une grande résistance à la corrosion et à l'oxydation, de bonnes propriétés électriques et diélectriques. L'inconvénient de ces matrices est leur tenue limitée en température et au feu. Leur vieillissement est également un inconvénient.

I-1-2 Les matrices métalliques

Les composites à matrice métallique (CMM) possèdent une bonne tenue en température ainsi que de bonnes propriétés électrique et thermique. Par rapport aux métaux, ils ont une meilleure stabilité dimensionnelle, ainsi qu'une meilleure résistance à l'usure.

I-1-3 Les matrices minérales

Les composites à matrice céramique (CMC) sont réalisés dans le but de remédier au caractère fragile de la céramique et d'améliorer ainsi la ténacité du matériau. Les CMC (C, Al₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃, MgO, SiC....) peuvent être obtenus par imprégnation de préformes de fibres (métaux, verres, aramides, carbone, céramique) soit par des suspensions liquides, ensuite frittées en température sous haute pression, soit par des gaz réactifs permettant un dépôt entre les fibres [2]

I-2 Notions de charge et de renfort

On appelle charge tous composé pulvérulent ou fibreux, non miscible avec le polymère et qui est ajouté en quantité importante. Les charges peuvent apporter des avantages tels que l'inertie thermique, la réduction de la contraction volumique sans négliger la réduction du prix de revient [3].

Les charges se distinguent des autres adjuvants par [4] :

- un taux d'incorporation beaucoup plus élevé, allant de quelques pourcents à plus de 100%
- par un mode d'action plutôt physico-mécanique que chimique, au sein de la résine.

Généralement, les charges sphériques ont une faible action interfaciale avec la matrice polymérique et se comportent comme des agents d'extension inertes. Ainsi, les poudres et les farines ont un intérêt économique. Au contraire, les charges fibreuses donnent lieu à une interaction importante charge-matrice [5].

Le renfort a pour rôle d'assurer la fonction mécanique. Il existe deux types de renforts : les particules et les fibres. Ces renforts peuvent être :

- Inorganiques : verre, silice, carbone, céramiques,
- organiques : aramide, polyester, polyamide, fibres végétales, fibres animales.

Dans le cas des renforts fibreux et en fonction des propriétés mécaniques recherchées, on rencontre plusieurs architectures de renforcement :

- unidimensionnelle : les fibres sont orientées dans la même direction ;
- bidimensionnelle : les surfaces sont tissées ou non tissées;
- tridimensionnelle : il existe des volumes préformés ou non, constitués par des fibres orientées suivant plusieurs directions de l'espace;
- multidirectionnelle (aléatoire): il s'agit soit de fibres coupées et broyées sans arrangement particulier, soit de feutres de fibres agglomérées par un liant [6].

I-2-1 Classification des charges

On peut classer les charges chimiquement en deux catégories principales : minérale et organique.

1) Les charges minérales

a) Silices

Les silices sont utilisées comme charge sous différentes formes, suivant leur origine, cristallinité, dureté et la taille des particules. Elles améliorent les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et à l'humidité des objets moulés [4].

b) Talcs

Les talcs sont utilisés pour améliorer l'isolation thermique et la résistance à l'eau. Elles sont généralement des silicates hydratés de magnésium $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ et quelque fois d'aluminium $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ [4].

c) Carbonates de calcium

Les carbonates de calcium ($CaCO_3$) sont largement utilisés comme charges dans les polymères. Ils sont souvent obtenus par concassage (ou broyage) de leur minerai naturel ou par voie synthétique [7]. Dans la nature, les teneurs moyennes de l'écorce terrestre sont 7 % en $CaCO_3$ et 4% en calcium. Le calcium est surtout présent sous forme carbonatée dans les roches de calcaire qui contiennent plus de 50 % de $CaCO_3$, dans le carbonate de calcium-magnésium ($CaCO_3$, $MgCO_3$) qui est préparé à partir des minerais de dolomie et des marnes à base de la calcite et l'argile [8].

2) Les charges organiques

Les charges naturelles peuvent être définies comme des charges renouvelables d'origine végétale ou animale. La plupart des charges d'origine animale sont fournies par des mammifères (mouton, chèvre et le lapin), mais aussi par le cocon du ver à soie. Quant aux charges d'origine végétale, elles sont issues de la tige, de la feuille ou de la graine de plantes diverses [9]. Près de 30 millions de tonnes de charges naturelles sont produites chaque année

dans le monde, la principale étant le coton (20 millions de tonnes), suivie de la laine et du jute (2 à 3 millions environ chacun) [10].

La connaissance des propriétés et des caractéristiques des charges naturelles d'origine végétale (densité, taux de cellulose, taux d'adsorption d'humidité...) est indispensable afin de relier la structure de ces charges à leurs propriétés dans les matériaux [11].

➤ Charges cellulósiques

Elles sont utilisées en tant que charges des résines thermoplastiques et thermodurcissables. Les avantages de ces dernières sont leur coût peu élevé et leur faible densité [4].

- **Farines de bois**

Les farines de bois sont obtenues par broyage de bois tendre. Elles sont utilisées avec les résines phénoliques et aminoplastes pour augmenter la résistance aux chocs et abaisser le retrait au moulage [5].

- **Farines d'écorces et de noyaux de fruits**

Elles sont utilisées dans les matières thermoplastiques à un taux d'incorporation compris entre 9 et 23%. Elles influent sur les propriétés mécaniques [4].

- **Fibres végétales**

a) Le coton

C'est une fibre textile naturelle qui recouvre les graines des cotonnières. Elle est utilisée largement dans la fabrication de fils, étoffes, papiers. Il subit divers traitements: blanchissage, mercerisation (traitement à base de soude caustique qui débarrasse les fibres de leur cuticule), teinture, impression, empesage d'où découlent des qualités précises [12].

b) Le bois

Le bois est la plante fibreuse la plus utilisée de manière non-alimentaire, que ce soit pour la construction, le chauffage ou pour la fabrication de papier [13]. Toutes les propriétés du bois dépendent dans une certaine mesure de la quantité d'eau qu'il recèle. Le bois vert peut contenir jusqu'à 50% d'eau. Par séchage à l'air (entre 2 et 10 ans) ou par étuvage (quelques

jours), cette quantité d'eau diminue aux environs de 14%. Le bois subit alors un retrait; son module et sa résistance augmentent [14].

c) Le Sisal

Le sisal ou le chanvre de sisal est un agave qui produit une fibre raide utilisée en cordage. Ce n'est pas vraiment une variété de chanvre, mais elle est parfois appelée ainsi parce que le chanvre était pendant des siècles une source importante de fibre. Du sisal qui pousse au Mexique, sont extraits et isolés par broyage les faisceaux de fibres des feuilles qui seront filées, tissées, manufacturées en sacs, hamacs, stores et des cordages [15].

d) Le lin

C'est une plante herbacée, textile et oléagineuse, aux fleurs bleues, cultivée dans les régions tempérées. Les fibres textiles sont isolées de la tige par rouissage. La graine fournit une farine dont on fait des cataplasmes émollients, une huile siccative employée notamment en peinture, et des tourteaux utilisés pour l'alimentation du bétail [16].

e) Le coco

Dans la noix de coco, fruit du cocotier (palmier tropical), on utilise les faisceaux fibreux de mésocarpe. Ces fibres sont soumises à un rouissage, un battage, un cardage, un lavage et un séchage. La fibre de coco est grossière et raide. Une fois les fibres filées et tissées, on fabrique des cardages, paillassons, tapis brosse, tapis de cirque robustes et imputrescibles [17].

f) L'alfa

L'alfa est une plante herbacée (graminées) d'Afrique du nord et d'Espagne, utilisée pour la fabrication de cordages, d'espadrilles, de papier, tapis, paniers [18].

g) Le Ramie

Les fibres des tiges du ramie sont constituées de cellulose quasi pure de très bonne qualité, et utilisées pour le tissage et la fabrication de papiers résistants. Les fibres sont longues (50 à 250 mm), très solides (un fil ne peut être cassé à la main), imputrescibles, brillantes de sorte que les étoffes rappellent la soie et ont été qualifiées de "soie végétale" [19].

h) Le chanvre

Le chanvre est une plante herbacée annuelle de la famille des cannabacées cultivée pour ses fibres souples et robustes. La taille de la plante peut varier de 90 cm à 5 m de haut selon le climat et le type de sol. La plante possède une racine pivotante et un système racinaire très développé. Sa tige, droite et cannelée, est garnie de feuilles composées de 5 à 7 lobes lancéolés et dentelés [20].

➤ Amidons

Ce sont des hydrates de carbone contenus dans les plantes (blé, riz, maïs). Ils sont utilisés comme charge pour obtenir des composites à biodégradabilité contrôlée [5].

➤ Les fibres synthétiques et artificielles

Les fibres synthétiques (polyamides, polyesters,...) s'obtiennent par polymérisation de monomères organiques provenant des produits de la distillation de la houille, du pétrole ou des produits dérivés du gaz naturel. La première fibre plastique, le nylon, a été commercialisée en 1938, et depuis de nombreux tissus synthétiques sont apparus: les fibres acryliques, l'aramide, l'oléfine et le polyester. Elles sont principalement utilisées pour réaliser des matériaux d'isolation, mais également pour la fabrication de tissus pare-balles.

Les fibres artificielles (viscose, acétate de cellulose...) sont issues de la transformation chimique de polymères organiques provenant de matières naturelles brutes (cellulose, caséine, algues...). Les substances obtenues sont pressées dans des filières puis solidifiées par refroidissement, évaporation du solvant ou précipitation. L'étirage final oriente les molécules et confère à la fibre des propriétés techniques spécifiques [21].

II Matériaux nanocomposites

La recherche scientifique sur le thème des nanocomposites a véritablement débuté à la fin des années 1980, avec le travail d'une équipe de chercheurs de l'entreprise Toyota [22]. Depuis, elle n'a cessé de s'intensifier, explorant la grande diversité de matrices polymères (thermoplastiques, élastomères et thermodurcissables) et de nanocharges (en particulier, les argiles lamellaires organiquement modifiées, dont la montmorillonite et les nanotubes de carbone), dans le but d'améliorer certaines propriétés des matrices hôtes (principalement les

propriétés mécaniques, la résistance au feu, l'imperméabilité aux gaz et la conductivité électrique).

II-1 Structure et propriétés de la montmorillonite

À ce jour, la montmorillonite figure parmi les matériaux lamellaires les plus étudiés comme renfort dans les nanocomposites [23, 24]. C'est une argile naturelle, de type phyllosilicate 2:1, appartenant à la famille des smectites. Sa composition chimique, $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}(2-x)\text{Mg}^{2+x}(\text{OH})_2$, dépend du gisement dont elle est extraite.

II-1-1 Structure de la montmorillonite

D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle: en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou agrégats, comme schématisé dans la **figure I-1** [25].

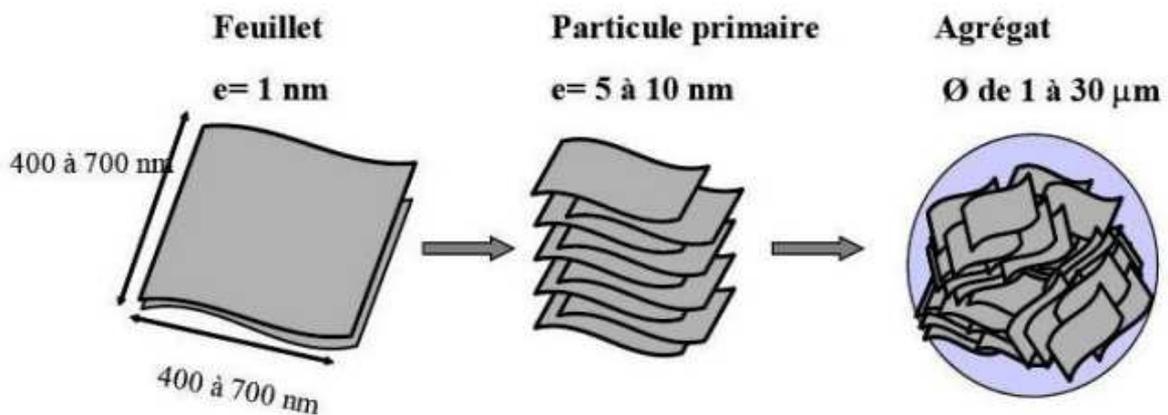


Figure I-1 Organisation multi-échelle de la montmorillonite [26].

La structure élémentaire des feuillets de phyllosilicates 2:1 est représentée dans la **figure I-1**. Chaque feuillet élémentaire, d'épaisseur proche du nanomètre, est composé d'une couche d'octaèdres d'alumine, entourée de deux couches de tétraèdres de silice. Ses dimensions latérales peuvent varier de 100 à 1000 nm. De plus, une des spécificités de la montmorillonite est qu'un échange partiel des ions situés dans les sites octaédriques des feuillets de montmorillonite peut avoir lieu, par exemple le cation aluminium (Al^{3+}) sera remplacé par le cation magnésium (Mg^{2+}). Ce phénomène, appelé substitution isomorphe, va créer un excès de charges négatives dans la plaquette qui sera compensé globalement par la présence de cations, généralement des ions calcium Ca^{2+} ou sodium Na^+ , dans l'espace interfoliaire (

figure I-2). Aussi, la présence de ces cations dans l'espace interfoliaire, va conférer à la montmorillonite naturelle un comportement hydrophile, ce qui peut rendre par la suite sa dispersion dans une matrice organique difficile. L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire [26]. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. La distance interfeuille, en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic, d_{001} , qui caractérise l'empilement des feuillets élémentaires. Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30 μm), encore appelés agrégats. L'argile utilisée, entre autres, pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine.

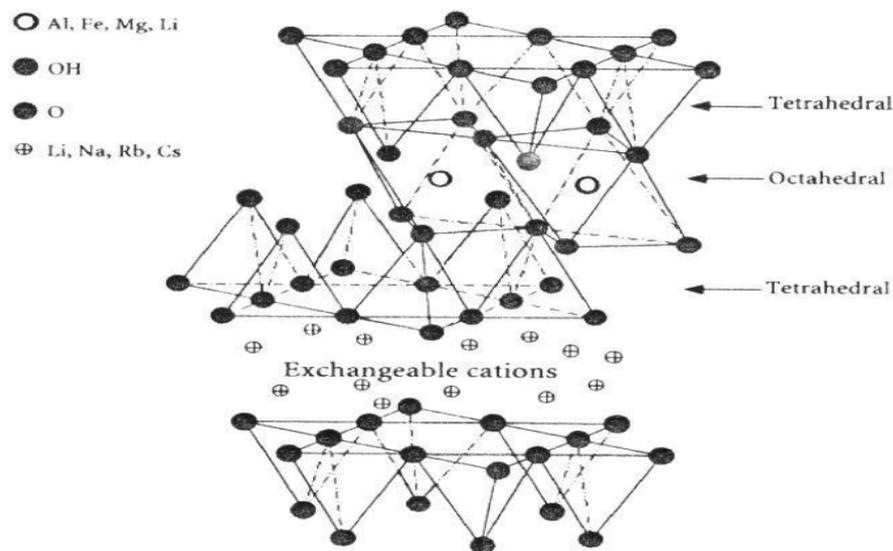


Figure I-2 Structure typique des phyllosilicates 2:1, dont fait partie la montmorillonite [23].

II-1-2 La montmorillonite : un renfort lamellaire inorganique ?

Les matériaux inorganiques plaquettaires de type montmorillonite sont très prometteurs pour le renforcement des polymères, et ce, pour plusieurs raisons :

- Avec une épaisseur faible (7 Å pour une plaquette de montmorillonite) et des dimensions latérales grandes (une centaine de nanomètres), une plaquette peut jouer le rôle de charge nanométrique à facteur de forme élevé [23, 24];

- Les grandes surfaces spécifiques développées par la montmorillonite conjuguées à un module d'Young élevé, permettent la combinaison d'un faible poids avec de hautes performances. Pour comparaison, *Fornes [27]* a montré qu'il fallait 2 fois plus de pourcentage massique de fibre de verre que de montmorillonite modifiée organiquement pour un même niveau de renforcement du module élastique;
- Un facteur de forme élevé (typiquement entre 100 et 500) et une faible perméabilité font de ce type de renfort un candidat idéal pour des applications barrières aux gaz [23];
- Leur caractère inorganique permet d'améliorer la tenue au feu du nanocomposite [28].

II-1-3 Caractéristiques physiques des montmorillonites

a) Capacité d'échange cationique

L'une des caractéristiques les plus attrayantes de la montmorillonite, est sa grande *capacité d'échange cationique* (CEC) comparativement aux autres phyllosilicates. La CEC correspond au nombre total de cations échangeables, ce qui équivaut au nombre de sites négatifs dans les feuillets de montmorillonite. Elle s'exprime en milliéquivalent par 100 g d'argile (meq/100 g). La CEC de la montmorillonite se situe généralement entre 80 et 150 meq/100g. C'est cette capacité d'échange qui facilite aux cations compensateurs d'être remplacés par des cations organiques de façon à rendre la montmorillonite plus ou moins compatible avec la matrice polymère. Ceci explique l'intérêt soutenu des recherches concernant ce type de matériau inorganique pour renforcer les matériaux polymères.

La méthode de modification de surface de la montmorillonite par échange cationique consiste à remplacer les cations compensateurs (généralement des Na^+) situés entre les feuillets de la montmorillonite par des cations organiques porteurs d'une ou de plusieurs chaînes alkyles hydrophobes afin d'augmenter la distance interfoliaire et ainsi initier l'exfoliation. C'est à base de ces aluminosilicates organiquement modifiés que les nanocomposites sont habituellement élaborés [29].

Quand plusieurs espèces cationiques sont présentes dans la solution, un processus de sélection va s'opérer entre les différentes espèces. La concentration va jouer un rôle important puisque, plus un cation sera présent en forte concentration dans la solution, plus il sera présent à la surface de l'argile. Ainsi, si l'on souhaite échanger les cations interfoliaires par un cation

particulier, il suffit de placer la montmorillonite dans une solution présentant un très large excès de cette espèce [30].

Les cations les plus couramment utilisés sont les ions alkylammoniums qui, par leur insertion entre les feuillets, confèrent à l'argile un caractère organophile. Les ions alkylphosphoniums remplissent également la même fonction, mais ils sont peu utilisés. L'échange s'effectue dans un milieu aqueux pour aider davantage, grâce au gonflement des feuillets de silicates, l'insertion des ions alkylammoniums (**figure I-3**). Le rôle des ions alkylammoniums est de diminuer l'énergie de surface de la charge inorganique pour la rendre compatible avec la matrice polymère et ainsi améliorer le mouillage entre le polymère et l'argile. De plus, dans certains cas, les ions alkylammoniums sont porteurs de groupements fonctionnels qui peuvent soit réagir avec la matrice polymère soit initier la polymérisation du monomère souhaité [31].

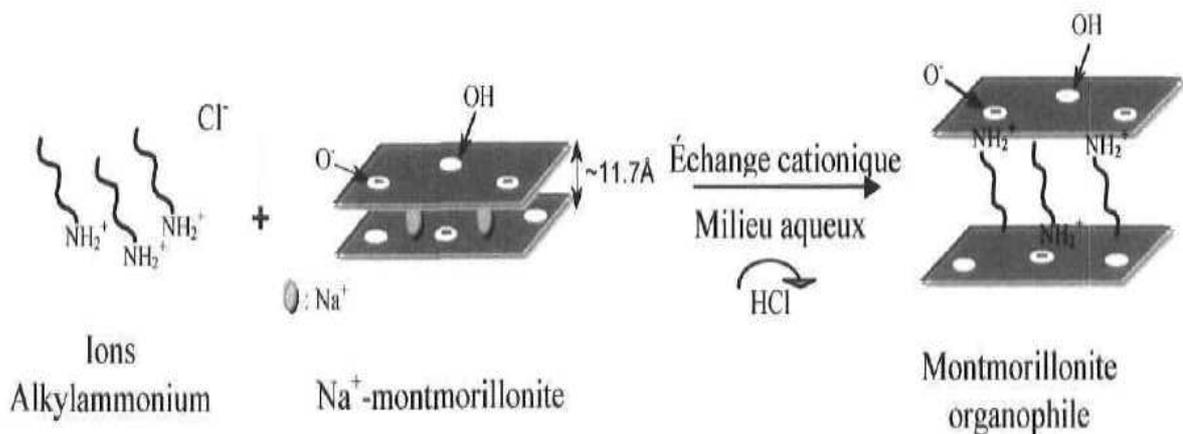


Figure I-3 Schéma représentatif du processus d'échange cationique entre les cations alcalins (Na^+) et les ions alkylammonium [31].

Avec l'insertion des ions alkylammonium, généralement plus volumineux que les cations alcalins, la distance interfoliaire augmente selon la longueur de la chaîne alkyle portée par l'ion alkylammonium (typiquement, on a une distance d_{001} de l'ordre de 12,6 Å pour une alkylamine en C4, qui augmente jusqu'à 19,2 Å pour une chaîne en C18) et la position adoptée par ce dernier. Ceci facilitera l'insertion du monomère ou du polymère entre les feuillets [32].

La nature de la chaîne alkyle est un facteur déterminant pour la structure du nanocomposite obtenue avec un polymère donné. Par exemple, pour un taux massique en argile de 3%, des nanocomposites exfoliés sont obtenus avec une MMT organophile traitée avec un ion phényl alkylammonium alors que les MMT traitées avec un ion alkylammonium linéaire donnent des nanocomposites intercalés. Pour une matrice polymère polyimide, une chaîne alkyle de 12 carbones est suffisante pour obtenir une structure totalement exfoliée. En revanche, pour une matrice polyéthylène, seule une chaîne alkyle possédant 18 carbones permet la formation d'un nanocomposite exfolié [31].

b) Surface spécifique

La montmorillonite possède une surface spécifique élevée ($700-800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), et également un facteur de forme (longueur/épaisseur) qui varie de 200 à 1000. Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires [33, 34].

II-2 Microstructure et modification de surface

A la base, il y a très peu d'affinité entre les nano-feuillets d'argiles qui sont hydrophiles, et le polymère qui est hydrophobe. Ceci donne donc lieu à une agglomération du minéral une fois incorporé dans la matrice polymère. Une modification de la surface de l'argile est donc nécessaire par échange cationique et par le greffage d'organosilanes ou encore par l'utilisation d'ionomères ou de copolymère [35]. Les nanosilicates de type montmorillonite sont modifiés en surface à l'aide de sels organiques d'alkylammonium. Ces composés agissent en tant qu'agent de compatibilité et permettent donc la liaison des nanoparticules à la résine, augmentant ainsi l'espace entre les feuillets. La dispersion des nanoparticules dans la résine permettra d'homogénéiser le mélange et offrira donc la possibilité aux feuillets d'organoargiles de s'espacer encore plus, menant ainsi à l'établissement d'une structure idéalement exfoliée. Les feuillets de nanoparticules présentent une structure flexible extrêmement mince, d'environ un nanomètre d'épaisseur.

II-3 Dispersion des nanoargiles

La difficulté dans l'élaboration de nanocomposites est la dispersion des particules dans la matrice. En effet, comparativement aux particules conventionnelles de taille micrométrique, les nanoparticules possèdent une très grande surface spécifique et ont donc fortement tendance à s'agglomérer. Dans le cas de la montmorillonite, l'espacement entre les feuillets varie selon le traitement chimique qu'ils ont subi. Ce type de nanoparticule est généralement choisi parce que les couches empilées sont faciles à disperser étant donné la présence de forces électrostatiques relativement faibles entre elles [36, 37]. Le but est donc d'augmenter cet espacement afin d'exfolier ces particules et permettre au polymère de pénétrer dans les galeries entre les feuillets. L'historique chimique subi par les nanoargiles est donc important et va définir la morphologie des feuillets. Ce sont les forces d'interactions entre le polymère et les feuillets de nanoargiles qui vont déterminer leur structure dans la matrice. Trois types de nanocomposites peuvent être distingués et sont illustrés par la **figure I-4**:

- Nanocomposite conventionnel: les macromolécules ne pénètrent pas dans la structure ordonnée des silicates feuilletés;
- Nanocomposite intercalé: Il existe une certaine compatibilité entre les feuillets du silicate lamellaire et le polymère. Il y a donc pénétration des macromolécules entre les feuillets;
- Nanocomposite exfolié: Dans ce cas, il y a une forte pénétration des macromolécules entre les couches d'argile, ce qui gêne les interactions inter-couches, les nano-feuillets sont alors désorganisés. Idéalement, les couches de silicate sont complètement dispersées aléatoirement dans la matrice polymère et les galeries sont complètement détruites;

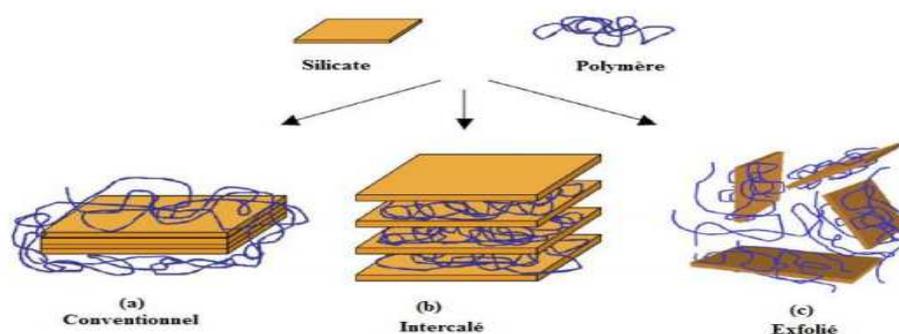


Figure I-4 Différentes structures des composites résultant de l'interaction des feuillets de silicate et du polymère [38].

Les nanoparticules exfoliées sont celles dont les interactions matrice-particules sont optimales. La contribution des nanoparticules à l'amélioration des propriétés générales de la pièce est plus importante. Plusieurs techniques ont été précédemment développées pour la dispersion des nanoparticules, les plus communes étant la sonication et les mélangeurs à haut cisaillement comme les calendres à trois cylindres [38].

Références bibliographiques

- [1] **D. Gay**. "Matériaux composites". Edition Hermès, Paris, 1987, pp.30-38.
- [2] **M. Dupeux**. "Aide-mémoire Science des Matériaux". Edition Dunod, Paris, 2004, pp. 276-277.
- [3] **M. Fantanielle**, Y. Gananon. "Chimie et Physico-Chimie des Polymères".Ed. Dound, Paris,2002.
- [4] **C. A. Naudin**, C. Clozza. "Les Charges". Technique de l'ingénieur, A 3220, Paris, 1987.
- [5] **J. Cherron**. "Risques présentes par les polymers et leur adjuvants au cours de la mise en oeuvre". Technique de l'ingénieur, Paris ,1996.
- [6] **G. Habert**, N. Roussel. "Comment concevoir un béton ayant un faible impact environnemental?". XXVIème Rencontres Universitaire de Génie Civil, Nancy, 2008.
- [7] **H. S. Katz**, J.V.Milewski. "Hand Book of Tillers and Rrinforcement for plastics". V.N.Rienkold comp, Newyork, 1987.
- [8] "Cambre Syndicale Nationale des Fabricant de chaux, Carbonate de calcium". Paris , 1997, www.sfc.fr/Donnees/mine/caco/textcacohtm.
- [9] **H. Bewa**. "Journée Technique: Les Applications Industrielles des Fibres Végétales". [en ligne], (2009). Disponible sur: <www.ademe-fibresvegetales.fr>. (Consulté le 02.01.2010).
- [10] Eco-Sapiens. "Année Internationale des Fibres Naturelles". [en ligne], 2009. Disponible sur:<www.eco-sapiens.com/actualite-260-2009--Annee-internationale-des-fibres-naturelles.html>. (Consulté le 25.05.2015).
- [11] **C. Pouteau**. "Matériaux Composites à Renforts Fibres Naturelles d'Origine Végétale". [en ligne]. Disponible sur: <www.poleplasturgie.net/site/download/.../VISIONSFiche7.pdf>. (Consulté le 25.05.2015).
- [12] **L. Mwaikambo**, E. Bisanda. "The Performance of Cotton/Kapok Fabric-Polyester Composites ". Polymer Testing, Vol. 18, n° 3, 1999, pp. 181-198.
- [13] **M. Franck**. "Rhéologie de Panneaux Composites Bois/Thermoplastiques Sous Chargement Thermomécanique: Aptitude au Postformage". Thèse de doctorat, Département Mécanique, Aéronautique et Ingénieries, Université Bordeaux1 (France), 2003, pp. 2-3.
- [14] **H. Djidjelli**. "Etude des Propriétés Thermiques, Mécaniques et Diélectriques de Nouvelles Formulations à Base de Polychlorure de Vinyle (PVC)". Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Ferhat Abbas Sétif (Algérie), 2002, pp. 9-10.
- [15] **B. C. Barkakaty**. "Some Structural Aspects of Sisal Fibers". Journal of Applied Polymer Science, Vol. 20, n° 2931, 1976, pp. 2921-2940.

- [16] **CARMA**. "Glossaire des Matériaux Composites Renforcés de Fibres d'Origine Renouvelable". [en ligne], 2006. Disponible sur : <[www.cleanshaper.com/3.0/xoops/modules/.../visit.php?... \(Consulté le 25.05.2015\).](http://www.cleanshaper.com/3.0/xoops/modules/.../visit.php?...)
- [17] **JCNR-ISMAL**. "L'Année Internationale des Fibres Naturelles 2009". [en ligne], 2009. Disponible sur : <www.naturalfibres2009.org/fr/index.html>. (Consulté le 25.05.2015).
- [18] **M. Mosiniak** et R. Part. "Les Textiles d'Origine Végétales". Université Pierre et Marie Curie (France), [en ligne], 2005. Disponible sur:< www.Snv.jussieu.fr/bmedia/textiles/index.html>. (Consulté le 25.05.2015).
- [19] **M. Mosiniak** et R. Part. "Les Textiles d'Origine Végétales". Université Pierre et Marie Curie (France), [en ligne], 2005. Disponible sur :< www.Snv.jussieu.fr/bmedia/textiles/index.html>. (Consulté le 25.05.2015).
- [20] **C. G. Jaldon**. "Caractérisation Morphologique et Chimique du Chanvre (Cannabis Sativa)/ Prétraitement à la Vapeur et Valorisation". Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (France), 1992, 12 p.
- [21] "La Maison Ecologique". Association Bio Ch'min, n° 13, février-mars 2003.
- [22] **A. Okada**, M. Kawasumi, T. Kurauchi, O. Kamigaito. "Synthesis and characterization of a nylon 6-clay hybrid ". American Chemical Society, polymer Preprints, Division of Polymer chemistry. Vol. 28, 1987, pp. 447-448.
- [23] **M. Alexandre**, and P.Dubois. "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials". Mater. Sci. and Eng., vol. 28, 2000, 163 p.
- [24] **R. S. Sinha** , and M. Okamoto , "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing". Prog. Poly. Sci, vol.28, 2003, pp. 1539-1641.
- [25] **E. Reynaud**. "Etude des relations structure-propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques". Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, 2000.
- [26] **A. Mathieu-Sicaud**, J. Mering, and I. Perrin-Bonnet. "Etude au microscope électronique la montmorillonite et de l'hectorite saturés par différents cations". Bull. soci. fran. min. cristallog., vol. 74, 1951, pp. 439-455.
- [27] **T. D. Fornes**, D. R. Paul. "Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories". Polymer, vol. 44, 2003, pp. 4993-5013.
- [28] **J. Zhang**, C.A. Wilkie. "Preparation and stability properties of polyethylene-clay nanocomposites". Polym. Deg. Stab., vol. 80, 2003, pp. 163-169.

- [29] **P. Bordes**. "Nano-Biocomposites : Etude de systèmes structurés à base de polyhydroxycarboxylates et montmorillonites". Thèse Doctorat. Strasbourg : Université Louis Pasteur- Strasbourg I, 2007, 246 p.
- [30] **F. Abdelli**. "Élaboration et caractérisation de nanocomposites cellulose/montmorillonite". Mémoire de Magister. Boumerdes : Université M'hamed Bougara, 2008, 75 p.
- [31] **F. Assassi**. "Synthèses et caractérisations des nanocomposites polypyrrole / montmorillonite organomodifiée à stabilité thermique améliorée". Mémoire de Magister. Oran: Université Mohammed Boudiaf, 2010, 72 p.
- [32] **A. Gaboune**. "Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite". Mémoire de maître es sciences. Québec: Université Laval, 2006, 85 p.
- [33] **M. Triaki**. "Influence du taux d'argile sur la stabilité thermique et le comportement des mélanges polyéthylène haute densité /polystyrène". Mémoire de Magister. Boumerdes : Université M'hamed Bougara, 2012, 97 p.
- [34] **K. Gupta**, S.N. Bhattacharya. "Polymer-clay Nanocomposites: Current status and challenges". Indian chemical engineer copyright, Vol. 50, n° 3, 2008, pp. 242–267.
- [35] **L. Le Pluart**. "Nanocomposite Epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation. la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux". Ph.D Thesis, École Doctorale matériaux de Lyon : Matériaux Polymères et Composites, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, 2002.
- [36] **C. Mobuchon**, P.J. Carreau, M.-C. Heuzey. "Structural analysis of non-aqueous layered silicate suspensions subjected to shear flow". Journal of Rheology, vol. 53, 2009, pp. 1025-1048.
- [37] **C. Mobuchon**, P.J. Carreau, M.C. Heuzey, N.K. Reddy, J. Vermant."Anisotropy of nonaqueous layered silicate suspensions subjected to shear flow". Journal of Rheology, vol. 53, 2009, pp. 517-38.
- [38] **P. J. Schubel**, M. S. Johnson, N. A. Warrior, C. D. Rudd. "Characterisation of thermoset laminates for cosmetic automotive applications: Part III - Shrinkage control via nanoscale reinforcement". Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 37, 2006, pp. 1757-1772.

Chapitre II: Fibre polyester issue du recyclage mécanique du polyéthylène téréphtalate

I-1 Concept de fibre

D'une manière générale, le terme fibre désigne ici des matériaux se présentant sous forme de filaments ou brins larges et fins. Les fibres sont généralement constituées de filaments ayant un diamètre généralement de l'ordre de quelques microns (7-30 μm). Ils possèdent des valeurs du rapport longueur/diamètre supérieures à 100 pouvant atteindre des valeurs pratiquement infinies dans le cas de fibres continues. L'assemblage de plusieurs filaments conduit à l'obtention d'une fibre appelée multifilament. On les caractérise par leur masse linéique exprimée en tex (1 tex = 1g/km). Les fibres de verre ou de carbone sont deux exemples de multifilament. Le terme monofilament désigne un autre type de produit dont le diamètre est compris entre 30 et 200 micromètres et qui n'est constitué que d'un seul brin. Parmi les monofilaments les plus courants se trouvent les fibres de bore ou de carbure de silicium [1].

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 [2, 3].

I-2 Fibre de poly (éthylène téréphtalate)

I-2-1 Nécessité du processus de valorisation

Bouteilles, boîtes alimentaires, flacons, pots, films ou encore barquettes, le poly (éthylène téréphtalate) (PET) est omniprésent dans l'emballage alimentaire [4]. 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 [5, 6].

Par définition, la *valorisation* est une opération conduisant à la réintroduction d'un déchet dans un circuit de production d'énergie, d'une nouvelle matière, d'un nouvel objet, mais également, de toute opération visant la réutilisation d'un produit fini considéré comme un déchet, dans une application pouvant être différente de celle d'origine [7, 8].

I-2-2 Recyclage mécanique du PET

Le recyclage matière ou mécanique 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 [5]. Dans ce 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 responsables de la diminution de masse molaire de la résine recyclée. Les scissions de chaînes sont responsables de la diminution de la 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 [9, 10].

I-2-3 Utilisation du PET recyclé mécaniquement

On constate que la majeure partie des paillettes PET est réutilisée pour la fabrication de fibres. L'utilisation de PET bouteille pour des applications textiles correspond à une utilisation sous forme dégradée. En effet, les propriétés, notamment la masse molaire, requises pour la fabrication de fibres sont très largement inférieures à celles nécessaires pour la fabrication de bouteilles. Ainsi, la valorisation économique du PET recyclé provenant de bouteilles reste limitée [11, 12].

I-2-4 Procédé de transformation du PET en fibres polyester

Les différentes étapes du procédé de transformation des bouteilles en PET en fibres polyester sont décrites comme suit:

i. Préparation des paillettes du PET

1- Les bouteilles en plastique peuvent être récupérées dans plusieurs endroits. Elles peuvent provenir des centres de collecte sélective, ou encore de chutes de production dans les industries et enfin de points d'apports volontaires. Ces bouteilles en plastique sont récupérées sous forme de gros cubes compactés : des balles de bouteilles PET.

2- Les balles de bouteilles PET sont alors amenées sur une ligne de tri. Les balles sont ouvertes, déliées, et enfin cassées.

3- Un pré-lavage est établi afin d'enlever toutes les grosses étiquettes et les impuretés solides.

4- Un premier tri automatique a lieu. Les bouteilles sont passées sous un détecteur de métaux afin d'éliminer toutes les particules métalliques. De plus, les bouteilles passent sous un capteur infrarouge de type caméra afin d'éliminer les flux de bouteilles en polychlorure de vinyl (PVC), ainsi que les bouteilles de couleurs non souhaitées.

5- Un second tri automatique est réalisé ainsi qu'un dernier contrôle visuel et tri manuel.

6- Les bouteilles sont alors broyées dans un bac d'eau et transformées en paillettes d'un diamètre d'environ 14 mm. Ce broyage permet de récupérer des matières finement divisées, ce qui facilitera ultérieurement l'alimentation de machines de transformation, type extrudeuse.

7- Un tri des paillettes par flottation permet ensuite de séparer le PET du polyéthylène haute densité (PEHD). En effet, le corps des bouteilles est composé de matière PET alors que les bouchons sont en PEHD. Cette technique de séparation par flottation est très efficace car le PET coule alors que le PEHD surnage. Ce tri est effectué dans un bac d'eau froide en présence de détergents et de soude caustique.

8- Un lavage à chaud des paillettes avec un détergent est effectué. Les paillettes sont immergées dans différents bains à températures élevées, de l'ordre de 85°C, pour être parfaitement lavées.

9- Les paillettes sont enfin rincées à l'eau chaude.

10- Un dernier broyage est effectué afin d'homogénéiser les paillettes et obtenir des paillettes de l'ordre de 8 mm de diamètre [11, 10].

ii. Propriétés nécessaires au PET recyclé

Le recyclage mécanique du PET est limité, parce que la dégradation du polymère pendant la mise en forme n'est pas encore maîtrisée. Plusieurs types de contaminants peuvent entraîner des dégradations du PET lors de sa transformation comme les acides, l'eau, l'acétaldéhyde...etc. Le **tableau II-1** précise les propriétés nécessaires au PET recyclé pour être transformé [13].

Tableau II-1 Minimum requis pour la transformation à l'état fondu de paillettes de PET recyclé [13].

Propriétés	Valeurs
Viscosité intrinsèque	> 0.7dl/g
Température de fusion	> 240°C
Taux d'humidité	< 0.02% en poids
Taille des paillettes	0.4 < D < 8mm
Quantité de colorants	< 10 ppm
Indice de jaunissement	< 20
Quantité de métaux	< 3 ppm
Quantité de PVC	< 50 ppm
Quantité de polyoléfines	< 10 ppm

iii. Transformation des paillettes du PET en fibre de polyester

Les paillettes subissent un séchage très rigoureux avant extrusion pour l'étuvage et la cristallisation à une température de 130-150°C, pendant 6 à 8 heures sous vide (pression - 0.08MPa). Au bout de cette période, le PET séché est transféré dans des chariots à une extrudeuse mono-vis qui transfère la matière fondue à un système de filtres pour éliminer toutes les impuretés du polymère. Il est ensuite envoyé sous pression sur une plaque filière en

inox qui comporte 500 à plusieurs milliers d'orifices calibrés, distants, les uns des autres, de quelques millimètres, pour éviter le collage des fils avant leur refroidissement, par une trempe thermique, assurée par une puissante soufflerie. Les filaments subissent un ensimage textile (opération qui consiste à déposer à la surface des fibres un produit complexe dont la fonction est triple : antistaticité, lubrification et cohésion inter-brins). Les fibres ensuite sont passés autour d'une série de bobines avec des vitesses de plus en plus élevées pour atteindre un certain taux d'étirage à une température de 90 à 100°C en utilisant soit un manchon chauffant entre les bobines, soit une bobine chauffée. Cet étirage va permettre d'améliorer, notamment, les propriétés mécaniques des filaments. Finalement, pour pouvoir limiter l'aspect des fibres, une opération de frisage ou texturation est nécessaire, cette opération consiste à comprimer à chaud le câble pour fibres dans une boîte friseuse. Le câble continu « frisé » est ensuite séché et coupé pour produire la fibre constituée de brins de quelques centimètres de long, la longueur des brins est ajustée selon l'utilisation finale de la fibre. Ces fibres synthétisées vont être mises en balles pour minimiser leurs volume puis vendues pour des industries de textiles [9, 2].

I-2-5 Propriétés et applications de la fibre PET

Plus communément le PET, appelé polyester dans le secteur textile, est une des fibres chimiques les plus répandues dans l'industrie. Elle est utilisée seule ou en mélange avec d'autres fibres en raison de ses propriétés dont les principales sont la ténacité, la résistance à l'abrasion et au froissement et la résistance à la plupart des produits chimiques.

Pour les produits doux, la résilience et le séchage rapide du polyester en font une fibre idéale pour des produits épais et gonflants. Ainsi, il est souvent utilisé dans les tissus matelassés, couettes, tapis et textiles non-tissés, en filtration et ameublement.

Les fibres PET à haute masse moléculaire sont utilisées dans une large gamme d'applications comme matériaux de renforcement du caoutchouc, où une haute résistance et une excellente durabilité, en combinaison avec un retrait à la chaleur sont nécessaires. Suite à des essais malheureux de câbles en aramide au début des années 80, l'industrie pétrolière a redécouvert les câbles synthétiques en polyester pour l'amarrage de plate-formes flottantes. Dans le domaine maritime, les fibres sont recouvertes d'un ensimage permettant d'améliorer la résistance à l'abrasion [2].

Par ailleurs, les fibres PET peuvent aussi entrer dans la conception des géotextiles dont l'utilisation permet de créer une sorte de barrière entre le terrain naturel et les éléments de génie civil afin que ceux-ci ne soient pas soumis à des contraintes dues au terrain. Cette barrière que le matelas textile apporte, a pour mission de pouvoir laisser passer certains éléments comme l'eau et de ne pas en laisser passer d'autres [14].

I-2-6 Caractéristiques mécaniques et physico-chimiques des fibres PET

Le point de ramollissement des fibres PET est approximativement 260°C. À environ 180°C, la ténacité des fibres PET est d'environ la moitié de sa valeur à la température ambiante. Les fibres PET présentent des bonnes propriétés à la chaleur, une bonne résistance thermique et à la lumière. En plus, elles sont difficilement inflammables, sauf lorsqu'elles sont mélangées avec des fibres cellulosiques. Les **tableaux II-2** et **II-3** regroupent les principales caractéristiques des fibres PET [2].

Tableau II-2 Caractéristiques physiques des fibres PET [2].

Fibre	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	T _f (°C)	T _g (°C)	ΔH_f (J/g)	X _c (%)
PET	32000	1.33-1.40	242-260	75-80	135-163	44-52

Tableau II-3 Propriétés mécaniques des fibres PET [2].

Fibre	Module d'Young (GPa)	Contrainte à rupture (GPa)	Déformation à rupture (%)
PET	< 18	0.8-1.2	7-30

Les polyesters ont une très bonne résistance aux acides minéraux faibles, même à leurs températures d'ébullition, et à la plupart des acides forts à température ambiante. Mais l'acide sulfurique et l'acide nitrique concentrés à chaud dissolvent ou détruisent les fibres PET. Sous l'action d'une solution alcaline concentrée à chaud, la fibre de polyester subit une hydrolyse partielle. L'ammoniaque et d'autres bases organiques telle que, le méthyle amine, pénètrent dans la structure, initialement dans les zones amorphes provoquant une dégradation des liaisons ester et une perte de propriétés physiques. Dans les conditions normales (65%

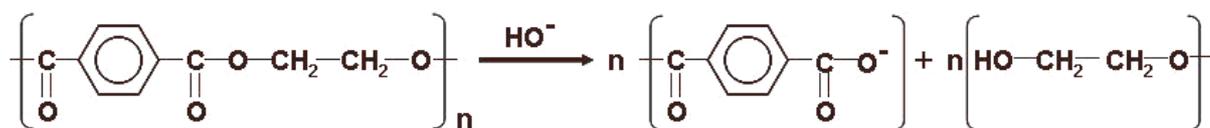
d'humidité relative et 21°C), les fibres de polyester ont une résistance à l'humidité considérablement élevée, due à leur faible absorption d'eau (taux de reprise de 0.5%) [2, 15].

II-2-7 Hydrolyse en milieu alcalin des fibres PET

En milieu basique, la réaction d'hydrolyse des fibres PET est catalysée par les ions OH^- . Lors de ces réactions, les fonctions esters sont transformées de manière irréversible en fonctions alcool et en ions carboxylate (**figure II-1**), puis en sels d'acide carboxylique (sodium, potassium...). Dans ces conditions, les différentes études révèlent que l'attaque des fibres par les ions hydroxyde est localisée en surface. Cette localisation est liée à la faible polarité du PET qui limite la diffusion de ces espèces ioniques au cœur du polymère (**figure II-2**).

D'après *Elias et al.* [16] les ions hydroxydes modifient les propriétés diélectriques de la surface des polyesters, surface qui peut être assimilée à une barrière, bloquant la pénétration des ions OH^- au cœur du matériau. De ce fait, l'hydrolyse s'intensifie à la surface, d'où la formation de chaînes polymères plus courtes et solubles dans la solution alcaline environnementale. Cette érosion surfacique engendre une réduction progressive du diamètre des fibres de polyesters ainsi qu'une perte de masse.

D'après *Haghighat et al.* [17] la perte de masse est proportionnelle au carré du diamètre des fibres. Contrairement à l'hydrolyse acide ou neutre, la masse moléculaire moyenne des chaînes polyester au cœur du matériau ne varie quasiment pas avec le temps de vieillissement.



(éq. II.1)

Figure II-1 Mécanisme d'hydrolyse du PET en milieu alcalin [18].

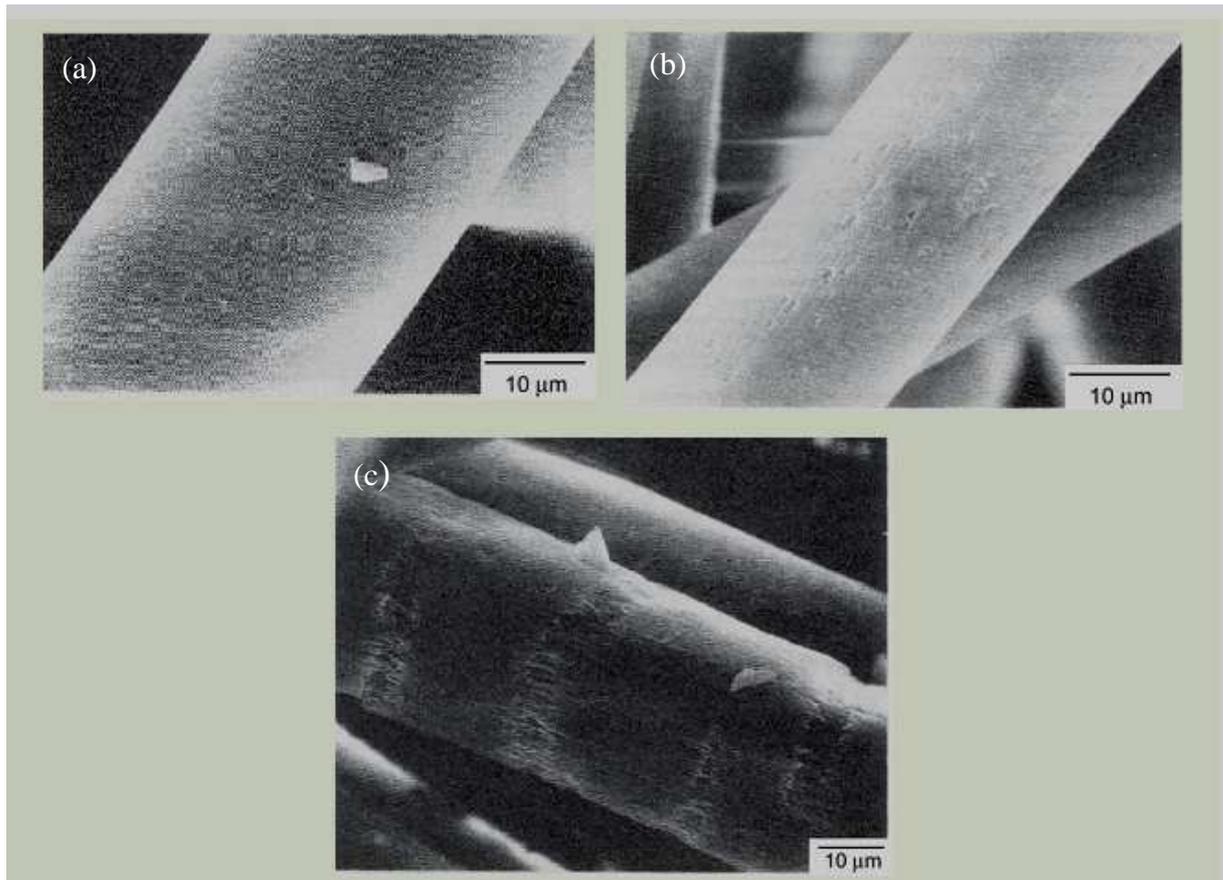


Figure II-2 Morphologie des fibres PET de haut poids moléculaire (a) avant hydrolyse, (b) et (c) après 120 jours dans une solution de NaOH à pH 12 [18].

Références bibliographiques

- [1] **L. Shen**, E. Worrell, 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, 2010, pp. 34-52.
- [2] **M. R. Herrera**. "Les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques". Thèse Doctorat. Paris: École Nationale des Mines de Paris, 2004, 159 p.
- [3] **J. Renard**. "Élaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère". Paris: Lavoisier, 2005, 376 p.
- [4] **A. E. Langroudi**. "Étude de la déformation viscoélastique et plastique du PET amorphe et semi-cristallin autour de la transition vitreuse". Thèse Doctorat. Lyon : L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 1999, 202 p.
- [5] **S. B. Kim**, N. H. Yi, H.Y. Kim, J. H. J. Kim, Y. C. Song. "Material and structural performance evaluation of recycled PET fiber reinforced concrete". *Cement & Concrete Composites*, Vol. 32, 2010, pp. 232–240.
- [6] **C. Duval**. "Matières plastiques et environnement: Recyclage, valorisation, biodégradation, écoconception". Paris: Dunod, 2004, 310 p.
- [7] **H. Zhang**, Z. G. Wena. "The consumption and recycling collection system of PET bottles : A case study of Beijing, China". *Waste Management*, 2013, pp. 1-12.
- [8] **P. Gautron**. "Valorisation et recyclage des déchets". In : *Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites*, Paris: Techniques de l'Ingénieur, Vol. A 3 830, 1993, pp. 1-18.
- [9] **K. L. Naït-Ali**. "Le PET recyclé en emballages alimentaires : approche expérimentale et modélisation". Thèse Doctorat. Montpellier: Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc, 2008, 202 p.
- [10] **F. Welle**. "Twenty years of PET bottle to bottle recycling-An overview". *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 55, 2011, pp. 865-875.
- [11] **L. Shen**, E. Worrell, 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, 2010, pp. 34-52.
- [12] **B. Swoboda**. "Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET/PC recyclés". Thèse Doctorat. Montpellier: Université Montpellier II Sciences et techniques du Languedoc, 2007, 271 p.

- [13] **F. Awaja**, D. Pavel. "Recycling of PET". *European Polymer Journal*, Vol. 41, 2005, pp. 1453-1477.
- [14] Caractéristique du vinyloxytriméthoxysilane, [en ligne]: disponible sur: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/235768?Lang=en®ion=DZ>, (consulté le 25/05/2015).
- [15] **T. Ochi**, S. Okubo, K. Fukui. "Development of recycled PET fiber and its application as concrete-reinforcing fiber". *Cement & Concrete Composites*, Vol. 29, 2007, pp. 448-455.
- [16] **Eliasv**, Salmana, Gouliasd. "Effect of pH, resin properties and manufacturing process on laboratory degradation of polyester geosynthetics". *Geosynthetics International*, vol.5, n° 5, 1998, pp. 459-490.
- [17] **M. Haghghat kish**, M. Nouri. "Effects of sodium hydroxide and calcium hydroxide on polyester fabrics". *Journal of Applied Polymer Science*, vol.72, n° 5, 1999, pp. 631-637.
- [18] **Halsey**, M. Koernerr, E. Lordjra. "Effect of high levels of alkalinity on geotextiles", Part 2: NaOH solution, *Geotextiles and Geomembranes*, vol. 6, n° 4, 1987, pp. 295-305.

Chapitre III: Traitements de surface et méthodes de modification des fibres

I-1 Facteurs déterminants dans les composites polymères/fibres

I-1-1 Adhésion fibre/matrice

L'adhésion fibre/matrice joue un rôle très important pour le renforcement des composites à fibres. La matrice joue le rôle de liant. Elle permet de répartir les efforts et de transférer les contraintes mécaniques au renfort et joue sur sa plasticité pour éviter la propagation des fissures. Pour que le transfert des contraintes mécaniques soit optimal, il faut assurer une bonne interaction et adhésion entre les fibres et la matrice [1].

La théorie thermodynamique de l'adhésion est fondée sur le principe que l'adhésion est essentiellement le résultat des forces interatomiques et intermoléculaires existant à l'interface. Les forces interfaciales les plus communes proviennent des interactions de Van der Waals et des interactions acide-base de Lewis. L'amplitude de ces forces est reliée à des grandeurs thermodynamiques telle que l'énergie libre de surface des substrats. Dans le cas des matériaux composites, il est donc nécessaire de caractériser l'état de surface de la charge et celui de la matrice pour optimiser l'interface et les propriétés des composites. L'énergie de surface peut être calculée par des mesures de mouillabilité [1].

Le terme mouillage recouvre tous les phénomènes apparaissant quand un liquide est mis en contact avec un liquide immiscible ou un solide. Le mouillage de la surface est le pouvoir qu'aura une surface à former un film homogène lorsqu'elle est en contact avec un liquide. Un film homogène de liquide sur une surface est obtenu quand l'énergie de surface du liquide est inférieure ou égale à celle du solide [1].

Pour un système solide - liquide, l'équilibre de mouillage peut être défini par le profil d'une goutte de liquide déposée sur une surface solide plane, présenté sur la **figure III-1**.

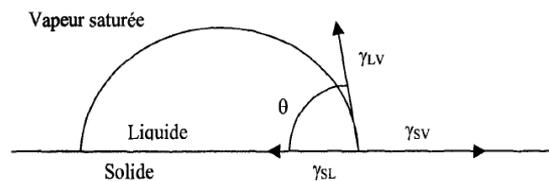


Figure III-1 Angle de contact à l'équilibre sur une surface solide [2].

avec γ_{LV} , γ_{SV} et γ_{SL} les tensions interfaciales liquide-vapeur, solide-vapeur, et solide-liquide respectivement. L'équation de Young reliant l'énergie de surface du solide au point triple (solide, liquide, vapeur) à l'angle de contact à l'équilibre θ s'écrit suivant l'équation (III.1) [3].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{éq. III.1})$$

I-1-2 Facteur de forme du renfort longueur /diamètre (L/D)

Le rapport longueur/diamètre des fibres (L/D) est un paramètre critique pour les matériaux composites. Un moyen d'obtenir un facteur de forme élevé, consiste à varier les dimensions du diamètre et/ou sur la longueur de la fibre. Plus la taille est petite, plus le facteur de forme est élevé, conduisant à un meilleur transfert de contraintes si l'adhésion à l'interface est forte. Par ailleurs, un taux de fibres élevé pose des problèmes d'adhésion et de dispersion.

Si le rapport L/D est inférieur à sa valeur critique, il y a insuffisance de transfert de contrainte et le renforcement par les fibres est alors inefficace, les fibres ne sont pas soumises à leurs contraintes maximales. Si L/D est très élevé, les fibres peuvent être enchevêtrées durant le malaxage causant ainsi un problème de dispersion [4].

Wagner et al. [5] 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 conclut qu'il existait une longueur critique au dessous de laquelle les fibres n'interviennent pas dans la rupture, mais 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.

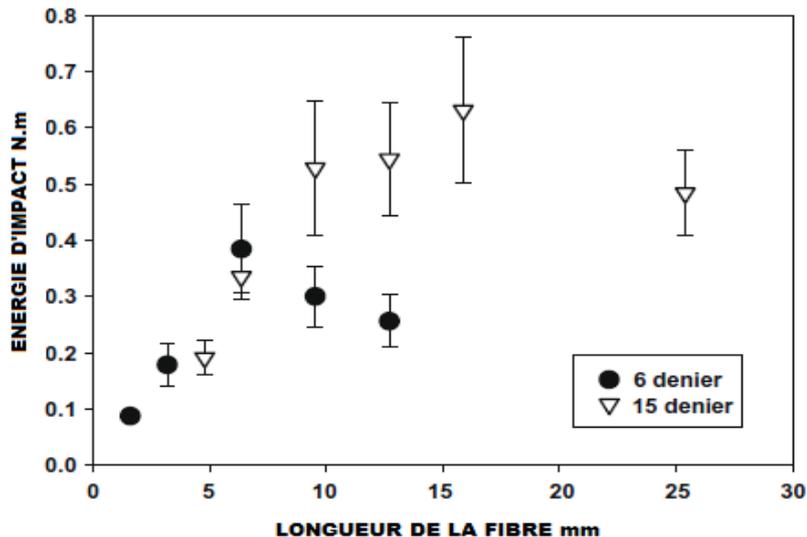


Figure III-2 Données expérimentales dans le cas de l'essai de choc Izod effectué pour le composite PP/fibre de PET avec deux diamètres de fibres [5].

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-2**.

I-1-3 Effet de l'orientation des fibres

L'orientation des fibres est un autre facteur important qui influe sur le comportement des composites. Les fibres sont rarement orientées dans les matériaux composites en une seule direction, laquelle est nécessaire pour que les fibres donnent un effet de renforcement maximal. Le degré de renforcement dans les composites à base des fibres courtes, dépend beaucoup de l'orientation individuelle de chaque fibre par rapport à l'axe d'étirement. Le changement de l'orientation des fibres se fait continuellement et progressivement durant la transformation du matériau composite à fibres courtes. Elle est liée aux propriétés géométriques des fibres, les propriétés viscoélastiques de la matrice et la variation de la forme du matériau qui est produit par l'opération de transformation [6].

Li et al. [7] ont permis d'établir expérimentalement que la force nécessaire pour arracher une fibre orientée d'un angle θ quelconque est supérieure à celle qui est suffisante pour arracher une fibre orientée perpendiculairement au plan de référence ($\theta=0$).

Ils ont étudié l'effet de l'orientation et de la longueur enchâssée de fibres de nylon et de polypropylène (PP) sur la charge maximale et l'énergie de rupture, pour un angle d'inclinaison variant entre 0° et 75° . Les résultats de leur essais montrent que la force et l'énergie augmentent avec l'accroissement de l'angle d'inclinaison jusqu'à atteindre un maximum de 45° et elles diminuent ensuite pour les plus grands angles.

I-2 Interface matrice/renfort

Les performances d'un composite sont conditionnées par les propriétés intrinsèques des matériaux constitutifs et dépendent également très étroitement de l'adhésion, donc des interactions échangées entre le renfort et la matrice. Les paramètres responsables de l'adhésion sont nombreux et ont des origines très différentes, ils se répartissent en trois classes :

- ceux concernant le renfort (nature et composition du renfort, influence du taux et de la taille du renfort),
- ceux concernant la matrice,
- et enfin ceux relatifs à l'interface (épaisseur, forces interfaciales renfort/matrice, mouillabilité du renfort par la matrice, influence des impuretés).

La nature de l'adhésion fibre/matrice inclut diverses théories, notamment, le verrouillage mécanique, l'attraction électrostatique, l'enchevêtrement moléculaire, et la réaction chimique.

L'interphase est constituée de la surface de contact (interface) fibre/matrice ainsi que de la région d'un volume fini prolongée dans la matrice. Elle peut être considérée comme un constituant du composite car elle possède des propriétés chimiques, physiques, et mécaniques différentes de celles de la fibre et de la matrice. L'interphase assure la liaison fibre/matrice et permet le transfert des contraintes de l'une à l'autre sans déplacement relatif [8].

Le traitement de surface a pour but de modifier la surface des fibres afin d'améliorer l'adhésion avec la matrice. Les diverses techniques essayées de ce dernier peuvent être divisées en trois catégories: les méthodes de modification physiques, physico-chimiques et les méthodes chimiques.

I-3 Méthodes de modification de la surface des fibres

Les modifications ont pour but de rendre compatibles les composants des matériaux composites: fibres et matrice [9]. Pour qu'une compatibilisation soit effective il faut:

- ajouter un agent comptabilisant actif au cours du procédé de mise en œuvre du matériau;
- faire réticuler les composants du mélange;
- modifier chimiquement ou physiquement l'un ou les deux éléments constitutifs.

I-3-1 Modifications physiques

Il existe une technique utilisée très récemment et qui consiste à envelopper la fibre par une couche très mince de polymère et de les mettre en suspension dans une solution d'eau et de surfactants cationiques pour générer des radicaux libres. En ajoutant un monomère, une nouvelle couche peut se former par l'intermédiaire des radicaux libres [9].

I-3-2 Modifications physico-chimiques

L'intérêt de ces modifications est la purification des fibres cellulosiques, l'oxydation et l'activation des sites à leur surface. Le traitement corona, les décharges diélectriques et plasma sont parmi les plus connus. De nouvelles techniques sont utilisées de plus en plus comme les irradiations laser, Ultraviolet (UV) ou même par les rayons Gamma (γ). Ces modifications physico-chimiques font l'objet de plusieurs études [10].

a) Traitement corona

Le traitement Corona (traitement couronne) est l'un des procédés les plus utilisés dans le traitement des surfaces. Il consiste à appliquer un champ électrique très puissant (haute tension 1300 à 1500 Volts) et à haute fréquence à travers un espace d'air situé entre deux électrodes. Le support à traiter défile et ses particules en surface sont ionisées par l'accélération des électrons présents naturellement dans l'espace. Ainsi des radicaux libres sont créés sur la surface du support. En fait, ce sont des peroxydes qui se forment par ce traitement mais qui se décomposent rapidement. Il y a aussi formation au niveau de la surface d'époxydes, de carbonyles, d'hydroxyles et de carboxyles [11].

Ce traitement se traduit aussi par une augmentation de l'énergie de surface du matériau d'où sa modification physique et chimique. Plusieurs types de matériaux peuvent être traités, par exemple les papiers et cartons, les polymères, l'aluminium, ainsi que les textiles.

b) Plasma à froid

L'action d'un plasma sur une surface peut avoir pour effet la modification de sa structure, le greffage de liaisons chimiques favorisant la mouillabilité et l'attraction interfaciale. La technique consiste à placer un matériau dans une enceinte vide. Une décharge de gaz ionisé est appliquée et entretenue à l'aide d'un générateur de haute fréquence, à l'intérieur de l'enceinte. Un agrégat d'ions, de radicaux, d'électrons et de photons se créent, c'est la naissance du plasma. Ces entités actives interagissent avec les surfaces mises en jeu. Il résulte à la surface des matériaux la formation de groupements chimiques fonctionnels dépendant de la nature de la phase gazeuse utilisée [12].

c) Traitement laser

Les techniques lasers ont été, tardivement, utilisées en traitement de surface. Initialement, on les retrouvait dans la découpe des matériaux, puis dans la soudure. C'est une technique très pointue car elle permet de travailler sur des parties très spécifiques d'une surface. Les traitements au laser se retrouvent le plus souvent dans les métaux pour faire des dépôts (de diamant, de supraconducteur, etc.), pour diminuer ou augmenter la rugosité des surfaces, etc. ; mais il n'empêche qu'ils peuvent également être utilisés dans les fibres [11].

I-3-3 Modifications chimiques

Les réactions chimiques possibles avec la fibre de cellulose sont les mêmes que celles que l'on peut obtenir avec les alcools. On retrouve principalement les réactions d'oxydation, d'estérification, d'éthérification et des réactions de copolymérisation et/ou greffage de chaînes de polymères linéaires ou de molécules organiques simples. Malheureusement, le caractère cristallin prononcé des fibres de cellulose est un facteur limitant l'accessibilité des hydroxyles par les réactifs [11].

a) Oxydation

Les oxycelluloses sont les produits de l'oxydation de la cellulose. Cette oxydation réduit sa taille. C'est l'un des problèmes rencontrés lors du blanchiment du coton et des fibres lignocellulosiques. En milieu acide ou neutre, l'oxydation de la cellulose donne des celluloses

oxydées de type réducteur. En milieu alcalin, un nombre important de groupes acide se forme. La réaction se fait par une attaque des hydroxyles en position C², C³ et C⁶ et il s'en suit une formation de groupes carbonyles. L'aldéhyde en C⁶ peut être oxydé une seconde fois pour former un groupe carboxylique. Ce processus peut se poursuivre sur les aldéhydes en C² et /ou en C³ pour aboutir à la formation de cétone. Ceci conduit, si le processus se poursuit à une dépolymérisation de la cellulose et donc à une réduction des masses molaires. Par exemple, la cellulose microcristalline est obtenue par oxydation acide suivie d'une dégradation alcaline [13].

b) Estérification

L'estérification de la cellulose est plus souvent réalisée dans un milieu acide avec des anhydrides correspondant à l'acide dans la plupart des cas. Elle permet d'obtenir les sulfates, phosphates, carbamates et acétates de cellulose et d'autres types d'esters de cellulose.

Les modifications chimiques en profondeur permettent de rendre la cellulose thermoplastique. Néanmoins, il existe des traitements de surface de la cellulose nécessitant soit une étape d'activation par une réaction d'estérification suivie du traitement de surface, soit une estérification (correspondant dans ce cas au traitement de surface). La réaction est limitée à la surface en choisissant les conditions de greffage appropriées (solvant non gonflant, température et pression modérées, force ionique faible, etc.) [11].

c) Éthérification

La réaction d'éthérification de la cellulose se fait en milieu alcalin par substitution nucléophile [14, 15]. Les éthers classiques (exemple la carboxyméthylcellulose) obtenus sont les alkyles celluloses par des chlorures d'alkyl et les hydroxyalkyles celluloses par des époxydes. L'action des époxydes ou des chlorures d'alkyl est précédée par un traitement de la cellulose à la soude (la mercerisation) [16]. La mercerisation est une ancienne technique de modification chimique. Elle est largement utilisée dans l'industrie de textile et de coton. En effet, c'est un traitement alcalin pratiqué sur les fibres cellulosiques [17, 18].

I-3-4 Greffage chimique

Le greffage par copolymérisation consiste en une réaction chimique en deux étapes. Une initiation au niveau de la surface de la fibre par le biais d'un radical libre crée par un traitement aqueux, le plus souvent, car des procédés électrochimiques peuvent être utilisés pour cette étape. La seconde étape est le greffage de l'agent de couplage.

On a donc une compatibilisation de la surface suivie d'un greffage d'une molécule qui :

- si c'est un monomère, pourra polymériser dans une solution de monomère;
- si c'est une molécule bi-fonctionnelle, pourra réagir avec un polymère ou une matrice;
- si c'est un copolymère, permet d'obtenir directement le composite [11].

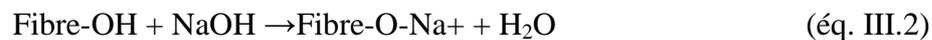
I-3-5 Traitement par la soude (NaOH)

La mercerisation a été découverte par John Mercer, qui a fait un brevet sur le processus en 1850. Elle a été utilisée pour améliorer des propriétés telles que l'affinité pour les colorants, la réactivité chimique, la stabilité dimensionnelle, la résistance à la traction et la brillance des tissus de coton [19]. La mercerisation est un traitement alcalin. Elle dépend de la concentration de la solution alcaline, de la température et du temps de traitement [20].

Paul et al. [21] ont étudié l'effet du taux de fibres et leurs traitements chimiques sur les propriétés thermophysiques (conductivité et diffusivité thermique) des matériaux composites fibres de banane/polypropylène. Parmi les traitements utilisés, ils ont immergés les fibres dans une solution alcaline à des concentrations différentes (2% et 10%) pendant 1h, après les fibres ont été lavées complètement avec de l'eau pour enlever l'excès de NaOH.

Le lavage final a été fait avec de l'eau contenant peu d'acide acétique. Les fibres ont été séchées à 70°C pendant 3h. Les résultats ont montré que la concentration en NaOH a une influence sur les propriétés thermophysiques des composites.

Les composites à base de fibre traitées par NaOH à 10% présentent les meilleures propriétés thermophysiques que celles à base des fibres traitées par NaOH à 2%. La réaction se produisant au cours du traitement alcalin est schématisée par l'équation III-2.



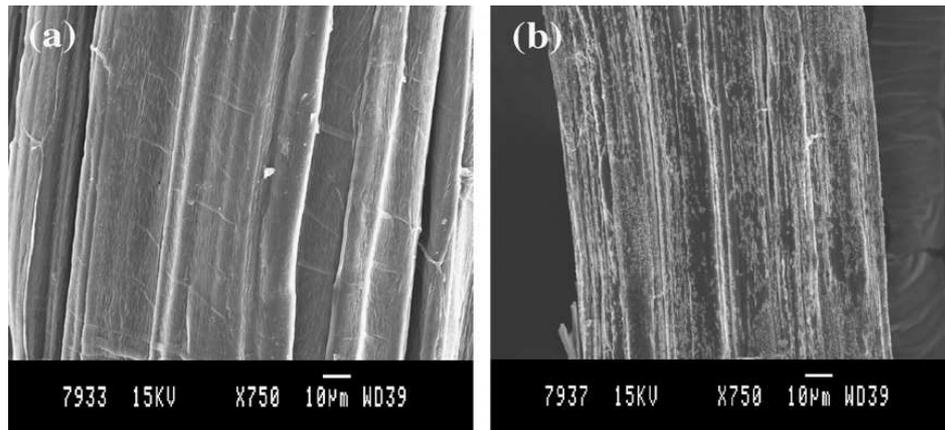


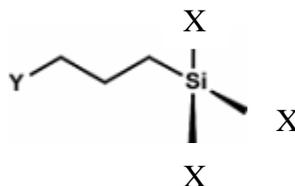
Figure III-3 Observations au microscope électronique à balayage des fibres de banane après traitement par le NaOH à : (a) 2%, (b) 10% [21].

I-3-6 Processus de couplage par les silanes

- **Fonctions et structures des silanes**

Les silanes ont pour formules générales $Y-(CH_2)_3Si(X)_3$, telle développée dans la **figure III-4** et $Y-(CH_2)_2Si(CH_3)(X)_2$. Le groupe fonctionnel X est un groupe hydrolysable choisi pour réagir avec les groupes hydroxyles en surface de la charge afin de former une liaison stable. Ce sont généralement des halogènes ou des groupes alkoxy. Les agents de couplage silanes utilisés commercialement sont généralement à base d'alkoxy, la formule générale étant alors $Y-(CH_2)_3Si(OR)_3$.

Le groupe organofonctionnel Y est étroitement lié au silicium par une chaîne carbonée courte. Ce groupe doit assurer une compatibilité maximale avec la résine via des liaisons par réactions chimiques ou par interactions physicochimiques tels que des liaisons hydrogène, des interactions acide-base, interpénétration du réseau polymère (enchevêtrement), ou encore par attraction électrostatique. Le groupe Y peut être fonctionnel ou non. La plupart des silanes sont des liquides de faible viscosité, incolores ou légèrement jaunâtre [22].



X: groupe fonctionnel hydrolysable

Y: groupe organofonctionnel

Figure III-4 Structure générale des organosilanes [22].

Les silanes sont des promoteurs d'adhésion qui assurent la liaison entre les différentes phases présentes dans un matériau composite, en formant des " ponts moléculaires" par des liaisons fortes, stables et résistantes à l'eau et aux agents chimiques. Les propriétés et les effets des silanes sont déterminés par leurs structures chimiques.

Dans la première étape de l'application des silanes, les groupes fonctionnels OR subissent une hydrolyse, libérant ainsi les alcools correspondants. L'hydrolyse continue jusqu'à épuisement de tous les groupes OR qui seront remplacés par des groupements hydroxyles donnant ainsi des silanols selon le mécanisme illustré par la **figure III-5**

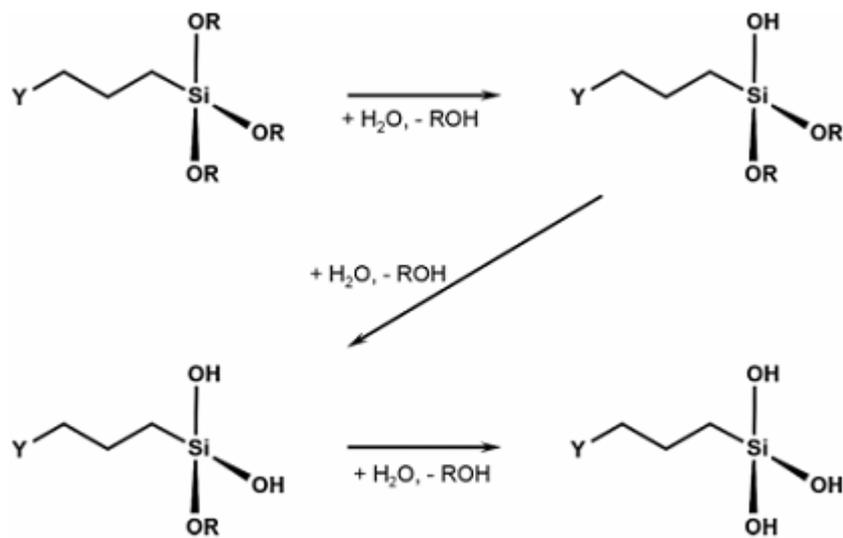


Figure III-5 Schéma d'hydrolyse des trialkoxysilanes [22].

En général, la vitesse de réaction est contrôlée par l'hydrolyse du premier groupe OR. La surface de la charge peut alors réagir avec les silanols intermédiaires et par conséquent, ces groupes Si-OH réagissent avec les groupes OH actifs du substrat inorganique, construisant ainsi des liaisons covalentes stables Si-O-substrat [23].

- **Mécanismes de couplage par les silanes**

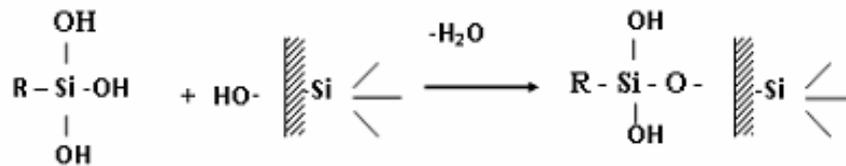
Les silanes possèdent un grand pouvoir de lier un polymère organique et une charge inorganique à base de minéraux, d'oxyde de métaux et de verre. Un grand nombre de molécules silanols se condense simultanément sur la surface du substrat minéral pour former un enduit irrégulier de multicouches. Cependant, les groupements silanols sont liés à la surface du minéral par des liaisons hydrogène du groupement hydroxyle ou des molécules d'eau. Ces liaisons jouent un rôle mineur dans le couplage entre la charge et le polymère. Ceci

est principalement le résultat de la liaison éther entre le silane et la surface de la charge par traitement à haute température. Le schéma réactionnel est illustré par les étapes décrites par la figure III-6 [24].

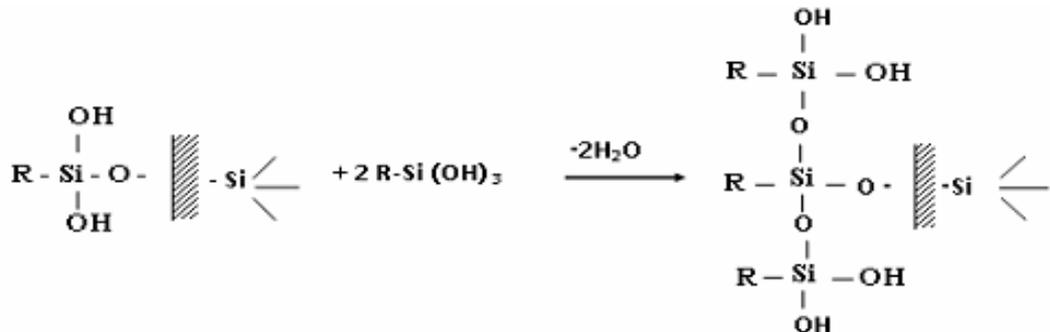
a) Formation de silanols



b) Formation de liaison siloxane entre silanols et surface de la charge



c) Formation de liaisons siloxane par condensation des molécules à la surface de la charge



d) Formation des liaisons hydrogène entre silanols et la surface solide de la charge

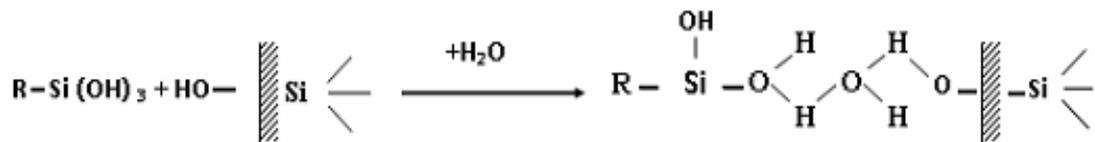


Figure III-6 Mécanisme de couplage des molécules de silanes avec la charge [24].

Les organosilanes sont appliqués aux surfaces inorganiques à partir de solutions aqueuses ou hydroalcooliques. Leur hydrolyse dans l'eau dépend de la nature du groupement R-Y, néanmoins cette réaction d'hydrolyse est rapide et peut être considérée complète en 1h à 30 minutes à pH acide de 3 à 4. Les silanols de l'organosilane se condensent pour former des oligomères par une réaction beaucoup plus lente et dépendante de la température (100-

110°C). Dans le cas idéal, une monocouche peut être obtenue sur la surface du minéral par condensation des silanols à la surface. Expérimentalement une structure de plusieurs couches non complètement condensées est obtenue en surface [24].

Références bibliographiques

- [1] **C. Zapata**. "Synthèse de Matériaux Composites par Co-Broyage en Voie Sèche. Caractérisation des Propriétés Physico-Chimique et d'Usages des Matériaux ". Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, Université Toulouse (France), 2004, pp. 20-21.
- [2] **L. Kheloufi**. "Adhésifs et Techniques de Collage: Caractérisation de l'Adhérence". Thèse de magister, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université M'hamed Bougara Boumerdes (Algérie), 2007, 4 p.
- [3] **C. Pouteau**. "Matériaux Composites à Renforts Fibres Naturelles d'Origine Végétale" [en ligne]. Disponible sur : <[www.poleplasturgie.net/site/download/.../ VISIONSFiche7.pdf](http://www.poleplasturgie.net/site/download/.../VISIONSFiche7.pdf)>. (Consulté le 25.05.2015).
- [4] **S. A. Paul**, A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau, K. Joseph and S. Thomas. "Effect of Fiber Loading and Chemical Treatments on Thermophysical Properties of Banana Fiber/Polypropylene Commingled Composite Materials". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 39, n° 9, 2008, pp. 1582-1588.
- [5] **H. D. Wagner**, A. Lustiger. "Optimized toughness of short fiber-based composites : The effect of fiber diameter". *Composites Science and Technology*, 2009, Vol. 69, pp. 1323-1325.
- [6] **C. Klason**, J. Kubat and H.E. Stromvall. "The Efficiency of Cellulosic Fillers in Common Thermoplastics. Part I. Filling Without Processing Aids or Coupling Agents". *International Journal of Polymeric Materials*, Vol. 10, n° 3, 1984, pp. 159-187.
- [7] **V.C. Li**, S. Wang and M. Backer. "Effect of Inclining Angle, Bunding and Surface Treatment on Synthetic Fiber Pull-out From a Cement Matrix". *Composites*, Vol. 21, n° 2, 1990, pp. 132-140.
- [8] **P. Prombut**. "Caractérisation de la propagation de délaminage des stratifiés composites multidirectionnels". Thèse Doctorat. Toulouse : Université Toulouse III Paul Sabatier, 2007, 318 p.
- [9] **E. H. Babacar**. "Nouveaux Matériaux Composites Thermoformables à Base de Fibres de Cellulose". Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (France), 2008, pages multiples.
- [10] **M. N. Belgacem**, A. Gandini. "The Surface Modification of Cellulose Fibres for Use as Reinforcing Elements in Composite Materials". *Composite Interfaces*, Vol. 12, n° 1, 2005, pp. 41-75.

- [11] **J. Simonsen**, Z. Hong, T.G. Rials. "The Properties of the Wood-Polystyrene Interphase Determined by Inverse Gas Chromatography". *Wood and Fiber Science*, Vol. 29, n° 1, 1997, pp. 75-84.
- [12] **R. Foerch**, J. Izawa, G. Spears. "A Comparative Study of the Effects of Remote Nitrogen Plasma, Remote Oxygen Plasma, and Corona Discharge Treatments on the Surface Properties of Polyethylene". *Journal of Adhesion Science Technology*, Vol. 5, n° 7, 1991, pp. 549-564.
- [13] **R. D. Gilbert**, J.F. Kadla. "Cellulose Structure: A Review". *Cellulose Chemistry and Technology*, Vol. 34, n° 3, 2000, pp. 197-216.
- [14] **A. C. Karmaker**, A. Hoffmann, G. Hinrichsen. "Influence of Water Uptake on the Mechanical Properties of Jute Fiber-Reinforced Polypropylene". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 54, n° 12, 1994, pp. 1803-1807.
- [15] **D. M. Panaitescu**, M. Iorga, Z. Vuluga, D. Donescu, M. Dan, S. Serban et D. Florea. "L'Effet de l'Interface Dans les Composites de Fibres Naturelles et de Matières Plastiques". *Revue Roumaine de Chimie*, Vol. 52, n° 4, 2007, pp. 409-414.
- [16] **CARMA**. "Glossaire des Matériaux Composites Renforcés de Fibres d'Origine Renouvelable" [en ligne], (2006). Disponible sur : < [www.cleanshaper.com/3.0/xoops/modules/.../visit.php?...>](http://www.cleanshaper.com/3.0/xoops/modules/.../visit.php?...) (Consulté le 25.05.2015).
- [17] **L. Mwaikambo**, E. Bisanda. "The Performance of Cotton/Kapok Fabric-Polyester Composites". *Polymer Testing*, Vol. 18, n° 3, 1999, pp. 181-198.
- [18] **M.L. Hassan**, R.M. Rowell, N.A. Fadl, S.F. Yakoub and A.W. Christainsen. "Thermoplasticization of Bagasse. I. Preparation and Characterization of Esterified Bagasse Fibers". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 76, n° 4, 2000, pp. 561-574.
- [19] **S. K. Batra**. "Other long Vegetable fibers : Abaca, Banana, Sisal, Henequen, Flax, Ramie, Hemp, Sunn, and Coir". In: Menachem Lewin. *Handbook of fiber chemistry*. 3^e ed. Taylor & Francis, 2007, pp. 476-477.
- [20] **M. Abdelmouleh**, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Dufresne, "Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading". *Compos. Sci. Technol.*, 2007, Vol. 67, pp.1627–1639.
- [21] **S. A. Paul**, A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau, K. Joseph et S. Thomas, "Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/polypropylene commingled composite materials". *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, Vol.39, 2008, pp. 1582-1588.

[22] **K. Weissenbach**, H. Mack, "Silane coupling agents", CHAP IV, In: "Functional fillers for plastics", Ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, GERMANY, 2005, PP 59-82, ISBN 3-527-31054-1.

[23] **E. P. Plueddemann**, "Chemistry of silane coupling agents", In: "Silane coupling agents", 2nd Edition, EDITION Kluwer, NY, 1991.

[24] **J. Stepek**, H. Daoust, "Additives for Plastics", Spring Verlag, New York, 1988.

Chapitre IV: Les composites à fibre PET

I Composites polyéthylène à haute densité (PEHD)/fibre PET

Kadri. [1] a effectué une étude consistant en la valorisation de la fibre PET provenant du recyclage en l'utilisant comme renfort dans une matrice polyéthylène à haute densité (PEHD). En effet, parmi les polymères de commodité, le PEHD constitue une catégorie de polymères à laquelle on fait souvent appel dans de nombreuses applications, aussi bien courantes que techniques. Par suite à la différence de polarité entre les deux composants, des traitements de surface de la fibre PET par un agent de couplage, le vinyltriméthoxysilane, et par alcalinisation en utilisant le NaOH, ont été effectués. Un agent compatibilisant, le copolymère styrène/éthylène-butadiène/styrène, greffé par l'anhydride maléique (SEBS-g-MA) a également été incorporé dans les composites afin de renforcer l'adhésion entre les deux composants totalement incompatibles.

L'analyse infrarouge n'a révélé aucune variation sur les spectres de la fibre avant et après traitements et sur ceux des composites. Or, après l'incorporation du SEBS-g-MA, la bande caractéristique de la fonction carbonyle du groupe anhydride apparaît seulement sous forme d'un petit épaulement sur celle du carbonyle du PET, ce qui a été attribué à la réaction entre les groupements anhydrides et hydroxyles du SEBS-g-MA du PET, respectivement. D'autre part, les résultats de l'analyse par la diffraction des rayons X des composites a montré que l'incorporation de la fibre PET et le compatibilisant SEBS-g-MA n'affectent pas les distances réticulaires et les tailles des cristaux de la matrice PEHD quelque soit le taux de fibre et son traitement.

Les résultats des essais rhéologiques, qui se sont restreint à l'étude des variations du couple de malaxage et de l'indice de fluidité, ont permis de déduire que:

- le couple de malaxage est en totalité imposé par le taux de fibre PET incorporé aux composites, étant donné les effets neutres produits par les traitements de surface par les agents alcalin et de couplage,
- l'indice de fluidité des composites a diminué en fonction du taux de fibre et ce quelque soit le type de traitement imposé à cette dernière.

La caractérisation mécanique des composites a permis de conclure:

- une légère augmentation de la contrainte à la rupture pour les taux de charge de 10 et 20% aussi bien pour les fibres non traitées que traitées par le NaOH et le silane, puis sa diminution pour le taux de 30 % par suite à leurs mauvaise dispersion dans la matrice,
- la diminution de la déformation à la rupture des composites en fonction du taux de fibre du fait du manque d'adhésion et ce même après le traitement de surface,
- une légère augmentation de la déformation à la rupture et diminution de la contrainte à la rupture ont été induites par le caractère caoutchoutique de l'agent compatibilisant SEBS-g-MA,
- la diminution de la résilience des composites avec le taux de fibre.

Par ailleurs, la caractérisation thermique des composites par l'analyse calorimétrique différentielle a mis en évidence:

- la diminution du taux cristallinité avec l'augmentation du taux de fibre PET,
- un faible effet du traitement de surface par les agents alcalin et de couplage sur la cristallinité du PEHD,
- la diminution du taux de cristallinité des composites après l'incorporation de l'agent compatibilisant de nature caoutchoutique.

L'analyse thermogravimétrique a permis de conclure que, l'ajout de la fibre PET diminue légèrement la température de début de décomposition, sans toutefois affecter les autres paramètres de décomposition du PEHD. Comme pour les essais précédents, le traitement de surface de la fibre n'a pas une influence notable sur la stabilité thermique des composites.

II Composites polypropylène (PP)/fibre PET

II-1 Effets de la fibre de PET sur les propriétés thermiques du PP

Manchado et al. [2] ont proposé que les fibres de PET et de polyamide (PA) provoquaient le phénomène de transcristallisation, en favorisant la formation de sphérolites dans la direction normale à la surface des fibres non traitées. Dans le cas des fibres traitées superficiellement par les groupes azides, le processus de transcristallisation ne se produit pas,

mais, les fibres de PET modifiées par les groupes azides sont à l'origine d'une augmentation notable de la vitesse globale de cristallisation du PP.

Par suite à ce résultat, *Manchado et al.* [3] ont incorporé des fibres courtes de PET et de PA dans une matrice polypropylène isotactique (iPP) afin de mettre en évidence leurs effets respectives sur les propriétés dynamiques, mécaniques et thermiques. Les fibres de PET et de PA utilisées ont une longueur moyenne de 6mm et ont été traitées par l'acide parasulphonyl-carbonyl diazide de l'acide benzoïque afin d'augmenter l'affinité des fibres pour la matrice. Les composites, à 20 % en masse de fibres PET et PA, ont été réalisés sur un mélangeur à deux cylindres à 190°C pendant 20 minutes et à une vitesse de 60tr/min. L'analyse dynamique mécanique (DMA) a été réalisée sur des échantillons de 6mm d'épaisseur, en variant la température sur un domaine de -40 à 60°C balayé à une vitesse de 2°C/min. L'essai a été réalisé à des fréquences de 5, 10, 25 et 50 Hz, et en imposant une déformation de 0,15%. Les fibres de PA et de PET ont été responsables de l'augmentation du module de conservation E' et de la diminution du facteur de perte $\tan \delta$, comme l'illustre la **figure IV-1**. La température de transition vitreuse (T_g) de iPP a diminué par suite à l'incorporation de la fibre de PET, mais elle n'a pas varié avec la fibre de PA.

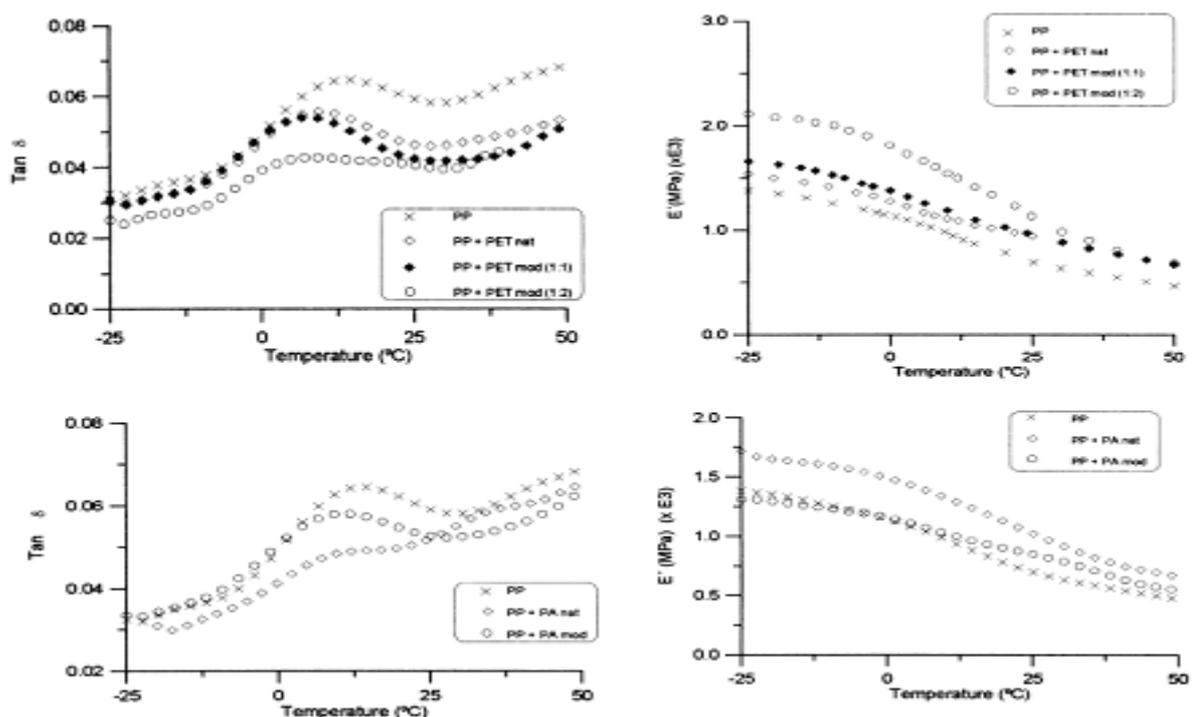


Figure IV-1 Variations de $\tan \delta$ et du module E' du PP et des composites PP/fibre de PA et PP/fibre de PET en fonction de la température [3].

L'étude de la cristallinité des composites a montré que les deux fibres agissent comme agents de nucléation pour la cristallisation du iPP, surtout si elles sont traitées en surface. En effet, une augmentation notable de la température de cristallisation du PP est observée, alors que le taux de cristallinité de la matrice varie peu en présence de fibres de PA, mais diminue légèrement avec l'ajout de la fibre de PET.

II-2 Promotion des propriétés des composites PP/fibre PET

D'autre part, *Saujanya et al.* [4] se sont intéressés à l'étude des propriétés du PP avec et sans modification par l'anhydride maléique. Les fibres de PET, présentant un diamètre moyen de 15 μ m, une résistance de l'ordre de 120 g/denier et une longueur de 4-5mm, ont été incorporées avec des taux variant de 2 à 16,6% en masse.

L'analyse structurale par DRX a montré que le PP cristallise selon le réseau monoclinique α quelque soit le taux de fibres de PET, contrairement aux intensités des pics qui dépendent étroitement de la proportion du renfort dans le composite. En effet, dans le cas du PP seul, l'intensité du pic correspondant au plan réticulaire 110, qui apparaît à 14,2° est la plus élevée. Or, quand la concentration de fibres PET augmente, le pic à 16,7 ° caractéristique du plan 040 devient le plus intense, et montre un maximum à 7% de fibre. De même, le pic à 2 θ de 21,7°, correspondant au plan réticulaire 041, est également affecté par la présence de la fibre.

Les micrographies obtenues par microscopie à lumière polarisée ont montré une croissance importante des sphérolites du PP autour de la surface des fibres, bien avant que les cristaux réels du PP n'apparaissent loin de l'interface, comme le montre la **figure IV-2**. Aussi, l'étude de la cinétique de cristallisation du PP a confirmé que la vitesse de formation des cristaux du PP à la surface de la fibre est plus élevée que celle de cristallisation en masse. Par ailleurs, le taux de croissance des cristaux augmente avec le taux de fibre jusqu'à une concentration de 7-10%, à partir de laquelle il atteint une valeur limite.

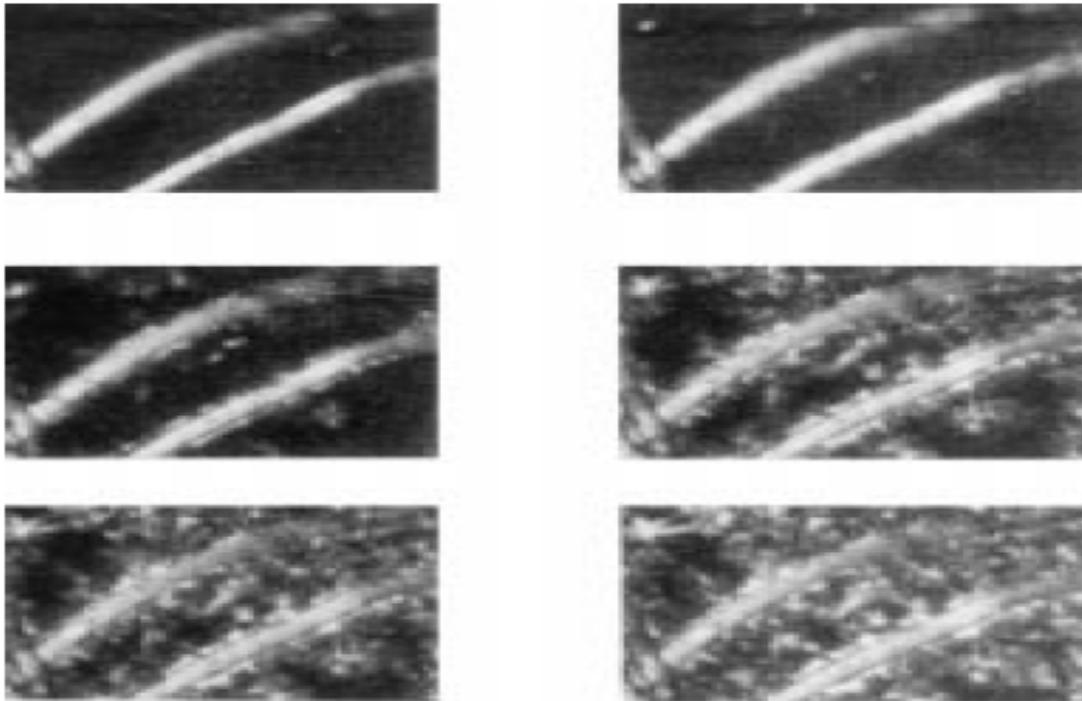


Figure IV-2 Micrographies optiques du PP contenant 10% de fibres PET à différentes étapes de sa cristallisation à 105°C [4].

Ces résultats suggèrent que la fibre de PET initie une nucléation hétérogène en favorisant en premier, une cristallisation intermédiaire à l'interface fibre PET/PP, suivie d'une cristallisation plus importante en masse. Le taux de cristallinité, évalué à partir de l'essai de diffraction des RX, a montré une nette augmentation d'une valeur de 62% pour le PP seul à une valeur de 75% pour les composites. Ceci semble insinuer qu'il y a une cristallisation préférentielle du PP à la surface des fibres, permettant une croissance importante des cristaux à l'interface du renfort, et l'existence d'une interaction considérable entre les chaînes de PP et les fibres de PET.

L'étude par DRX des composites à matrice PP modifiée par l'anhydride maléique PP-g-MA à 5, 10 et 15 % et chargée de fibres de PET avec des concentrations de 4, 7 et 11%, a révélé un système monoclinique, dans lequel le pic de diffraction à 2θ de $16,7^\circ$, correspondant au plan 040, est resté inchangé alors qu'il était le plus intense dans le cas du système non compatibilisé. Les composites à matrice PP-g-MA/fibre de PET ont montré d'excellentes propriétés en traction et à l'impact à cause de la bonne adhésion résultant de la réaction des groupes hydroxyles du PET et anhydride [4].

En s'appuyant sur les résultats précédents, *Manchado et al.* [5] ont tenté de promouvoir les propriétés du composite iPP/fibre de PET en ajoutant un élastomère le copolymère

éthylène octène (EOC). Les résultats des essais mécaniques ont montré que la fibre PET agit comme un agent renforçant efficace en donnant lieu à une amélioration notable des comportements en traction et en flexion, surtout pour les composites renfermant des taux élevés en EOC. Les résultats de DMA supportent parfaitement le fait que les fibres de PET renforcent le composite et ce par suite à la mise en évidence d'une nette augmentation du module de conservation en présence de la fibre. Cette augmentation est d'autant plus importante que le taux de fibre est élevé. D'autre part, l'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) des surfaces de fracture des composites PP/EOC (75/25) et (25/75) renforcés par 10 % de fibres PET n'a pas révélé les vides que le processus d'arrachement de fibres aurait créés. Au contraire, les microphotographies ont montré des fibres rompues ce qui est synonyme d'une excellente adhésion, qui a été à l'origine des bonnes propriétés mécaniques (**figure IV-3**).

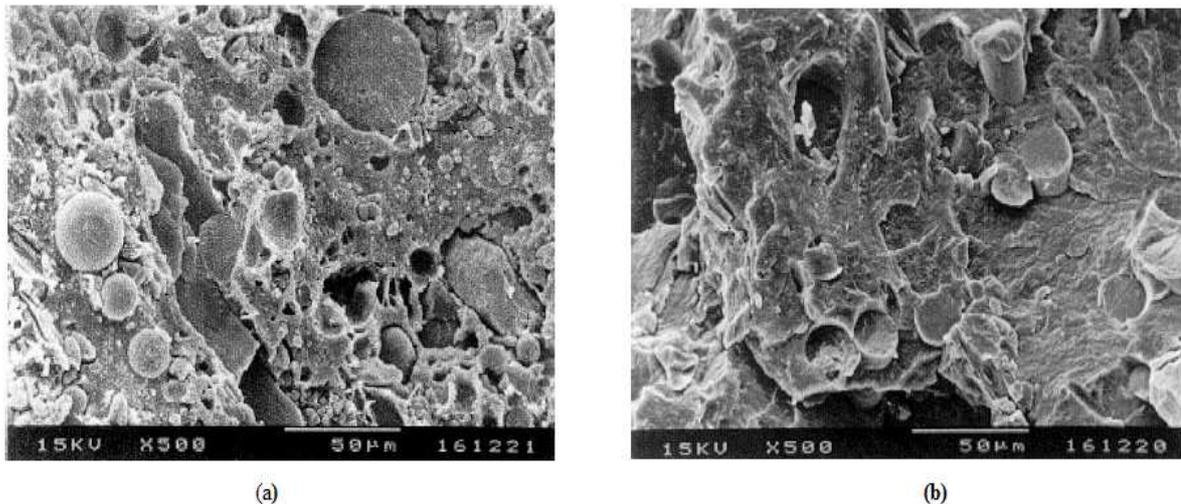


Figure IV-3 Microphotographies des surfaces de fracture des composites PP/copolymère éthylène octène (a) (75/25) et (b) (25/75) contenant 10% de fibre PET [5].

III Composites résines thermodurcissables/fibres PET

Shanju et al. [6] ont étudié l'effet de l'incorporation de fibres PET courtes et de nanocristaux (whiskers) de wollastonite sur les propriétés de la résine poly(méthylvinyl siloxane). Les composites binaires polysiloxane/fibre PET et polysiloxane/wollastonite ont aussi été élaborés pour mettre en évidence les effets séparés de chacun des renforts sur la matrice thermodurcissable. Le taux de vinyle dans la résine est compris entre 0,13-0,22% alors que le catalyseur utilisé pour le durcissement est le peroxyde de dibenzoyle (BPO), qui a été incorporé avec une concentration de 1%.

L'étude des propriétés mécaniques du composite polysiloxane/wollastonite a montré que la contrainte à la rupture augmente avec le taux de wollastonite jusqu'à un taux de 37%, puis diminue à cause du problème de manque de mouillabilité des nanocristaux par la résine. Le comportement du système ternaire est totalement différent. En effet, dans le cas du composite à 5% de fibre PET, l'ajout d'un faible taux de wollastonite diminue la résistance en traction, qui présente une valeur inférieure à celle obtenue dans le cas du système à fibre seulement. Après cela, la résistance en traction augmente avec le taux de nanocristaux et dépasse les performances des composites polysiloxane/fibre PET, et ce aussi pour le taux de fibre de 12%.

Teh et al. [7] ont accentué leurs travaux sur le comportement de rupture des composites à base de résine époxyde renforcée par la fibre PET. Les fibres thermoplastiques de PET ont été employées pour renforcer une résine époxyde intrinsèquement fragile, ayant une température de transition vitreuse élevée. Les morphologies et les propriétés des composites avant et après le traitement chimique de la surface des fibres ont été étudiés. L'adhésion fibre/matrice a été nettement améliorée après la modification de la charge par du NaOH (mercerisation) et ce en fonction du temps de traitement. Comparée à la résine époxyde pure, la résistance à la rupture des composites a presque doublé, quand le taux de charge de la fibre PET traitée est seulement de 1 % en poids. Le comportement de rupture et les mécanismes de durcissement ont été analysés par des observations microscopiques effectuées sur les surfaces de fracture.

IV Composites caoutchouc naturel/ fibre PET

Kondo et al. [8] 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 IV-4**.

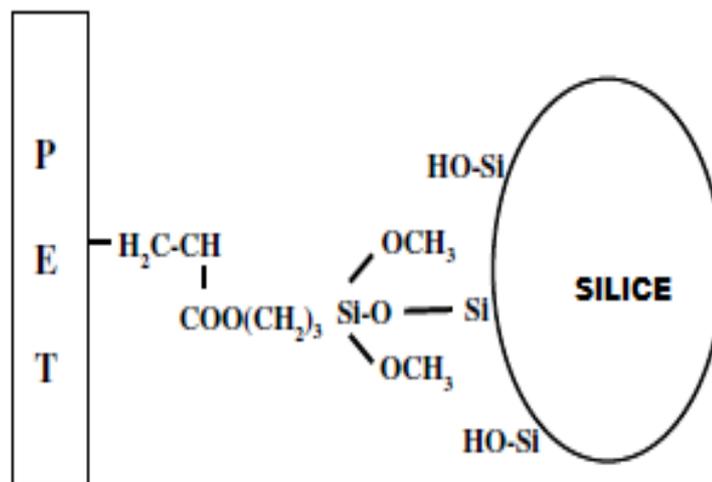


Figure IV-5 Réaction entre la chaîne d'APTMS greffée sur la fibre PET et la silice en présence de l'agent de couplage TESPT [8].

V Nanocomposites hybrides à fibres PET

V-1 Nanocomposites hybrides à matrice PEHD

Le thème abordé par *Souakir*. [9] a eu pour objectif d'étudier l'effet de l'incorporation d'une fibre synthétique provenant de la régénération des bouteilles post-consommation en PET et d'une montmorillonite organophile, sur les propriétés structurales, mécaniques, rhéologiques et thermiques d'une matrice thermoplastique, le polyéthylène à haute densité. Un traitement par mercerisage a été imposé à la fibre PET dans le but de promouvoir son affinité pour la matrice polymérique, via la diminution de son caractère hydrophile et l'induction d'une texture fibrilleuse à sa surface. La caractérisation des composites PEHD/fibre PET et des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/montmorillonite organophile a été effectuée en fonction de la composition (taux de fibre et de montmorillonite) et du traitement de surface de la fibre PET.

Les résultats de l'analyse infrarouge à transformé de Fourier a permis de confirmer la restriction des affinités entre les constituants des composites à des interactions d'ordre physiques uniquement. Par ailleurs, les résultats de l'analyse par la diffraction des rayons X des composites hybrides a fait apparaître que l'incorporation de la fibre PET et de la montmorillonite organophile n'affectent pas les distances inter-réticulaires et les tailles des

cristaux de la matrice PEHD quelque soit les taux de charges incorporés et malgré le traitement de surface de la fibre.

La caractérisation rhéologique par l'étude des variations du couple de malaxage et la mesure de l'indice de fluidité a permis de déduire que:

- le couple de malaxage est principalement conditionné par le taux de fibre ajouté à la formulation, étant donné les effets neutres produits par la montmorillonite et par le traitement de surface,
- l'indice de fluidité des composites diminue en fonction des taux de fibres et de montmorillonite.

D'autre part, la caractérisation mécanique des composites PEHD/fibre PET et des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/montmorillonite a permis de dégager les constatations suivantes:

- Une légère augmentation de la contrainte à la rupture pour les taux de charge de 10 et 20% de fibres non traitées et traitées par le NaOH, puis sa diminution pour le taux de 30 % à cause de la mauvaise dispersion de la fibre PET dans la matrice. Toutefois, une diminution de la contrainte à la rupture est notée par suite à l'incorporation de la montmorillonite au composites PEHD/fibre PET, malgré son augmentation dans le cas du nanocomposite PEHD/montmorillonite,
- La diminution de la déformation à la rupture des composites et des nanocomposites en fonction des taux de fibres et de montmorillonite,
- Une augmentation du module d'élasticité des composites et des nanocomposites avec l'ajout de la fibre et de la montmorillonite,
- La décroissance de la résilience avec l'augmentation des taux de fibres et de montmorillonite. Ce résultat a été interprété par la formation d'agrégats d'argile et des amas de fibre au sein de la matrice, et aux faibles interactions entre les composants du matériau,

Aussi, l'analyse thermogravimétrique a permis de conclure que, l'ajout de la fibre PET et de la montmorillonite diminue légèrement la stabilité thermique des composites hybrides. Comme pour les essais précédents, le traitement de surface de la fibre n'a eu pas une influence notable sur la stabilité des composites et des nanocomposites hybrides.

L'analyse calorimétrique différentielle a révélé une diminution du taux cristallinité avec l'augmentation des taux des charges.

V-2 Nanocomposites hybrides à matrice PP

Fouyou Ke et al. [10] ont étudié les propriétés du système ternaire à base de PP renforcé par des fibres de PET et des nanoparticules de carbonate de calcium (CaCO_3), ayant un diamètre moyen de 60 nm et dont la surface est traitée par de l'acide stéarique. Aussi, le système a été compatibilisé par le copolymère éthylène-butyl méthacrylate-glycidyl méthacrylate. Les mélanges ont été préparés sur un mélangeur interne à une température de 190°C pendant 30 min. Les échantillons destinés aux essais mécaniques ont été injectés à 210°C, dans un moule chauffé à 60°C. Le taux de CaCO_3 est de 8%, celui de la fibre de PET de 10%, alors que le taux de l'agent compatibilisant est de 7%.

Le PP est un polymère ayant une cristallinité élevée et pour lequel le type de sphérolites α est le plus prépondérant. C'est aussi un polymère ayant un module relativement faible et une résistance à l'impact médiocre à cause de la formation de fissures à l'interface des défauts se trouvant dans la phase cristalline, et qui se propagent aisément sous l'effet de l'impact.

Dans le but de contribuer à la promotion des propriétés de ce polymère, *Fouyou Ke et al.* [10] ont élaboré des composites binaires (PP/ CaCO_3) et (PP/fibre PET), et ternaire (PP/ CaCO_3 /fibre PET). Les résultats des essais mécaniques ont révélé que les propriétés optimales sont obtenues quand le taux de fibres est de 10-15%. En maintenant le taux de fibres à 10%, il a été noté que les propriétés sont meilleures lorsque la longueur moyenne des fibres est de 5mm. Aussi, il a été trouvé que le taux optimal d'agent compatibilisant est de 10%. En ce qui concerne le système binaire PP/ CaCO_3 , la nanocharge a contribué à l'augmentation de la résistance au choc, du module de Young et de la contrainte à la rupture en traction.

Après le traitement par l'acide stéarique, de meilleures propriétés ont été obtenues. Afin d'améliorer encore plus les performances du PP, la fibre PET a été incorporée au système binaire. Effectivement, relativement au PP seul et au nanocomposite PP/ CaCO_3 , les propriétés mécaniques ont été améliorées après l'ajout de la fibre. Ceci laisse supposer que la nanocharge CaCO_3 et la fibre PET présentent ensemble un effet synergétique. Afin de mettre en évidence l'origine de ce comportement très intéressant, les observations microscopiques et une étude structurale par DRX ont été d'un grand apport.

En effet, les microphotographies ont révélé que de même que le PP, les composites PP/fibre PET se rompent d'une manière fragile, et montrent des surfaces de fracture très lisses. Or, dans le cas du nanocomposite PP/CaCO₃ et du système ternaire PP/ CaCO₃/fibre PET, une certaine compatibilité est observée, par suite à l'absence de vides entre la fibre et la matrice, comme le montre la **figure IV-6**. Ainsi, l'ajout de nanoparticules de CaCO₃ traitées par l'acide stéarique au PP permet d'assurer une meilleure dispersion de la fibre de PET à cause de la formation de liaisons hydrogène entre les groupements du PET et ceux de l'acide stéarique couvrant la nanocharge.

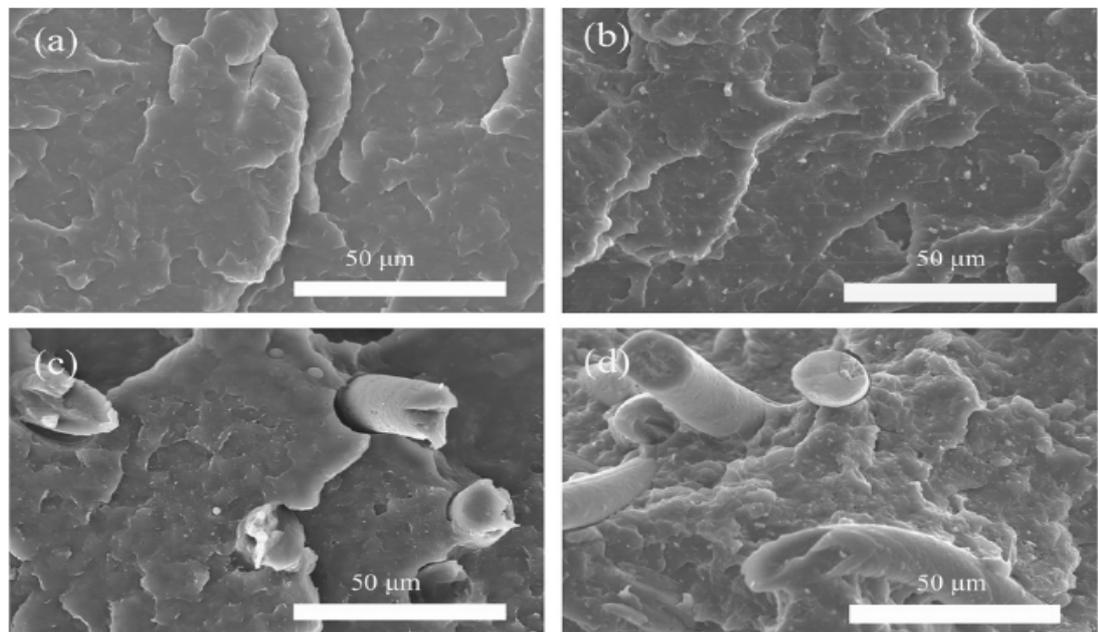


Figure IV-6 Microphotographies du (a) PP et de ses composites: (b) PP/CaCO₃, (c) PP/fibre PET, (d) PP/ CaCO₃/fibre PET [10].

Par ailleurs, l'analyse des composites par la diffraction des RX a permis de mettre en évidence une nouvelle phase cristalline β ne préexistant pas dans le système binaire PP/CaCO₃, et qui a été induite par suite à l'effet synergétique entre le CaCO₃ et la fibre de PET. En effet, les diffractogrammes du PP et des composites PP/CaCO₃ et PP/fibre PET ne présentent que quatre pics de diffraction, aux valeurs de 2θ égales à 13,9°, 16,7°, 18,4° et 21,7° et correspondants aux plans réticulaires 110, 040, 130 et 041. Mais, le système ternaire PP/ CaCO₃/fibre PET révèle, en plus de ces pics, un pic supplémentaire à 2θ aux environs de 16°, relatif au plan de diffraction 300, comme le montre la **figure IV-7**.

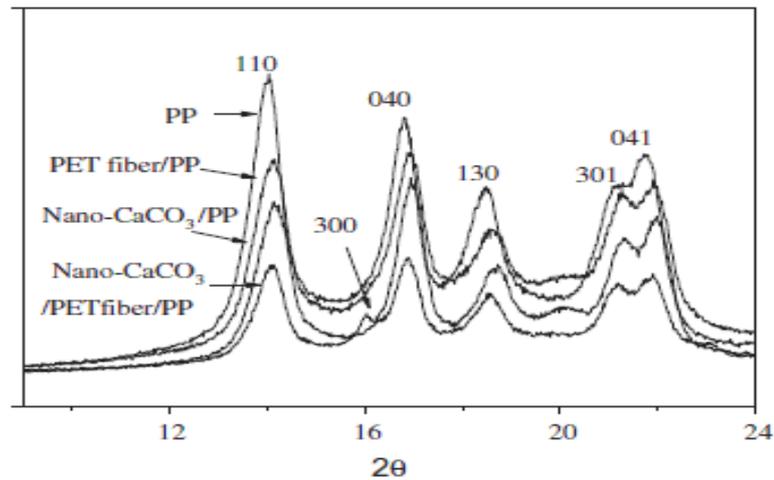


Figure IV-7 Diffractogrammes du PP et ses composites [10].

Les thermogrammes de DSC du PP et de ces composites, enregistrés à différentes vitesses de refroidissement, montrent qu'en refroidissant les échantillons plus rapidement, les pics de cristallisation deviennent plus larges et apparaissent à des températures plus faibles. En effet, pour des taux de refroidissement élevés, les chaînes du polymère cristallisent rapidement, sans qu'elles aient le temps de s'arranger convenablement. Or, quand le taux de refroidissement est faible, les chaînes s'organisent et cristallisent parfaitement à des températures plus élevées. Ainsi, l'ajout des fibres de PET au nanocomposite CaCO₃/PP diminue la cristallinité, car elles empêchent les chaînes de PP de s'arranger convenablement, contrairement aux nanoparticules de CaCO₃ dont la présence au sein de la matrice PP augmente la cristallinité.

Références bibliographiques

- [1] **N. Kadri**. "Etude des propriétés des composites PEHD/fibres R-PET et PEHD/SEBS-g-MA/fibres R-PET: Effets du taux et du traitement de surface de la fibre". Mémoire Magister, Option Génie des polymères. Université Ferhat Abbas Setif-1-, 2014,91 p.
- [2] **M. A. L. Manchado**, M. Arroyo. "Crystallization kinetics of polypropylene Part 4: Effect of unmodified and azide-modified PET and PA short fibres ". Polymer, Vol. 40, 1999, pp. 487-495.
- [3] **M. A. L. Manchado**, M. Arroyo. "Thermal and dynamic mechanical properties of polypropylene and short organic fiber composites". Polymer, Vol. 41, 2000, pp. 7761-7767.
- [4] **C. Saujanya**, S. Radhakrishnan. "Structure development and properties of PET fiber filled PP composites". Polymer, Vol. 42, 2001, pp. 4537-4548.
- [5] **M. A. L. Manchado**, M. Arroyo. "Effect of the incorporation of PET fibers on the properties of the thermoplastic elastomer based on PP/ elastomer blends". Polymer, Vol. 42, 2001, pp. 6557-6563.
- [6] **S. Fu**, P. Wu, Z. Han. "Tensile strength and rupture energy of hybrid poly (methylvinylsiloxane) composites reinforced with short PET fibers and wollastonite whiskers". Composites Science and Technology, Vol. 62, 2002, pp. 3-8.
- [7] **F. Teh**, T. Liu, L. Wang, C. He. "Fracture behaviour of poly(ethylene terephthalate) fiber toughened epoxy composites". Composites: Part A, Vol. 36, 2005, pp. 1167-1173.
- [8] **Y. Kondo**, K. Miyazaki, K. Takayanagi, K. Sakurai. "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, 2008, pp. 1567-1576.
- [9] **M. Souakir**. "Caractérisations des composites hybrides PEHD/fibre PET/montmorillonite organophile: Étude des effets de la composition et du traitement de surface". Mémoire Magister. Option Génie des polymères. Université Ferhat Abbas Setif-1-. 2014. 105 p.
- [10] **F. Ke** , X. Jiang, H. Xu, J. Ji, Y. Su. "Ternary nano- CaCO₃/poly(ethylene terephthalate) fiber/polypropylene composites: Increased impact strength and reinforcing mechanism". Composites Science and Technology, Vol. 72, 2012, pp. 574-579.

Protocole expérimental

Chapitre V: Matériaux utilisés et techniques expérimentales

Le but de cette étude est l'élaboration et caractérisation d'un nouveau matériau composite à base de polyéthylène basse densité PEBD renforcé par la fibre de PET à des taux variables 5, 10, 15% en masse, présentant à un longueur moyenne 5 mm et par la montmorillonite organophile . L'adhésion entre la surface hydrophile de la charge et le polymère hydrophobe utilisé comme matrice est faible, et donc, la capacité de renforcement est réduite. Pour l'utiliser comme renfort dans le PEBD, la fibre a été soumise à deux traitements de surface, notamment l'alcalinisation par l'hydroxyde de sodium et le traitement par un agent de couplage par le vinyltriméthoxysilane (VTMS). Dans le but de renforcer l'interface polymère/fibre, le polyéthylène basse densité greffé par l'anhydride maléique (PE-g-MA) a aussi été incorporé.

On a décrit, également dans ce chapitre, les techniques d'élaboration des composites et les principales techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des propriétés des matériaux préparés.

I-1 Matériaux utilisés

I-1-1 Polyéthylène basse densité

Le polyéthylène utilisé au cours de cette étude est un produit commercialisé sous la marque PE 'B-21', sous forme de granulés translucides. Son indice de fluidité est de 1,51 g/10min à 190°C et sa densité est de 0,92.

I-1-2 La fibre polyéthylène téréphtalate

La fibre de poly (éthylène téréphtalate) (PET) utilisée dans ce travail, nous a été fournie par l'entreprise RET-PLAST, située dans la région de Mezloug-Sétif- et qui est spécialisée dans le recyclage de bouteilles post-consommation en PET, sous forme de fibre. La production de la fibre de PET à partir des articles post-consommation en PET se fait comme suit. Après la collecte, le tri et le broyage des articles usés, les paillettes subissent un lavage, suivi d'un séchage très rigoureux puis de la cristallisation pendant 6 à 8 heures. Au bout de cette période, le PET séché est transféré dans des chariots à une extrudeuse mono-vis qui transfère la matière fondue à un système de filtres, ensuite sur une plaque filière en inox comportant plusieurs milliers d'orifices donnant lieu à des fils refroidis par une trempe

thermique, assuré par une puissante soufflerie [1]. Les caractéristiques générales de cette fibre sont regroupées dans le **tableau V-1**.

Tableau V- 1 Propriétés physiques et mécaniques de la fibre PET issue du recyclage des bouteilles post-consommation.

Propriétés	Valeurs
Densité (g/cm ³) à 20°C	1,38
Longueur de coupe (mm)	70
Numéro Métrique (Nm)	557
Titre (DTex)	18,00
Grosueur (Denier)	16,16
Indice Pressley (Livre/mg)	6,90
Pressley (Livre/ Pouce ²)	73,00
Longueur de rupture (gf/Tex)	37,40
Ténacité Relative (gf/ Denier)	4

I-1-3 La montmorillonite organophile

L'argile utilisée est une montmorillonite organo-modifiée (MMTO) fournie par la firme Nanocor sous le nom commercial *Nanomer 1.34TCN*. C'est une montmorillonite organophile car elle est modifiée par un taux de 25-30% en poids d'alkylammonium du type *méthyl dihydroxyéthyl tallow ammonium*, dont la structure chimique est donnée par la **figure V-1**. C'est une poudre blanche dont les agrégats ont une taille moyenne inférieure à 20 µm.

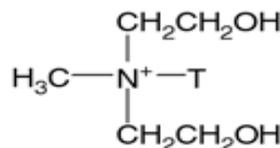


Figure V-1 Structure chimique de l'agent surfactant méthyl dihydroxyéthyl tallow ammonium[2].

I-1-4 Préparation du PE-g-MA

L'agent compatibilisant PE-g-MA a été préparé dans un mélangeur interne du type Brabender ayant une chambre de malaxage de volume égal à 60 cm³. Ainsi, le PEBD a été mélangé avec des concentrations de 1 et 0,1 % d'anhydride maléique et de DCP, respectivement, à une température de 180°C et à une vitesse de 30 trs/min pendant une quinzaine de minutes. Après cela, le PE-g-MA a été broyé en utilisant un broyeur du type Brabender [3].

I-1-5 Hydroxyde de sodium

La soude caustique est un produit fourni par Biochem-Chemopharma

Formule chimique: NaOH

Masse molaire: 40 g/mol

Carbonate (Na₂CO₃): 2,0 % max

Chlore (Cl) : 0,01% max

Phosphate (PO₄) : 0,001% max

Point de fusion : 318°C.

I-1-6 Vinyltriméthoxysilane

C'est un agent de couplage du type Silane dont les principales caractéristiques sont données dans le **tableau V-2**.

Tableau V-2 caractéristiques du vinyltriméthoxysilane (VTMS) [4].

Caractéristique	Valeur
Formule chimique	CH ₂ =CH-Si(OCH ₃) ₃
Densité à 20°C	0,97
Aspect	Liquide transparent
Pureté	98%

I-1-7 Acide acétique

L'acide acétique est un produit fourni par Biochem-Chemopharma

Formule chimique: C₂H₄O₂

Masse molaire = 60,04 g/mol

Densité (à 20°C) : 1,04 à 1,05

Point de cristallisation: 16,3°C

I-2 Méthodologie expérimentale

Notre technique expérimentale est subdivisée en deux parties:

- 1) **Partie A:** Préparation et traitement de surface de la fibre
- 2) **Partie B:** Préparation des composites et des nanocomposites et leurs caractérisations.

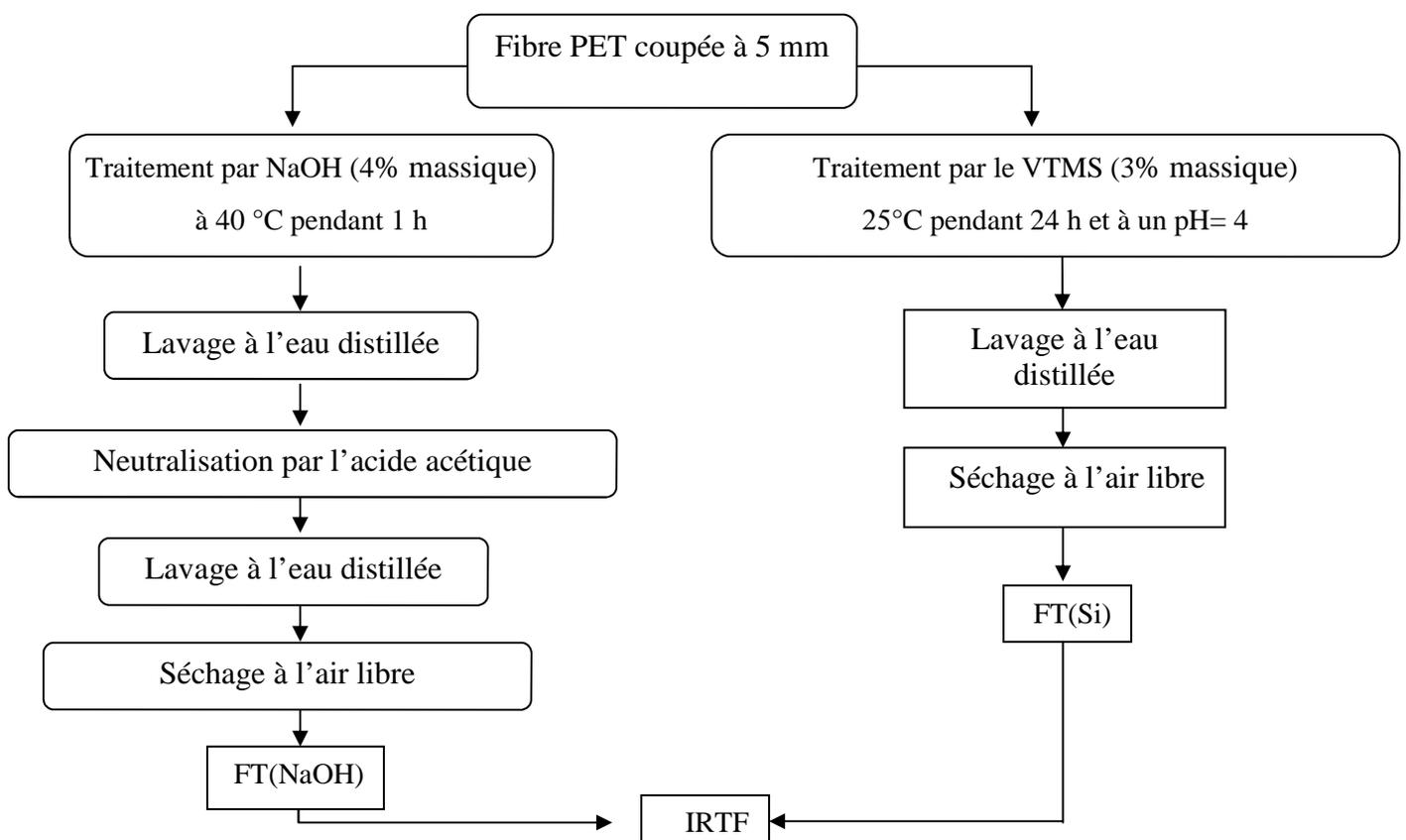


Figure V-2-(A) Traitements de surface de la fibre PET par alcalinisation et par silanisation.

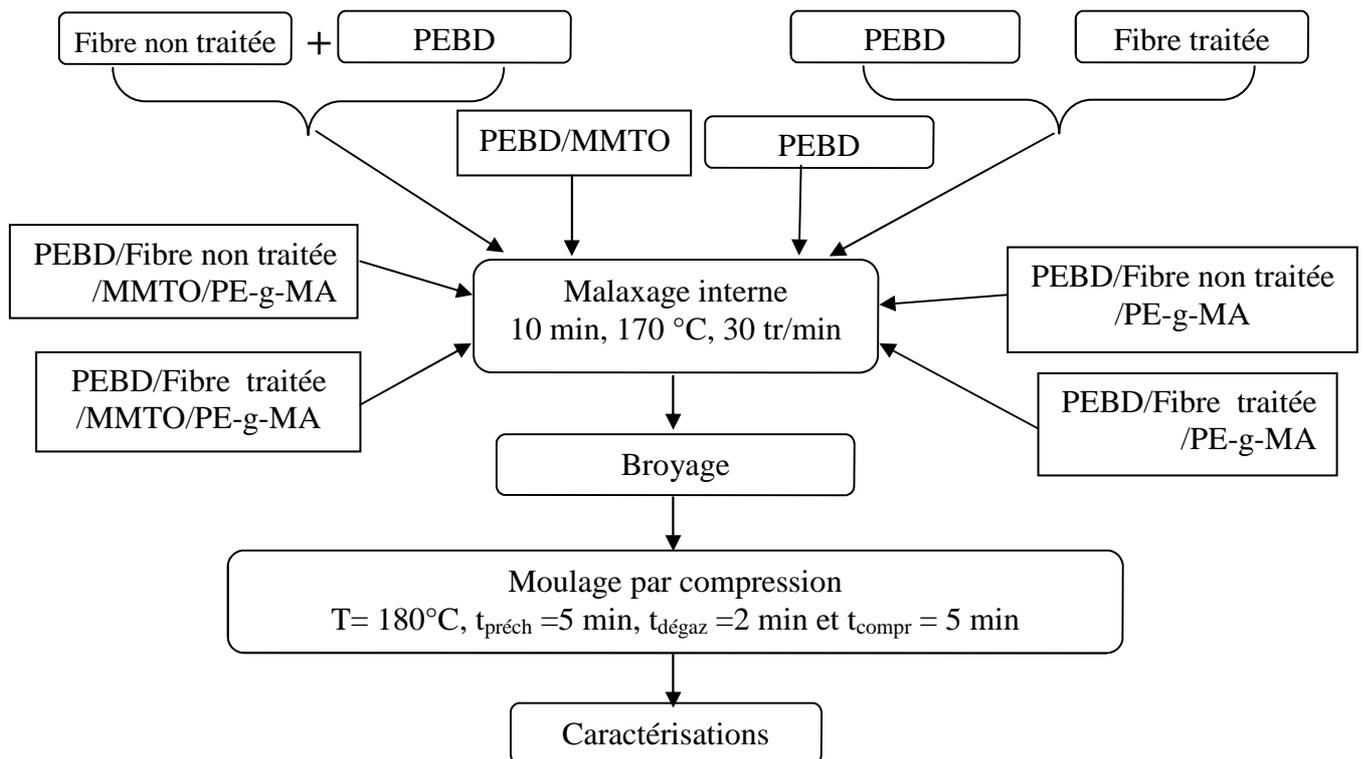


Figure V-3-(B) Elaboration des composites PEBD/fibre PET et des nanocomposites PEBD/fibre PET/MMTO.

I-3 Traitements de surface des fibres PET

I-3-1 Traitement par mercerisation

Le traitement d'alcalinisation a été réalisé en plongeant les fibres PET, découpées aux longueurs désirées (5 mm), dans un erlen contenant un litre d'une solution à 4% massique et dont la température est régulée à 40°C. La suspension de fibre est maintenue sous agitation pendant une heure. Au bout de cette période, elle est filtrée et la fibre est placée sous agitation dans de l'eau distillée pour l'opération de rinçage. Après une vingtaine de minutes, la suspension contenant l'excès de NaOH est neutralisée par quelques gouttes d'acide acétique, puis filtrée et la fibre est rincée une autre fois avant d'être mise à sécher à l'air libre pendant 24 heures [5].

I-3-2 Traitement par les silanes

Le traitement de surface de la fibre PET par l'agent de couplage silane a été réalisé comme suit. Une solution à 3% massique par rapport à la masse de la fibre de vinyltriméthoxysilane est mise sous agitation pendant 15 minutes. Le pH de la solution est ajusté à une valeur de 4 par ajout progressif de l'acide acétique. Après cela, la fibre PET est incorporée à la solution et maintenue sous agitation pendant 24 heures à la température ambiante. Après filtration, la fibre ainsi traitée est rincée à l'eau distillé, puis mise à sécher à l'air libre pendant 24 heures [6].

I-4 Mise en œuvre des composites et nanocomposites

La réalisation des formulations à matrice PEBD chargée de fibres PET non traitées notées (PEBD/FNT), de fibres PET traitées par le NaOH notées (PEBD/FT(NaOH)), de fibres PET traitées par le silane notées (PEBD/FT(Si)), de PEBD chargée de montmorillonite organophile (MMTO) notées (PEBD/MMTO), de PEBD chargé de ces deux renforts notées (PEBD/FT/MMTO), de fibres PET traitées par le silane, chargée de montmorillonite organophile et renforcé par l'agent compatibilisant PE-g-MA notées (PEBD/FT(Si)/MMTO/PE-g-MA) et de fibres PET traitées et d'agent compatibilisant PE-g-MA notées (PEBD/FT(Si)/PE-g-MA) a été faite comme suit: Selon la composition de la formulation à préparer, des lots de fibre PET ont été soigneusement étuvés à 40°C pendant 24 heures, puis ajoutés au PEBD après sa fusion dans un plastographe du type **Brabender**. Le malaxage a été effectué à une vitesse de rotation de 30 tr/min à une température de 180 °C, pendant un temps de malaxage de 10 minutes.

Pour les composites à fibres non traitées et traitées, les taux ont été de 5, 10 et 15 % . Des nanocomposites PEBD/FT/MMTO ont été préparés en maintenant en premier, le taux de fibres traitées à 10% et en variant celui de MMTO de 3 à 5 puis à 7%, puis en second lieu, le taux de MMTO a été maintenu à 5% et celui des fibres traitées a été varié de 5, 10 et 15%. Des formulations compatibilisées par 10% de PE-g-MA, notamment, les composites (PEBD/FT(Si)/PE-g-MA) (80/10/10%) et les nanocomposites (PEBD/FNT/MMTO/PE-g-MA) et (PEBD/FT(Si)/MMTO/PE-g-MA) (75/10 /5/10%) ont aussi été réalisées. Les formulations ainsi préparées ont subi un broyage au moyen d'un broyeur de type **Breher-Brabender**.

Tableau V-3 Tableau récapitulatif des formulations étudiées.

Formulation	Taux (%)
(PEBD/FNT)	95/5
	90/10
	85/15
(PEBD/FT(NaOH), (PEBD/FT(Si),	95/5
	90/10
	85/15
(PEBD/MMTO)	97/3
	95/5
	93/7
(PEBD/FT(NaOH)/MMTO), (PEBD/FT(Si)/MMTO)	87/10/3
	85/10/5
	83/10/7
(PEBD/ FT(Si)/PE-g-MA)	80/10/10
(PEBD/FT(Si)/MMTO/PE-g-MA)	75/10 /5/10
(PEBD/FNT/MMTO/PE-g-MA)	75/10 /5/10

I-4-2 Préparation des éprouvettes

Des éprouvettes pour les essais mécaniques (traction et choc), ainsi que des films pour les analyses structurales de diffraction des rayons X (DRX) (environ 1mm d'épaisseur) et de spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), ont été préparés par moulage par compression à l'aide d'une presse hydraulique de marque **Carver**. Ces différents échantillons ont été réalisés à une température de 180°C, sous une pression maximale de 150 kg/cm², pendant un temps de 12 minutes, dont 5 minutes pour le préchauffage, 2 minutes pour le dégazage et enfin 5 minutes pour la compression.

I-5 Techniques expérimentales

Les différentes techniques expérimentales auxquelles ont été soumis les composites élaborés sont les analyses par la DRX et par spectrophotométrie IRTF, les essais de traction et de choc, les mesures de l'indice de fluidité, et de densité et enfin les analyses calorimétrique différentielle à balayage (DSC).

I-5-1 Analyses structurales des composites

a) Analyse IRTF

L'analyse IRTF des formulations préparées a été réalisée au moyen d'un spectrophotomètre infrarouge à double faisceaux et à transformé de Fourier du type **Perkin Elmer 1000**. L'enregistrement a été effectué dans la région spectrale située entre 4000 à 400 cm^{-1} . Les spectres IRTF de la fibre PET avant et après traitement et de la MMT ont aussi été enregistrés, sous forme de pastilles à base de KBr.

b) Diffraction des rayons X

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 θ dans les plans cristallins.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil **Bruker D8**, en utilisant la raie Cu-K α 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. Cette technique est utilisée, essentiellement, pour identifier les distances interlamellaires notée d , et ce grâce à la formule de Bragg donnée comme suit [7]:

$$K \lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{éq. V.1})$$

Où :

K: Ordre de la diffraction (nombre entier positif).

Comme on peut aussi déterminer la taille des cristaux L à partir de la loi de Bravais [7]:

$$L = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{éq. V.2})$$

β : représente la largeur à demi-hauteur du pic de diffraction à la valeur de θ considérée.

I-5-2 Essais mécaniques

a) Essai de traction

Le principe de l'essai consiste à allonger une éprouvette le long de son axe principal à une vitesse constante et à la température ambiante jusqu'à sa rupture ou jusqu'à ce que la contrainte (charge) ou la déformation (allongement) ait atteint une valeur prédéterminée. La

charge supportée par l'éprouvette et son allongement sont mesurés pendant l'essai [8]. Les essais de traction ont été effectués à une vitesse de 5 mm/min sur des éprouvettes rectangulaires ayant les dimensions (125x25x2) mm³ sur une machine du type **dynamomètre WDT -20KN**. Les propriétés en traction (module d'élasticité E , contrainte à la rupture σ_r , déformation à la rupture ε_r) sont évaluées à partir des courbes contrainte-allongement.

b) Résistance au Choc (Izod)

L'éprouvette, supportée comme une poutre en console verticale, est rompue par un seul choc de percuteur, la ligne de choc étant située à distance fixe du serrage de l'éprouvette, et en cas d'éprouvette entaillée, de l'axe de l'entaille. Le test a été réalisé à l'aide d'un appareil de marque Ceast, type **Resil Impactor** avec un marteau de 7,5 Kg [9]. La résilience des éprouvettes entaillées est exprimée par la relation:

$$a_k = \frac{A_k}{b_k \cdot h} \times 10^3 \text{ (KJ / m}^2\text{)} \quad (\text{éq.V.3})$$

a_k : Résilience de l'éprouvette avec entaille;

A_k : Energie cinétique pour rompre l'éprouvette avec entaille en joules;

b_k : Largeur restante de l'éprouvette en millimètres;

h : Épaisseur de l'éprouvette en millimètres.

I-5-3 Mesure de l'indice de fluidité

L'essai a été réalisé au moyen d'un appareil type **Melt-Indexer** modèle 5 qui consiste en un cylindre C d'axe vertical placé dans un four et se terminant à son extrémité par une filière standard de longueur 8 mm et de diamètre 2,09 mm. Les essais ont été effectués selon la norme ASTM D-1238, sous une charge de 2,16 Kg à une température de 190°C [10].

L'indice de fluidité (IF) est évalué par la relation:

$$IF = \frac{600 \cdot m}{t} \text{ (g / 10 min)} \quad (\text{éq.V.4})$$

m : Masse moyenne de l'extrudat en grammes;

t : Intervalle de temps entre deux coupes d'un extrudat.

I-5-4 Caractérisations thermiques

➤ Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

Les mesures ont été effectuées au niveau du laboratoire de l'unité « **Hallimi Plast** » d'El Eulma. Les échantillons ont été analysés au moyen d'un calorimètre différentiel à balayage de marque **SETARM LHDS 07** avec une masse de 15.5 mg sur une gamme de température allant de 30°C à 200°C, balayé à une vitesse de chauffage de 10°C/min. L'enthalpie de fusion ΔH_f a été évaluée à partir de l'aire du pic de fusion. Le taux de cristallinité χ_c est alors déterminé par la relation:

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 (1 - \omega)} \times 100 \quad (\text{éq.V.5})$$

ΔH_f : Enthalpie de fusion du polymère considéré,

ΔH_f^0 : Enthalpie de fusion d'un polyéthylène 100 % cristallin à la température d'équilibre thermodynamique.

ω : la somme des fractions de la fibre et de la MMTO dans les composites.

I-5-5 Mesure de densité

Les mesures de densité ont été effectuées sur un appareil balance du type **Ohaus** selon la norme ISO 1183, méthode A, conçue pour les matériaux possédant une densité supérieure à 1. Le protocole expérimental suivi pour la réalisation de l'essai consiste aux étapes suivantes:

- 1- Préparer le pycnomètre
- 2- Tarer la balance
- 3- Prendre un échantillon dont le poids varie de 1 à 5g
- 4- Mettre l'échantillon sur la corbeille, et enregistrer la masse W_a
- 5- Tarer la balance à nouveau puis immerger l'échantillon dans le liquide d'immersion
- 6- Enregistrer la masse volumique selon la formule suivante :

$$d = \frac{W_a \times \rho(fl)}{W_a - Wfl} + 0.0012 \frac{g}{cm^3} \quad (\text{éq.V.6})$$

Où :

d : masse volumique de l'échantillon exprimée en g/cm^3

$\rho(fl)$: masse volumique du liquide d'immersion exprimée en g/cm^3 (dans notre cas, c'est l'eau $\rho = 1\text{g/cm}^3$)

W_a : poids de l'échantillon dans l'air, exprimé en g

W_{fl} : valeur absolue de la poussée hydrostatique, exprimé en g

$0,0012\text{ g/cm}^3$ = masse volumique de l'air dans les conditions normales

Références bibliographiques

- [1] **F. Salhi**, M. Salhi. "Etude et optimisation de quelque paramètre, de calorisation des bouteilles en polyéthylène téréphtalate (PET) en fibres de polyester". Mémoire Master. Option Analyse. Université a-mira Béjaia. 2012. 68p.
- [2] Sigma-Aldrich. "Montmorillonite organophile" : Nanoclay 682640. Fiche Technique.
- [3] **G. Maluceli**, S. Ronchetti, N. Lak, A. Priolo, Nadka, N. T. Dintcheva, F. P. L. Mantia, "Intercalation effects in LDPEL/o-montmorillonites nanocomposites". European Polymer Journal, Vol. 43, 2007, pp. 328-335.
- [4] Caractéristique du vinyletriméthoxysilane, [en ligne]: disponible sur: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/235768?Lang=en®ion=DZ>, (consulté le 25/05/2015).
- [5] **X. D. Liu**, D. K. Sheng, X. M. Gao, T. B. Li, Y. M. Yang. "UV-assisted surface modification of PET fiber for adhesion improvement". Applied Surface Science, Vol. 264, 2013, pp. 61-69.
- [6] **N. M. Abdullah**, I. Ahmed, "effect of chemical treatment on Mechanical and water-Sorption Properties Coconut Fiber-Unsaturated Polyester from Recycled PET" International Scholarly Research Network (ISRN), Materials Science, 2012, 8p.
- [7] **G. Wu**, A. P. Tucker, 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, 1997, pp. 1091-1100.
- [8] ISO. "Détermination des Propriétés en Traction". EN ISO 527-3:1995 F, Bruxelles, 1995, pp. 3-4.
- [9] ISO. "Détermination de la Résistance au Choc Izod". EN ISO 180:2000 F, Bruxelles, 2000, pp. 3-4
- [10] ISO. "Détermination de l'Indice de Fluidité à Chaud des Thermoplastiques, en Masse (MFR) et en Volume (MVR)". EN ISO 1133:1999 F, Bruxelles, 1999, pp. 2-8.

Résultats et discussions

Chapitre VI: Résultats et discussions

I-1 Résultats de l'analyse infrarouge

I-1-1 Analyse infrarouge de la fibre PET avant et après traitements

Le spectre IRTF de la fibre PET non traitée (FNT) est représenté par la **figure VI-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 du PET 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.

D'autre part, nous remarquons que les spectres IRTF des fibres traitées par le NaOH (FT(NaOH)) et par l'agent de couplage silane (FT(Si)) sont identiques à celui de la fibre non traitée. Le traitement par le NaOH a été effectué dans le but de diminuer le caractère hydrophile de la fibre en jouant sur le taux des groupements hydroxyles responsables de la forte absorption d'eau par la fibre PET. Pour cela, on s'attendait à la diminution de la surface du massif caractéristique des groupements OH, ce qui n'est pas évident, vu que le traitement n'est pas total et donc des groupements hydroxyles sont encore présents [1].

Or, les silanes sont des promoteurs d'adhésion qui assurent la liaison entre les différentes phases présentes dans le matériau composite, en formant des " ponts moléculaires" par des liaisons fortes, stables et résistantes à l'eau et aux agents chimiques [2]. Le traitement par les silanes permet d'établir d'une part, des interactions avec la fibre PET par le déroulement d'une réaction chimique entre le groupe silanol formé par suite à l'hydrolyse des groupes méthoxy de l'agent de couplage et l'hydroxyle de la fibre PET, et d'autre part, des interactions d'ordre physique entre la matrice PEBD et le segment aliphatique du surfactant.

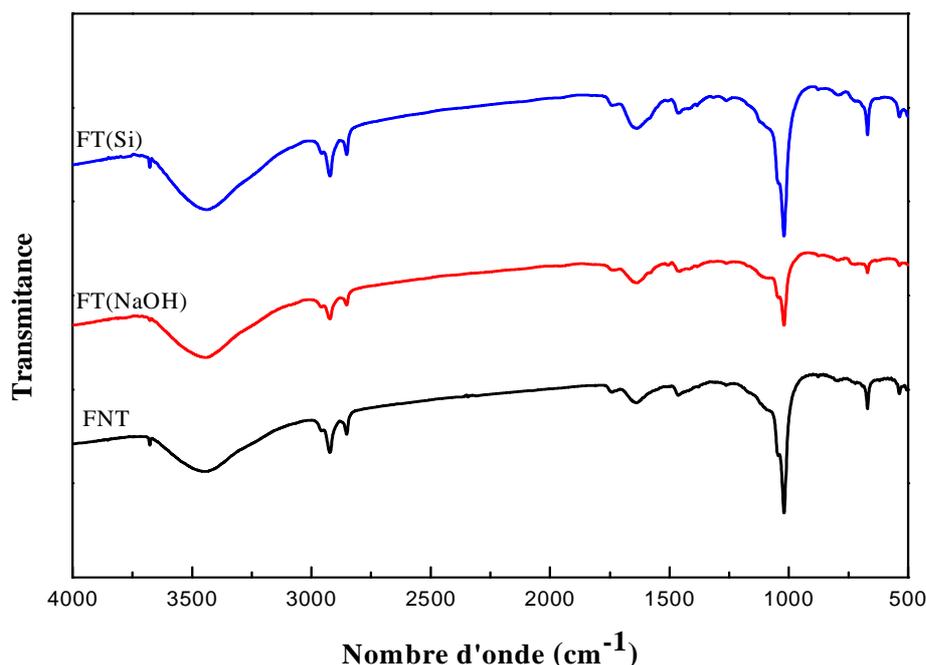


Figure VI-1 Spectres infrarouges des fibres PET non traitées et traitées par le NaOH et l'agent de couplage VTMS.

I-1-2 Analyse infrarouge des composites PEBD/fibre PET

La **figure VI-2** regroupe les spectres IRTF du PEBD et des composites PEBD/FNT, PEBD/FT(NaOH) et PEBD/FT(Si). Le spectre IRTF du PEBD montre principalement les 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} et la vibration de déformation symétrique du groupement $-\text{CH}_2$ vers 1463 cm^{-1} . Une bande intense est visualisée vers 720 cm^{-1} et est caractéristique des vibrations de déformation par balancement des C-H des groupements $(\text{CH}_2)_n$, quand n est supérieur à 4.

Par ailleurs, les spectres IRTF des composites rassemblent les bandes caractéristiques du PEBD et de la fibre PET sans aucune nouvelles bandes et ce à cause de l'absence d'affinité entre les deux polymères. Ainsi, les spectres des composites comprennent les vibrations d'élongation des groupements hydroxyles entre 3600 et 3200 cm^{-1} , ainsi que celles des C-H du cycle aromatique entre 3080 et 3030 cm^{-1} et symétrique et asymétrique des liaisons C-H du groupement $-\text{CH}_2$ aliphatique à 2925 et 2850 cm^{-1} . Ils montrent aussi les vibrations du

groupement carbonyle à 1740 cm^{-1} , ainsi que les vibrations de déformation des CH_2 vers 1470 cm^{-1} et des liaisons éthers entre 1300 et 1000 cm^{-1} [3]. Les interactions entre la matrice PEBD et la fibre traitée par le silane se résument à de faibles interactions d'ordre physique (interactions de Van Der Waals) entre les groupements vinyloxy des molécules du VTMS liées à la fibre traitée et les segments alkyles du PEBD. Par ailleurs, le traitement par la soude permet d'induire une certaine fibrillation à la surface de la fibre, ce qui a pour conséquence de favoriser l'accrochage de la fibre à la matrice et de promouvoir, ainsi, l'adhésion entre les deux composants du matériau composite. Ce type d'interactions peut être qualifié de mécanique dans la mesure où il fait intervenir des sites susceptibles de s'incruster dans la matrice fondue pour renforcer l'adhésion et par conséquent permettre le transfert de contraintes lors de la sollicitation.

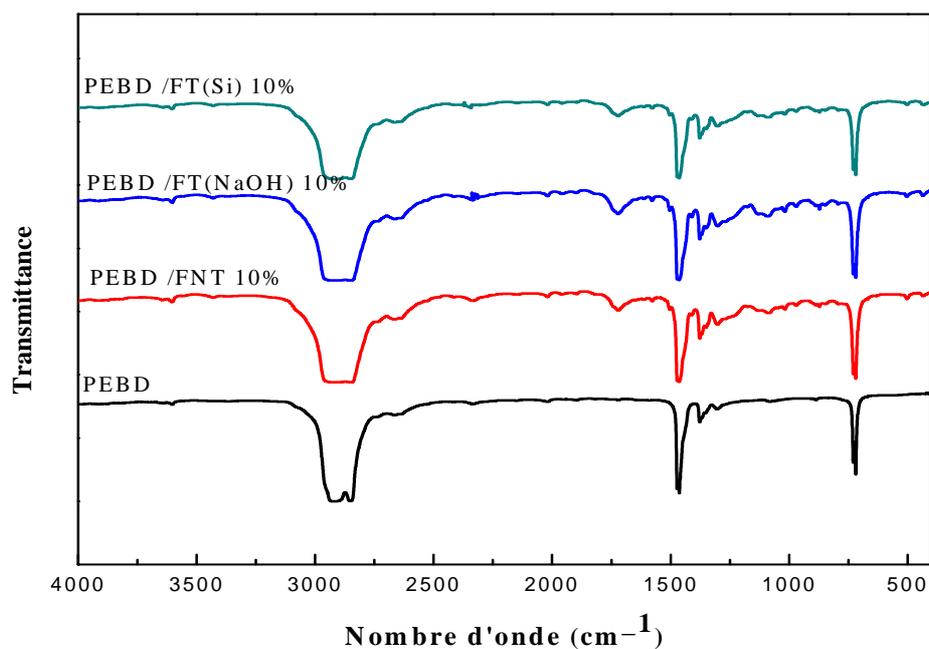


Figure VI-2 Spectres infrarouge du PEBD et des composites PEBD/FNT, PEBD/FT(NaOH) et PEBD/FT(Si) à 10% de fibre.

I-1-3 Analyse infrarouge de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN

Les formules structurales des argiles font apparaître des liaisons de types Si-O, Si-OM, M-OH avec (M : Al, Mg ou Fe), ainsi qu'un grand nombre de groupements susceptibles de s'entourer de molécules d'eau. Le spectre IRTF donné par la **figure VI-3** caractérise la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN. Il met en évidence une bande d'absorption centrée à 3635 cm^{-1} , attribuée aux vibrations de valence des groupements hydroxyles libres (de surface). La bande d'absorption située entre 3500 et 3100 cm^{-1} est assignée aux vibrations de valence des hydroxyles liés appartenant à l'eau adsorbée sur la montmorillonite. Aussi une autre vibration de déformation angulaire de la liaison H-OH apparaît à 1633 cm^{-1} . Les bandes situées à 919 et 789 cm^{-1} sont attribuées aux différentes vibrations de déformation des liaisons Al-OH internes de surface et internes (torsion, translation,...). Une large bande située entre 1018 à 1069 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des liaisons Si-O-Si.

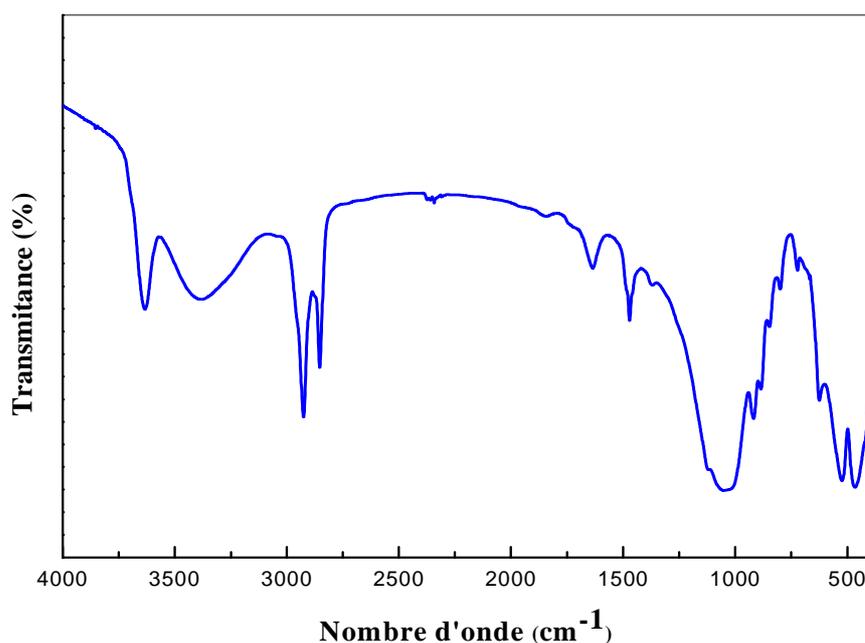


Figure VI-3 Spectre infrarouge de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN.

D'autre part, le spectre révèle aussi les bandes d'absorption des liaisons C-H alkyles à 2928 et 2856 cm^{-1} , assignées, respectivement, aux vibrations de valence asymétrique des $-\text{CH}_3$ et symétrique des $-\text{CH}_2$ et qui ne peuvent provenir que de la structure de l'agent

surfactant se trouvant dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Les vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al se manifestent par une bande à 518 cm^{-1} alors que celle observée à 461 cm^{-1} est assignée à la vibration de la liaison Si-O [4].

I-1-4 Analyse infrarouge des nanocomposites PEBD /montmorillonite organophile

Le spectre IRTF du nanocomposite PEBD/MMTO à 5%, représenté par la **figure VI-4**, rassemble les bandes caractéristiques du PEBD et de la montmorillonite organophile sans aucune nouvelle bande synonyme des interactions entre les deux matériaux. En effet, l'affinité entre le PEBD et la MMTO se limite seulement aux interactions physiques pouvant être du type Van Der Waals entre les chaînes alkyles de la matrice et la chaîne hydrocarbonée portée par l'agent surfactant inséré dans l'espace interfoliaire de l'argile.

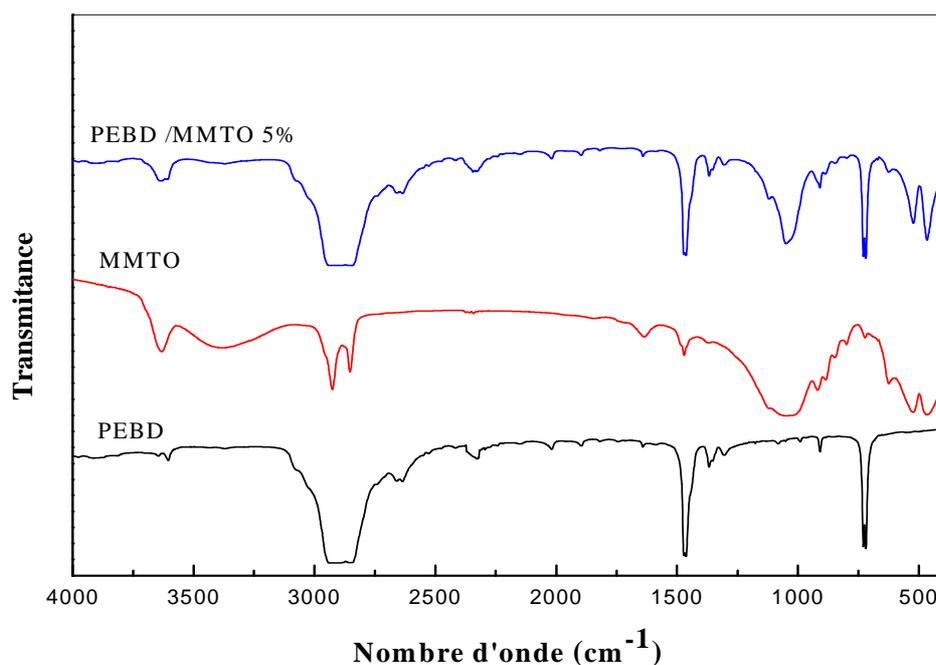


Figure VI-4 Spectres IRTF du PEBD, de la MMTO et du nanocomposite PEBD/MMTO à 5% de MMTO.

I-1-5 Analyse infrarouge des nanocomposites hybrides PEBD /fibre PET/MMTO

Les spectres IRTF des nanocomposites hybrides PEBD/fibre PET/MMTO, représentés par la **figure VI-5**, rassemblent seulement les bandes caractéristiques du PEBD, de la fibre PET et de la montmorillonite car les interactions entre les différents composants, ne sont que d'ordre physique.

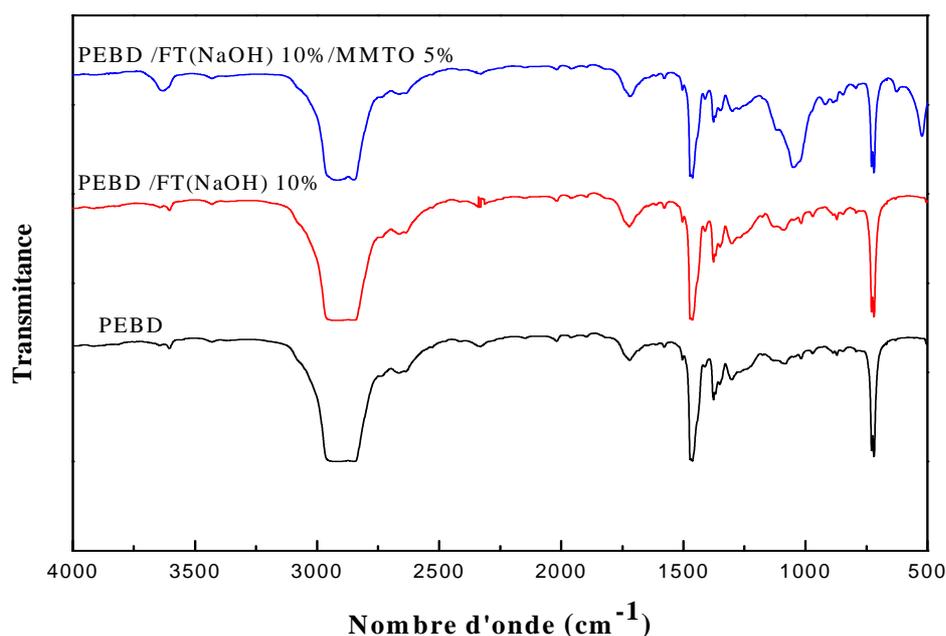


Figure VI-5 Spectres infrarouge du PEBD et des composites PEBD/FT (NaOH) à 10% et avec et sans MMTO.

Le spectre IRTF du PE-g-AM exhibe clairement les vibrations d'élongation des liaisons C-H saturés des groupements $-CH_2-$ entre 2950 et 2840 cm^{-1} . Le spectre révèle aussi la bande caractéristique du groupement carbonyle de l'anhydride vers 1785 cm^{-1} et les vibrations de déformation des groupements alkyles vers 1450 et 1380 cm^{-1} , comme c'est illustré par la **figure VI-6**.

Lorsque le PE-g-MA est incorporé aux composites comme agent compatibilisant pouvant se placer aux interfaces PEBD/MMTO et PEBD/fibre PET, il a été remarqué que la bande

caractéristique du groupement anhydride disparaît par suite à son éventuelle réaction avec les hydroxyles de la fibre et de la MMTO, comme le montre la **figure VI-6**.

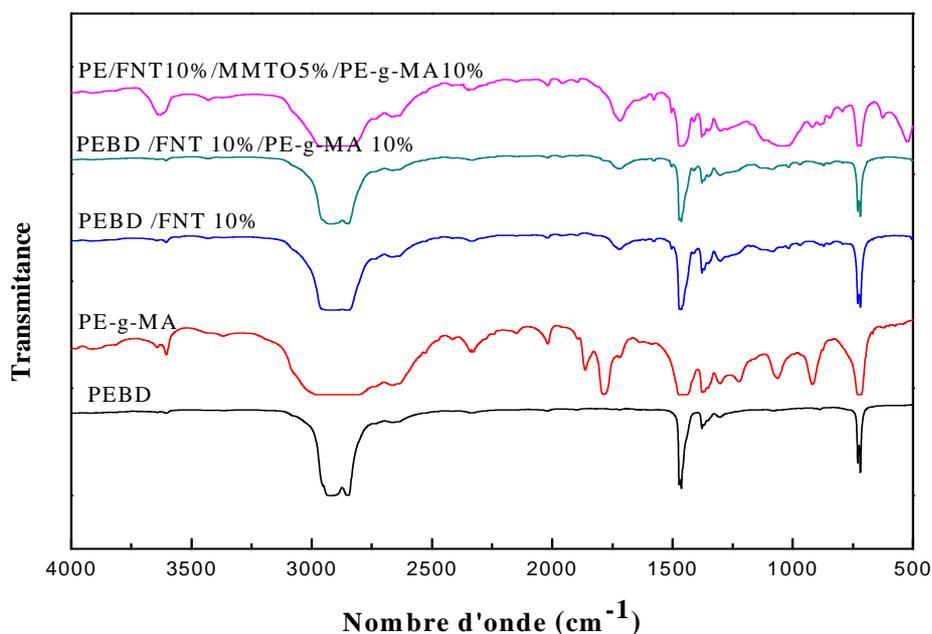


Figure VI-6 Spectres infrarouge du PEBD, PE-g-MA et des composites PEBD/FNT à 10% de fibre avant et après l'ajout de la MMTO et du PE-g-MA.

I-2 Résultats de la diffraction des rayons X

I-2-1 Diffractogrammes RX de la fibre PET avant et après traitements

La caractérisation par DRX des fibres PET non traitées et modifiées par le NaOH et le silane a donné les diffractogrammes représentés par la **figure VI-7**. Le diffractogramme de la fibre non traitée exhibe trois raies principales aux valeurs de 2θ égales à $13,90^\circ$, $16,70^\circ$ et $25,30^\circ$, caractéristiques de la structure cristalline du PET qui s'organise selon une maille triclinique [5].

La comparaison des spectres DRX des fibres traitées par le NaOH avec celui de la fibre non traitée ne révèle aucune différence car le traitement effectué est superficiel et par conséquent, il ne peut affecter ni la forme, ni la taille des cristaux de la fibre PET.

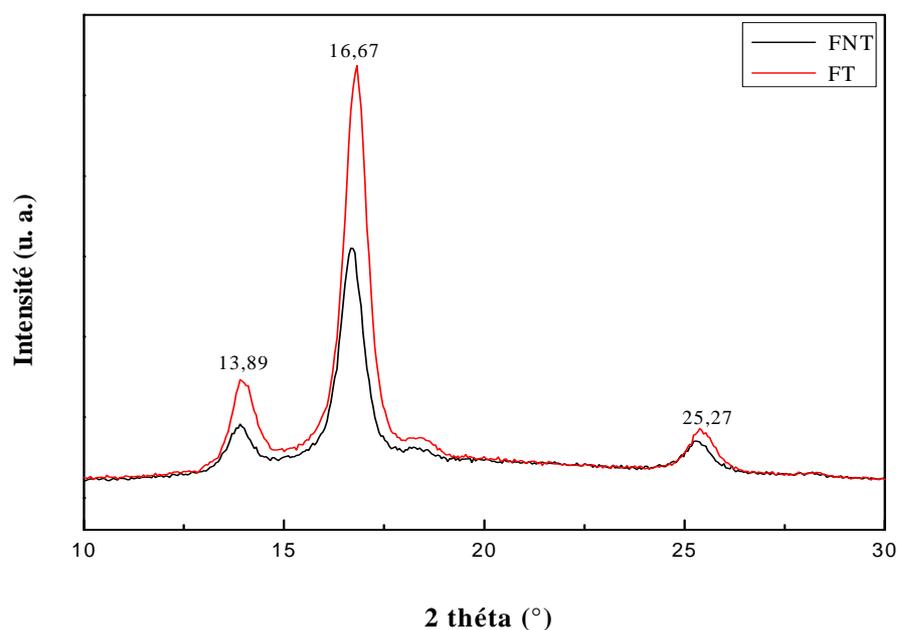


Figure VI-7 Diffractogrammes RX de la fibre PET avant et après traitement par le NaOH.

Ces résultats sont illustrés par le **tableau VI-1** qui regroupe les valeurs des positions 2θ des principaux pics ainsi que celles des tailles des cristaux et des distances inter-lamellaires évaluées à partir du pic le plus intense en utilisant les lois de Bragg et de Bravais.

Tableau VI-1 Positions des pics et valeurs des distances inter-lamellaires et des tailles des cristaux de la fibre PET avant et après traitement par le NaOH.

Echantillon	2θ (°)	d (Å)	L (nm)
FNT	16,67	5,31	15
FT (NaOH)	16,80	5,27	15

I-2-2 Diffractogrammes RX des composites PEBD/fibre PET

Le diffractogramme RX du PEBD révèle une maille cristalline orthorhombique en exhibant les pics de diffraction caractéristiques aux valeurs 2θ suivantes: $21,30^\circ$ et $23,60^\circ$ [6]. La superposition du spectre DRX du PEBD avec ceux des composites contenant des taux croissants de fibres PET non traitées montre que le taux de charge n'affecte pas le processus

de cristallisation et la taille des cristaux du PEBD comme l'illustre la **figure VI-8**. La maille cristalline orthorhombique caractérisée par les deux pics précédemment cités est conservée. Les diffractogrammes comportent aussi, en plus des raies du PEBD, les pics de la fibre PET situés à $16,70^\circ$ et $25,30^\circ$.

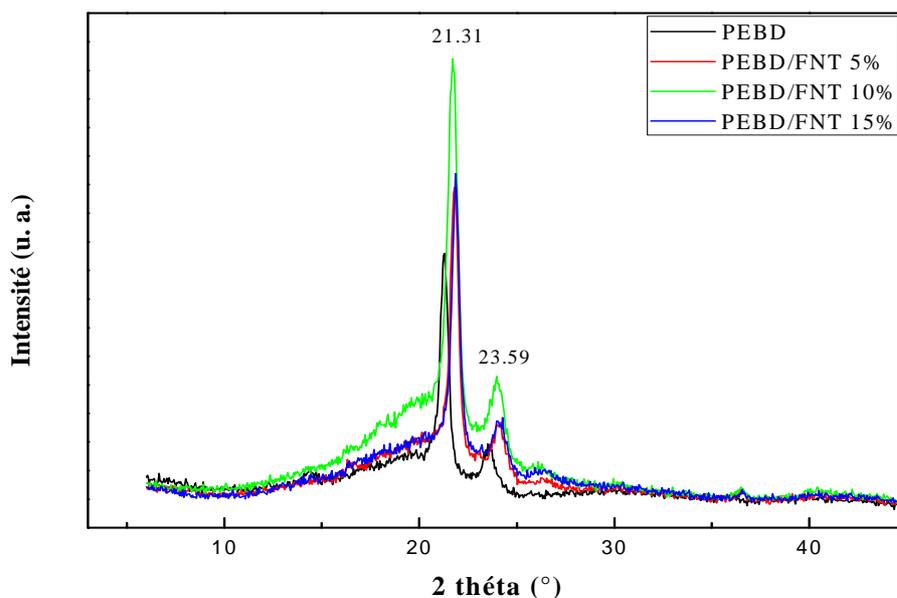


Figure VI-8 Diffractogrammes RX des composites PEBD/FNT à différents taux de fibres.

Par ailleurs, la superposition du spectre DRX du PEBD/FNT avec ceux des composites à 10% de fibres PET traitées par le NaOH et par le VTMS montre que les traitements n'affectent ni la forme ni la taille des cristaux de la matrice, et n'engendrent qu'une légère variation de la cristallinité comme l'illustre la **figure VI-9**.

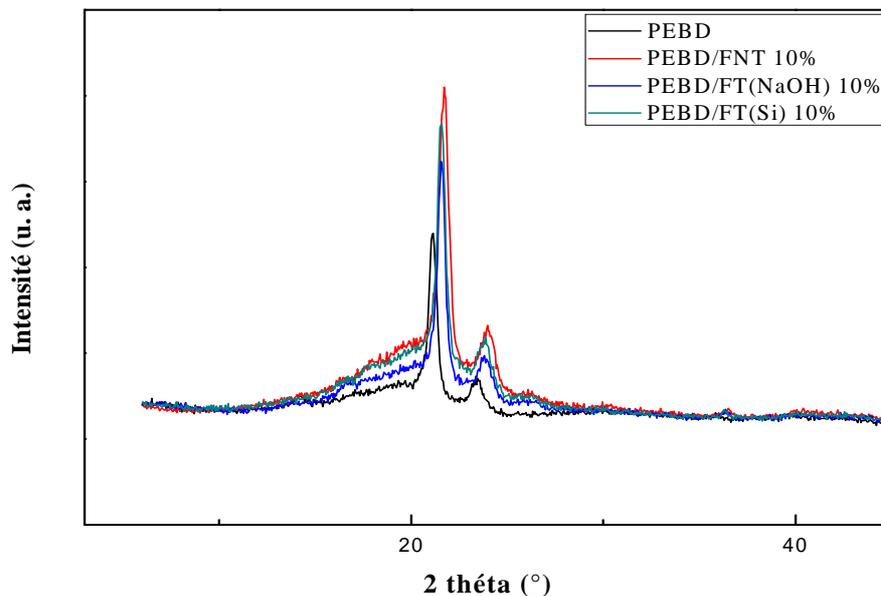


Figure VI-9 Diffractogrammes RX du PEBD et des composites PEBD/FNT, PEBD/FT(NaOH) et PEBD/FT(Si) à 10% de fibre.

I-2-3 Diffractogrammes RX de la montmorillonite organophile

Le diffractogramme de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN est reporté sur la **figure VI-10**. Il exhibe les pics de diffraction caractérisés par les valeurs 2θ suivantes: $4,80^\circ$, $19,70^\circ$, $24,50^\circ$, $29,50^\circ$ et $35,10^\circ$. La raie se trouvant à $4,78^\circ$ est attribuée au plan réticulaire 001 caractéristique de l'espace basal de l'argile organiquement modifiée par l'agent surfactant méthyl dihydroxyéthyl tallow ammonium. L'évaluation de la distance interlamellaire par l'application de la loi de Bragg permet d'évaluer une distance d_{001} égale à $16,60 \text{ \AA}$, valeur supérieure à celle de la montmorillonite brute et qui est de l'ordre de $12,6 \text{ \AA}$.

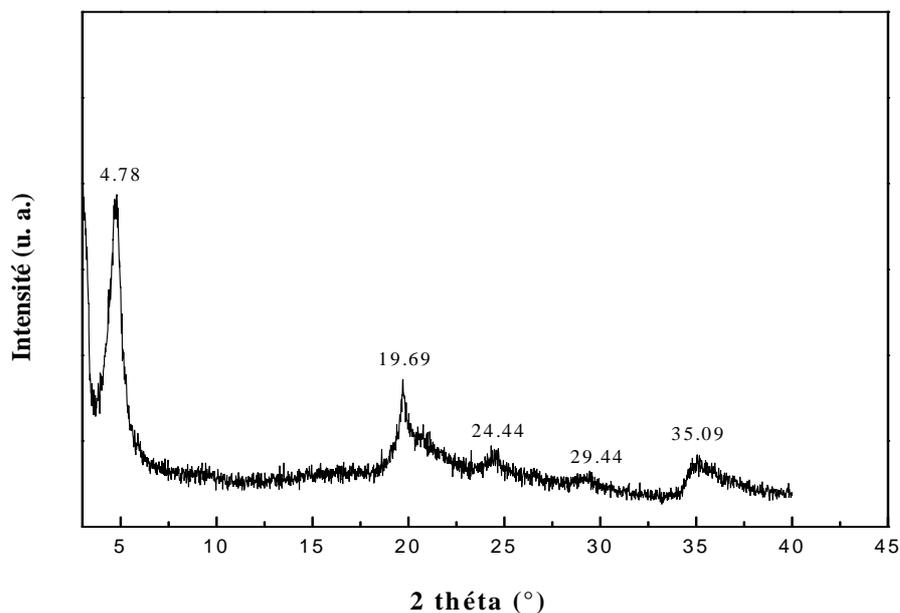


Figure VI-10 Diffractogramme RX de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN.

I-2-4 Diffractogrammes RX des nanocomposites PEBD/MMTO

La superposition du spectre DRX du PEBD avec ceux des nanocomposites contenant des taux croissants de MMTO montre que le taux de nanocharge n'affecte en aucun cas la taille et la forme des cristaux de la matrice, comme l'illustre la **figure VI-11**. Aussi, la position de la raie caractéristique de l'espace basale de la MMTO ne semble pas être affectée par le cisaillement lors du malaxage. Cette raie est visualisée aux environs de $4,80^\circ$, pour les composites à 3 et 5% de MMTO, ce qui suggère que le matériau obtenu est un microcomposite. Par ailleurs, il semble clair, d'après les diffractogrammes, que l'ajout de la MMTO n'affecte que légèrement le taux de cristallinité. Cette déduction reste, toutefois, à confirmer par les résultats de l'analyse DSC.

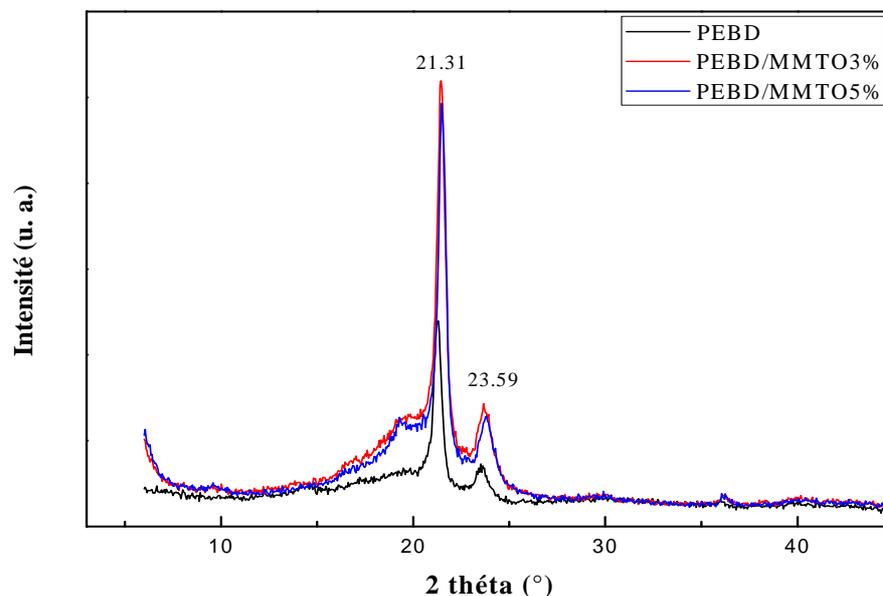


Figure VI-11 Diffractogrammes RX des composites PEBD/MMTO à différents taux de montmorillonite.

I-2-5 Diffractogrammes RX des nanocomposites hybrides PEBD/fibre PET/MMTO

La **figure VI-12** illustre les diffractogrammes des composites PEBD/FT (NaOH) avec et sans MMTO. Les diffractogrammes rassemblent les pics de diffraction caractéristiques du PEBD, de la fibre PET traitée par le NaOH et ceux de la MMTO. Nous remarquons qu'après l'ajout de la fibre PET traitée avec la MMTO, les positions des pics de diffraction ne sont pas affectées, mais une variation de la cristallinité est notée, relativement à la matrice non chargée. Par ailleurs, si on compare les effets séparés de la MMTO et de la fibre ajoutées seules dans les composites et leurs effets combinés quand elles sont ensemble dans la matrice, nous remarquons que l'effet induit sur la cristallinité est plus important en présence de la fibre que dans le cas de la MMTO. Or, quand les deux charges sont associées, l'effet de la fibre est estompé par l'ajout de la MMTO, pour produire, à la fin, un effet intermédiaire sur la cristallinité des composites.

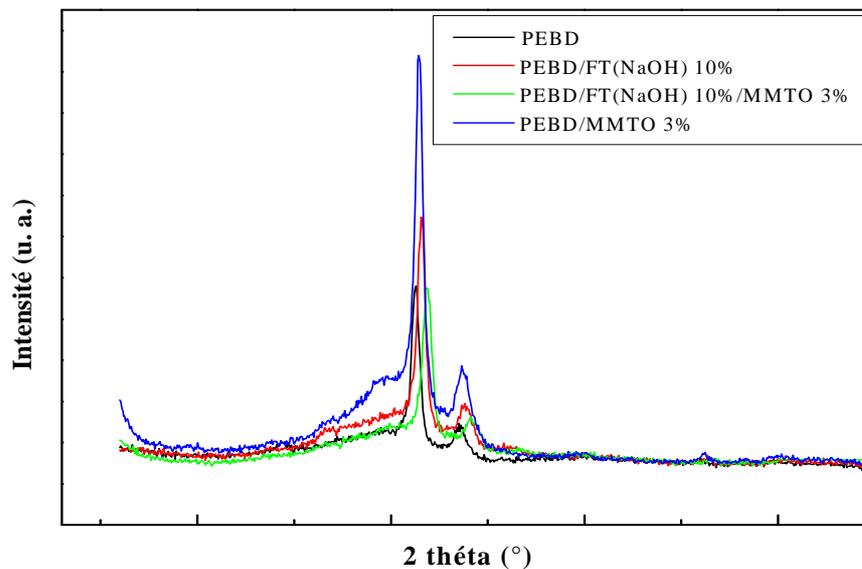


Figure VI-12 Diffractogrammes des composites PEBD/FT (NaOH) avec et sans MMTO.

La **figure VI-13** compare les diffractogrammes des composites PEBD/FT(Si), PEBD/FT(Si)/PE-g-MA et PEBD/FT(Si)/PE-g-MA/MMTO et permet, par conséquent, de mettre en évidence l'effet du PE-g-MA sur la structure cristalline du PEBD. La figure révèle que l'agent compatibilisant produit, apparemment, l'effet inverse de celui produit par la fibre et diminue le taux de cristallinité. En effet, en réagissant avec le reste des hydroxyles de la fibre PET, le PE-g-MA s'interpose entre la fibre et la matrice et limite l'effet nucléant de la fibre sur la cristallisation de la matrice.

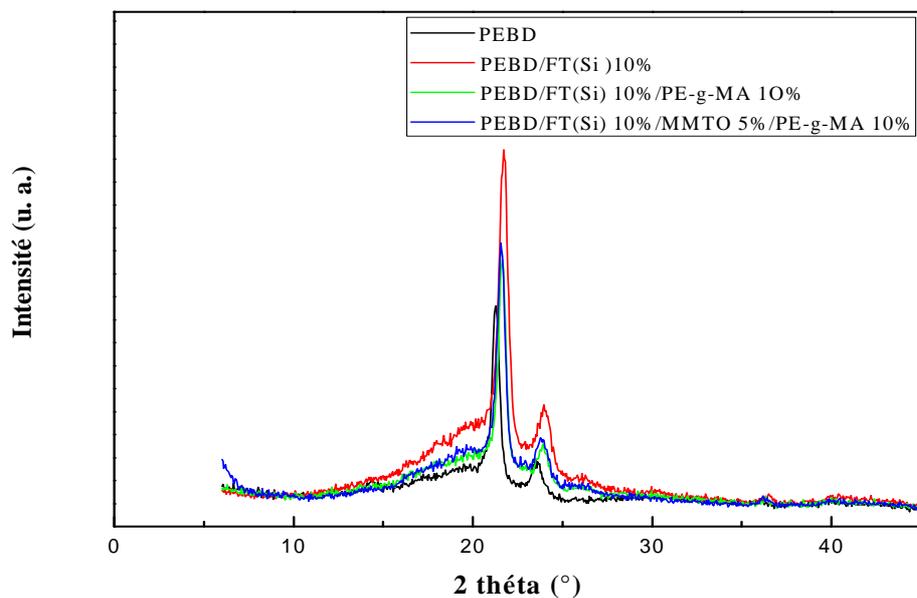


Figure VI-13 Diffractogrammes des composites PEBD/FT(Si) avant et après l'ajout de la MMTO et du PE-g-MA.

Les valeurs reportées dans le **tableau VI-2** permettent de conclure que la distance interlamellaire du plan 110 et la taille des cristaux du PEBD ne sont pas influencées par l'ajout de la fibre et de la montmorillonite modifiée et ce quelque soit leurs concentrations dans les composites étudiés.

Tableau VI-2 Positions du pic principal et valeurs des distances inter-lamellaires et des tailles des cristaux du PEBD avant et après l'ajout des fibres traitées et non traitées, de la MMTO et du PE-g-MA.

Formulation	2 θ (°)	d ₁₁₀ (Å)	L (nm)
PEBD	21,27	3,76	17
PEBD/FNT 5%	21,80	3,67	17
PEBD/FNT10%	21,83	3,67	19
PEBD/FNT 15%	21,87	3,65	20
PEBD/FT(NaOH) 10%	21,56	3,70	20
PEBD/FT(Si) 10%	21,57	3,70	19
PEBD/MMTO 3%	21,45	3,73	19
PEBD/MMTO 5%	21,54	3,70	20
PEBD/FT(NaOH) 10%/MMTO 3%	21,84	3,66	17
PEBD/FT(NaOH) 10%/MMTO 5%	21,61	3,70	20
PEBD/FT(NaOH) 10%/MMTO 7%	21,81	3,66	19
PEBD/FT(Si) 10%/MMTO 3%	21,77	3,67	17
PEBD/FT(Si) 10%/MMTO 5%	21,88	3,65	18
PEBD/FT(Si) 10%/MMTO 7%	21,88	3,65	19
PEBD/FNT 10%/PE-g-MA 10%	21,65	3,69	18
PEBD/FT(Si) 10%/PE-g-MA 10%	21,72	3,68	18
PEBD/FT(Si) 10%/MMTO 5%/ PE-g-MA 10%	21,72	3,68	18

I-3 Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle

I-3-1 Effets du taux de fibres et de ses traitements sur la cristallinité des composites

L'évaluation des propriétés thermiques du PEBD et des composites PEBD/fibre PET a été faite à partir des thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température. L'estimation du taux de cristallinité et de la température de fusion du PEBD à partir de son thermogramme, représenté par la **figure VI-14**, a donné des valeurs approximatives de 39 % et de 115 °C, respectivement.

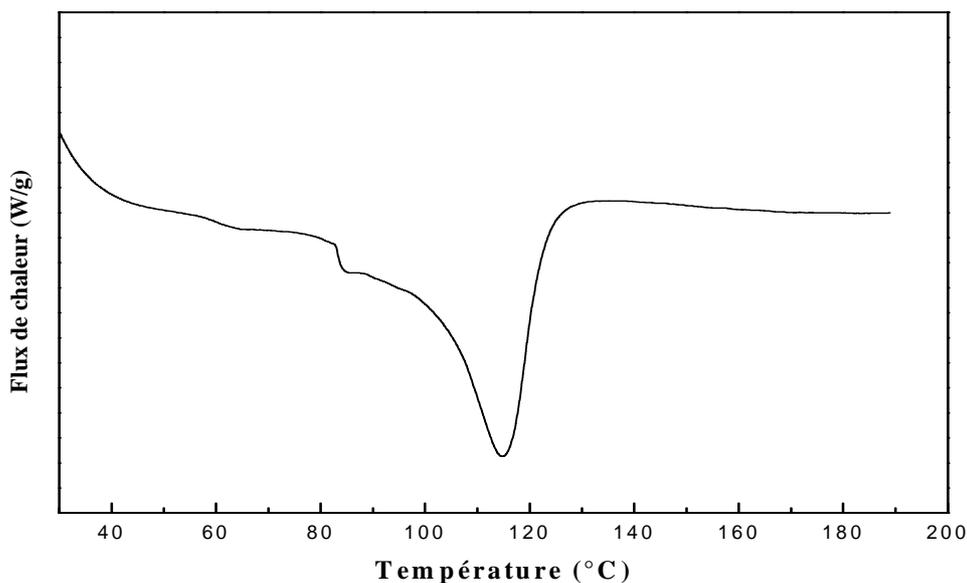


Figure VI-14 Thermogramme du PEBD.

Les thermogrammes représentés par les **figures VI-15** et **VI-16**, donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température pour les composites à fibre PET traitée et non traitée, montrent une légère variation de l'aire du pic endothermique avec le taux de fibres et le traitement, comme c'est illustré par les valeurs reportées dans le **tableau VI-3**. Ce fait, synonyme d'un faible changement de la cristallinité, est attribué au fait que la présence de la fibre PET à caractère flexible n'impose pas des restrictions aux mouvements des chaînes du polymère et leur permet, par conséquent, de s'arranger pour former des cristaux aussi parfaits que ceux formés lorsque le polymère n'est pas chargé. Ce résultat est en parfait accord avec celui de l'analyse DRX.

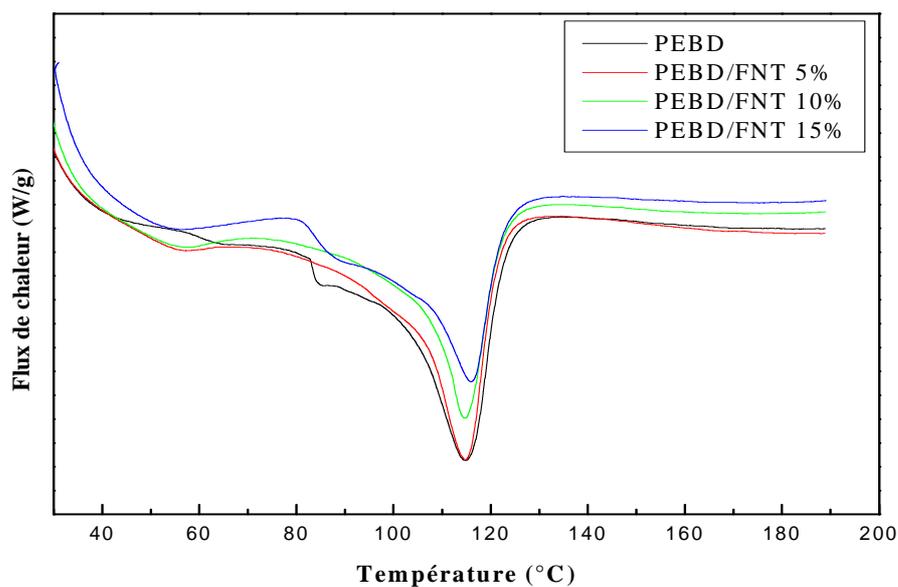


Figure VI-15 Thermogrammes du PEBD et des composites PEBD/FNT à 5, 10 et 15% de fibre.

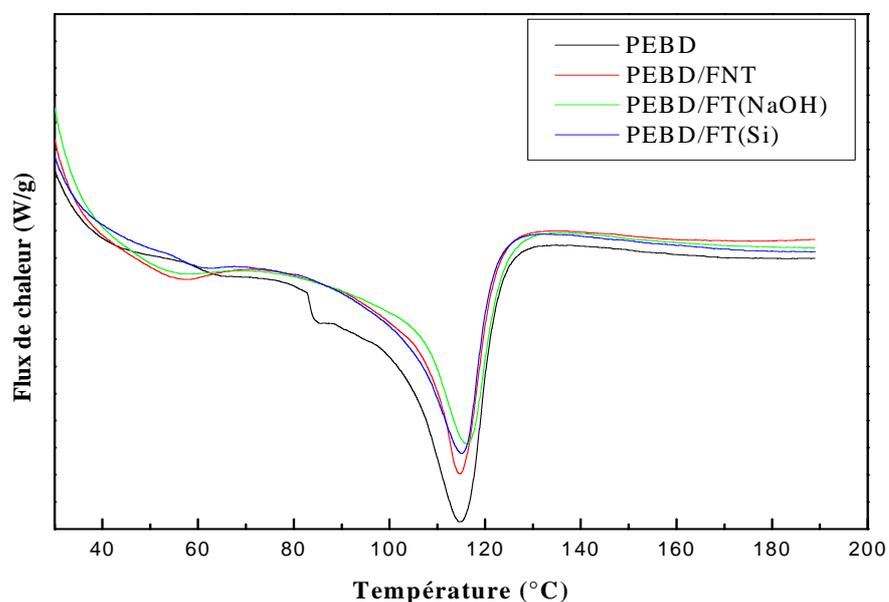


Figure VI-16 Thermogrammes du PEBD et des composites PEBD/FNT, PEBD/FT(NaOH) et PEBD/FT (Si) à 10% de fibre.

Par ailleurs, les thermogrammes révèlent aussi que l'effet des traitements de surface de la fibre PET sur le taux de cristallinité des composite est insignifiant. Ceci suggère que la

crystallisation des composites est dicté par le taux de fibre, tel qu'il est illustré par les valeurs reportées dans le **tableau VI-3**.

I-3-2 Effets de la MMTO sur la cristallinité des composites

Les thermogrammes représentés par la **figure VI-17**, donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température pour les nanocomposites PEBD/MMTO, montrent que la cristallinité varie peu avec l'ajout d'argile, comme c'est illustré par les valeurs reportées dans le **tableau VI-3**. Malgré la présence de la montmorillonite, l'aptitude des chaînes du PEBD à s'ordonner semble être conservée.

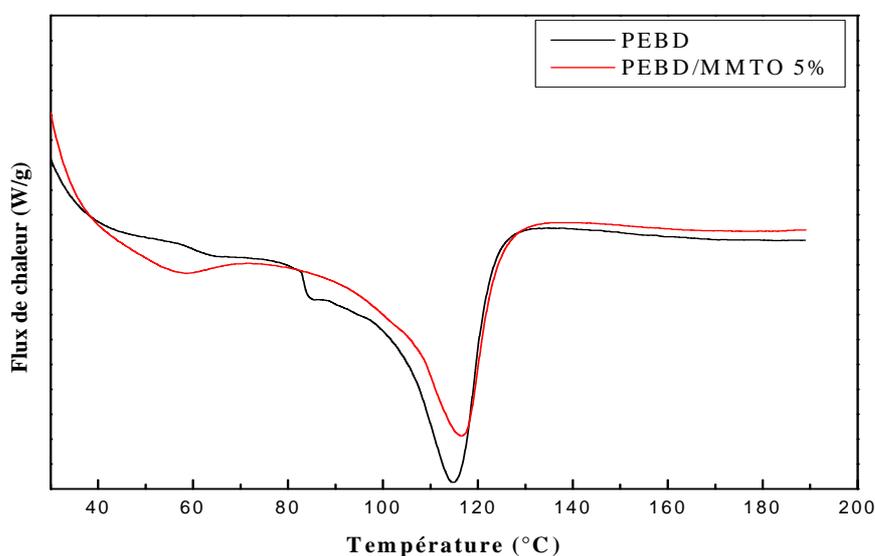


Figure VI-17 Thermogrammes du PEBD et des nanocomposites PEBD/MMTO à 5% de MMTO.

Les thermogrammes représentés par la **figure VI-18**, donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température pour les composites hybrides PEBD /FT/OMMT, met en évidence une faible variation de la cristallinité, et soutient fortement les résultats obtenus par l'essai de DRX. En effet, l'ajout de la MMTO et de la fibre semble être favorable au maintien de la cristallinité, contrairement à nos suppositions qui prédisaient le fait que leur combinaison viendrait ajouter des restrictions supplémentaires à l'arrangement des chaînes de la matrice. Ainsi, il paraît logique de se prononcer sur un éventuel effet nucléant exercé à la fois par la fibre et la MMTO.

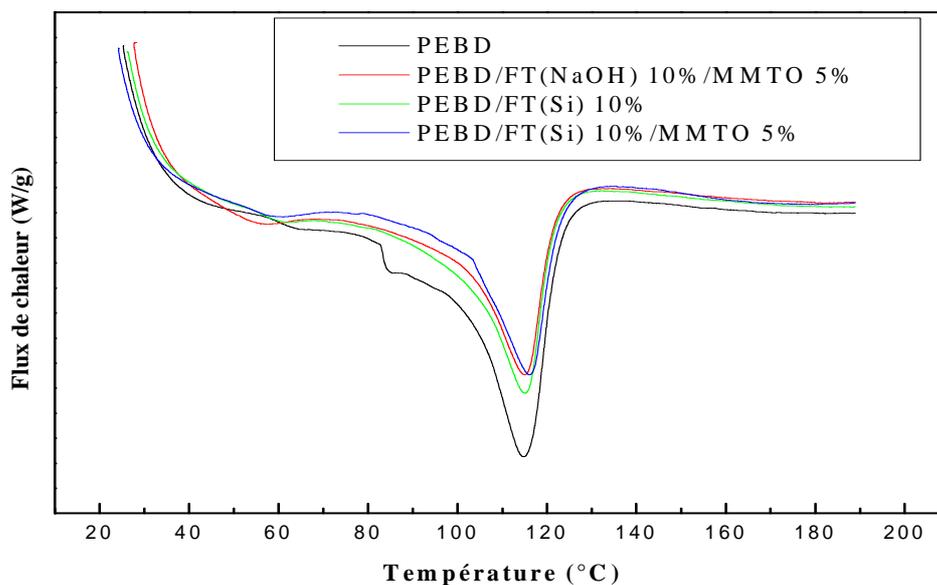


Figure VI-18 Thermogrammes du PEBD et des composites hybrides PEBD/FT/MMTO à 5% de MMTO et à 10% de fibre.

I-3-3 Effet de l'ajout du PE-g-MA sur la cristallinité des composites

Le thermogramme représenté par les **figures VI-19**, permettent de mettre l'accent sur l'effet du PE-g-MA sur les propriétés thermiques des composites à fibres traitées par le VTMS préparés avec et sans MMTO. Les thermogrammes montrent que la cristallinité diminue encore après l'ajout du PE-g-MA, comme c'est illustré par les valeurs reportées dans le **tableau VI-3**. La décroissance de la cristallinité, relativement aux composites non compatibilisés, suggère que le PE-g-MA, en établissant des interactions par le biais de véritables réactions chimiques avec les hydroxyles de la MMTO et de la fibre PET, s'interpose entre ces deux derniers composants et la matrice, réduit leur effet nucléant.

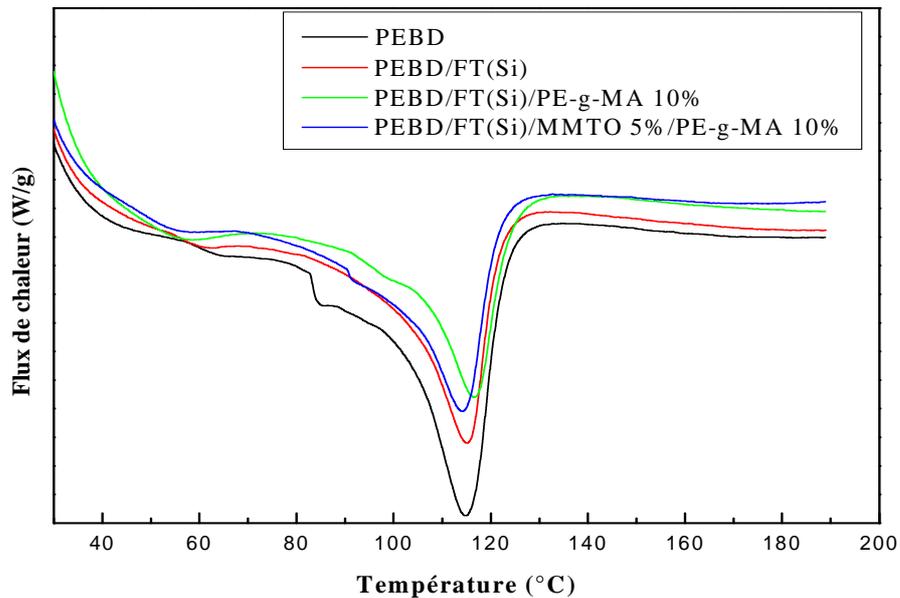


Figure VI-19 Thermogrammes du PEBD et des composites PEBD/FT(Si), PEBD/FT(Si)/ PE-g-MA et PEBD/FT(Si)/MMTO/PE-g-MA à 5% de MMTO et 10% de fibre.

Tableau VI-3 Caractéristiques thermiques des composites PEBD/fibre PET, PEBD/MMTO, PEBD/fibre PET/ MMTO et PEBD/fibre PET/ MMTO/PE-g-MA.

Formulation	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)
PEBD	115	109	39
PEBD/FNT 5%	115	106	40
PEBD/FNT10%	115	97	38
PEBD/FNT 15%	116	88	37
PEBD/FT(NaOH) 10%	116	102	41
PEBD/FT(Si) 10%	115	100	40
PEBD/FT(NaOH) 10%/MMTO 5%	115	94	39
PEBD/FT(Si) 10%/MMTO 5%	116	95	40
PEBD/FT(Si) 10%/PE-g-MA 10%	117	75	34
PEBD/FT(Si) 10%/MMTO 5% PE-g-MA 10%	114	78	37
PEBD/MMTO 5%	116	100	38

I-4 Résultats des essais rhéologiques

I-4-1 Variations du couple de malaxage en fonction des taux de fibre et de MMTO

Les figures VI-20 à VI-24 représentent les variations du couple de malaxage des composites en fonction du taux de fibre PET et préparés sans ou en présence de montmorillonite et de PE-g-MA. Une augmentation notable du couple de malaxage est notée lors de la préparation des composites. Celle-ci est d'autant plus importante que le taux de fibres incorporé à la formulation est plus élevé. L'accroissement du couple est essentiellement attribué au fait que par leur présence, les fibres créent des zones d'enchevêtrements qui rendent le composite, se trouvant à l'état fondu, d'autant plus résistant au cisaillement que leur taux est plus important. Par conséquent, le malaxage de ces formulations nécessite un effort supérieur à celui dépensé pour l'élaboration de la matrice PEBD seule, comme le montre la figure VI-20. Cependant, l'effet des traitements est pratiquement insignifiant sur le couple de malaxage, tel qu'il est illustré par la figure VI-21.

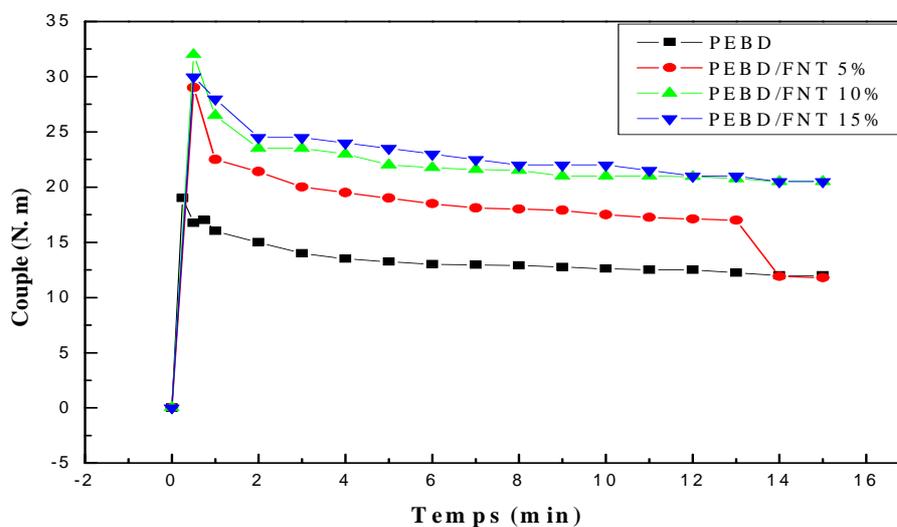


Figure VI-20 Variations du couple de malaxage des composites PEBD/FNT en fonction du temps et du taux de fibre.

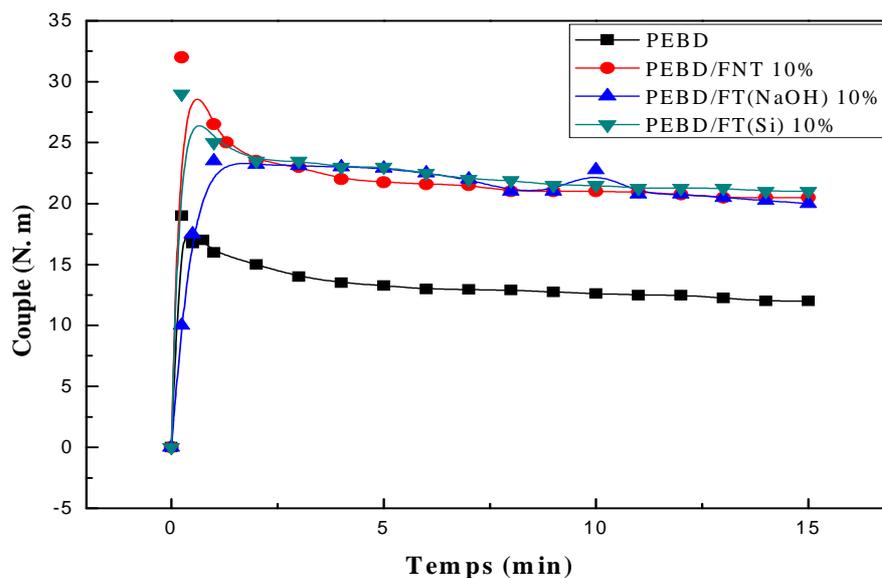


Figure VI-21 Effets des traitements de surface sur le couple de malaxage des composites PEBD/fibre PET.

Les figures VI-22 et VI-23 illustrent les rhéogrammes des nanocomposites PEBD/MMTO et des composites hybrides PEBD/fibre PET/MMTO. Nous remarquons que les couples de malaxage de ces deux types de matériaux ne sont que faiblement affectés par la montmorillonite, du fait de son faible taux dans la matrice, et de sa taille nanométrique.

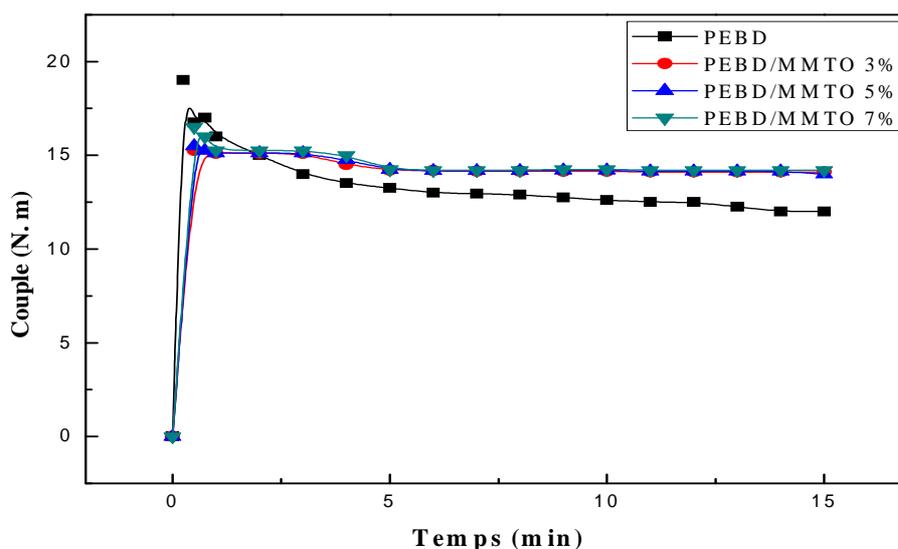


Figure VI-22 Variations du couple de malaxage des nanocomposites PEBD/MMTO en fonction du temps et du taux de montmorillonite.

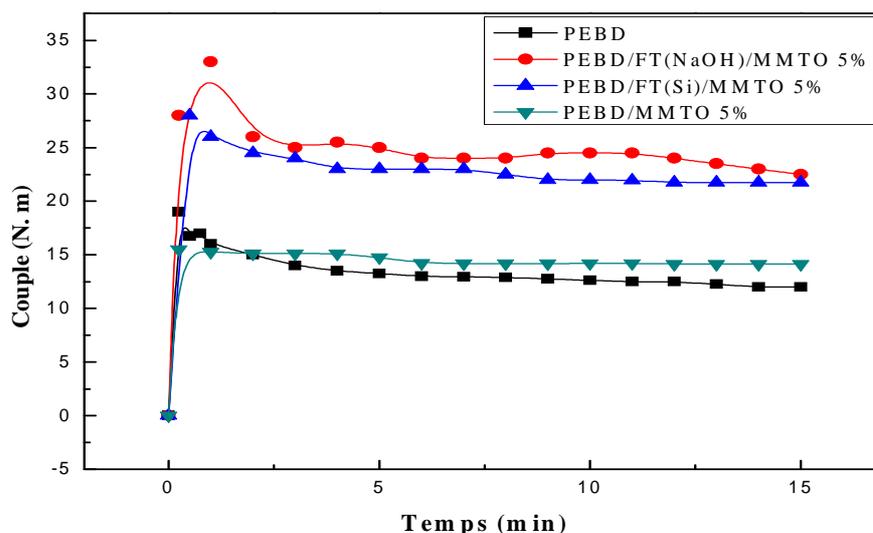


Figure VI-23 Effets des traitements de surface sur le couple de malaxage des composites hybrides PEBD/FT/ MMTO à 5% de MMTO et 10% de fibre.

Ainsi, en augmentant le taux de MMTO de 3 à 7%, nous avons constaté que le couple de stabilité varie légèrement par rapport à celui du PEBD seul. Par ailleurs, les rhéogrammes montrent un effet plus significatif des fibres PET traitées et non traitées qui augmentent sensiblement le couple de malaxage. En effet, en maintenant le taux de MMTO constant, nous constatons que le couple de malaxage est d'autant plus élevé que le taux de fibre PET est important.

Enfin, les rhéogrammes de la **figure VI-24** montrent que le couple de malaxage des formulations compatibilisées n'est pas affecté par l'ajout du PE-g-MA. A partir des différents résultats, il semble logique de confirmer que le couple de malaxage de la totalité des formulations étudiées n'est conditionné que par le taux de fibre dans les composites et que la MMTO, le PE-g-MA et les traitements de surface par le NaOH et par le silane n'exercent aucun effet notable.

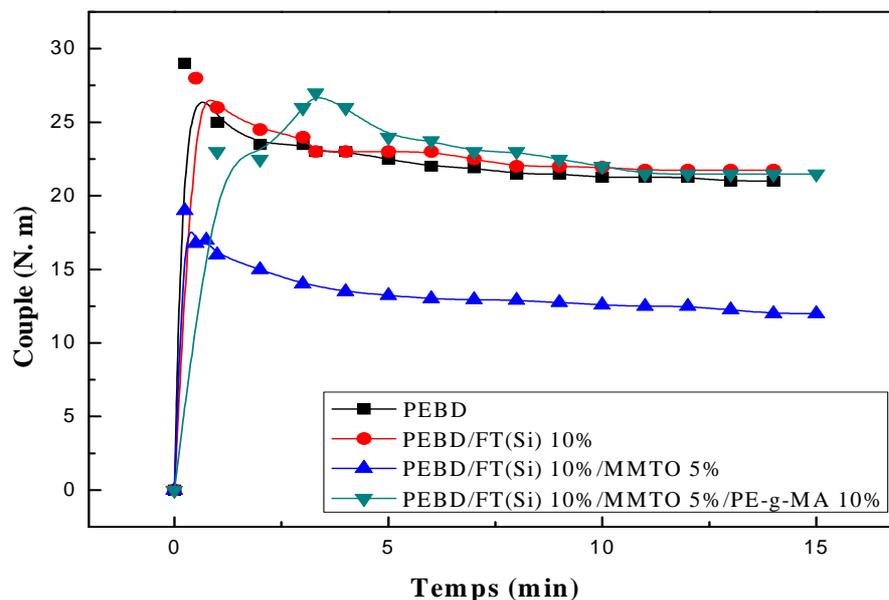


Figure VI-24 Variations du couple de malaxage du PEBD et des composites PEBD/ FT(Si) à 10% de fibres, avec et sans MMTO et PE-g-MA.

Les figures VI-25 et VI-26, décrivant les variations du couple de malaxage à la stabilité, pris après un temps de mélange de 10 minutes, en fonction du taux de fibre, des traitements de surface et de l'ajout de la MMTO et du PE-g-MA permettent de récapituler les résultats et de rendre compte de l'étroite dépendance du couple de malaxage du taux de fibre et des effets neutres des autres composants.

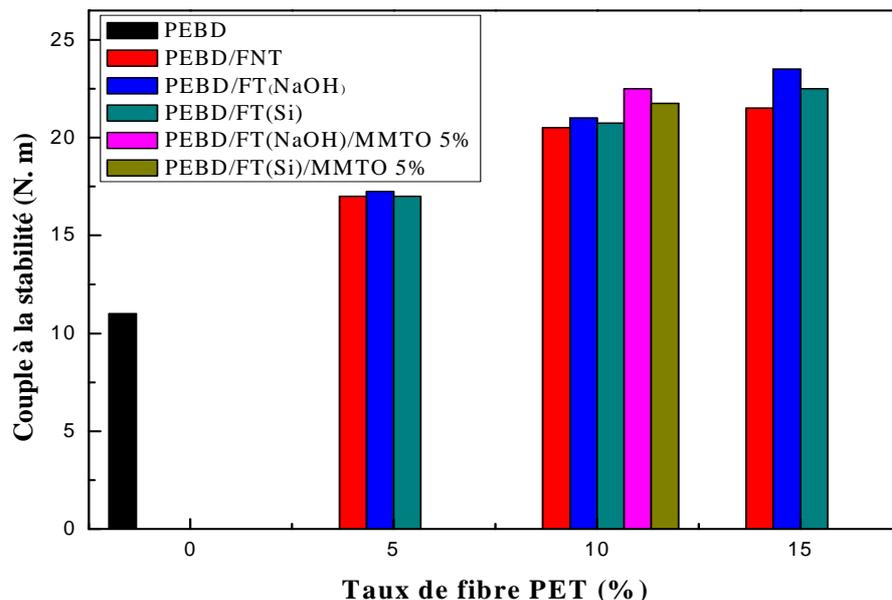


Figure VI-25 Variations du couple de malaxage à la stabilité des composites en fonction du taux de fibre PET avant et après les traitements et l'ajout de la MMTO.

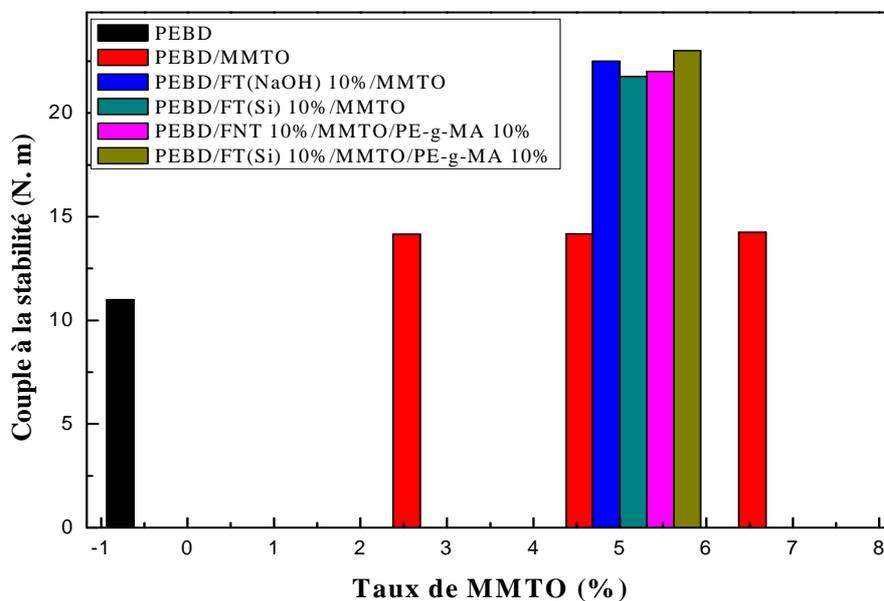


Figure VI-26 Variations du couple de malaxage à la stabilité des composites hybrides à 10% de fibres PET avant et après traitements et à 10% de PE-g-MA en fonction du taux de montmorillonite.

I-4-2 Variations de l'indice de fluidité en fonction des taux de fibre et de MMTO

Le **tableau VI-4** reporte les variations de l'indice de fluidité des systèmes PEBD/fibre PET (non traitée et traitée par le silane et le NaOH) avec et sans MMTO et PE-g-MA. D'après ces résultats, on observe qu'en augmentant le taux de fibre, une diminution significative de l'indice de fluidité des composites est notée. 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 à l'écoulement, ce qui a été à l'origine de l'abaissement de l'indice de fluidité.

Aussi, pour un taux donné de fibres (10% de fibres), les traitements superficiels des fibres par le NaOH et le silane n'induisent pas une influence notable sur l'indice de fluidité des composites. Par ailleurs, les valeurs de l'indice de fluidité sont légèrement affectées par l'ajout de la montmorillonite par suite à la formation d'agrégats dont la présence empêche l'écoulement du polymère et des composites à fibres traitées.

Tableau VI-4 Variations de l'indice de fluidité des composites avec le taux de fibres PET, les traitements de surface et l'ajout de la MMTO et du PE-g-MA.

Formulation	Indice de fluidité (g/10min)
PEBD	1,75
PEBD/MMTO 3%	0,78
PEBD/MMTO 5%	0,74
PEBD/MMTO 7%	0,71
PEBD/FNT 5%	0,71
PEBD/FNT 10%	0,40
PEBD/FNT 15%	0,38
PEBD/FT(NaOH) 10%	0,34
PEBD/FT(Si) 10%	0,35
PEBD/FT(NaOH) 10%/MMTO5%	0,30
PEBD/FT(Si) 10%/MMTO 5%	0,32
PEBD/FNT 10%/MMTO 5%/PE-g-MA 10%	0,18
PEBD/FT(Si) 10%/MMTO 5%/PE-g-MA 10%	0,18
PEBD/FNT 10%/ PE-g-MA 10%	0,18
PEBD/FT(Si) 10%/PE-g-MA 10%	0,18

Enfin, il a été déduit que l'ajout du PE-g-MA aux composites induit une nette diminution de l'indice de fluidité en raison des interactions établies entre les hydroxyles des fibres et de la MMTO et le groupe anhydride maléique du PE-g-MA, ce qui engendre des restrictions à l'écoulement des chaînes à l'état fondu. Ceci est probablement engendré par la formation de plus gros agrégats à base de MMTO et de fibre, liées par les groupes anhydride du PE-g-MA.

I-5 Résultats des essais mécaniques

I-5-1 Résultats de l'essai de traction

a) Variations de la contrainte à la rupture

L'essai de traction a été réalisé pour évaluer les propriétés à la rupture des composites après l'introduction de la fibre PET traitée et non traitée, de la montmorillonite organophile et du PE-g-MA au sein de la matrice. Les variations des caractéristiques en traction (contrainte et déformation à la rupture et module d'élasticité) en fonction du taux de fibre (avant et après traitements) et du taux de montmorillonite, sont représentées par les **figures VI-27 à V-32**.

D'après la **figure VI-27** donnant les variations de la contrainte à la rupture en fonction du taux de fibre et du traitement, nous avons noté une légère diminution de la contrainte pour les taux de 5 et 10% de fibre non traitée. Ce comportement est, sans doute, la conséquence de la mauvaise adhésion fibre/matrice, résultant du manque d'affinité entre ces deux composants. La contrainte à la rupture s'accroît par la suite pour le taux 15% de fibre non traitée du fait de la légère augmentation de la rigidité du composite [7].

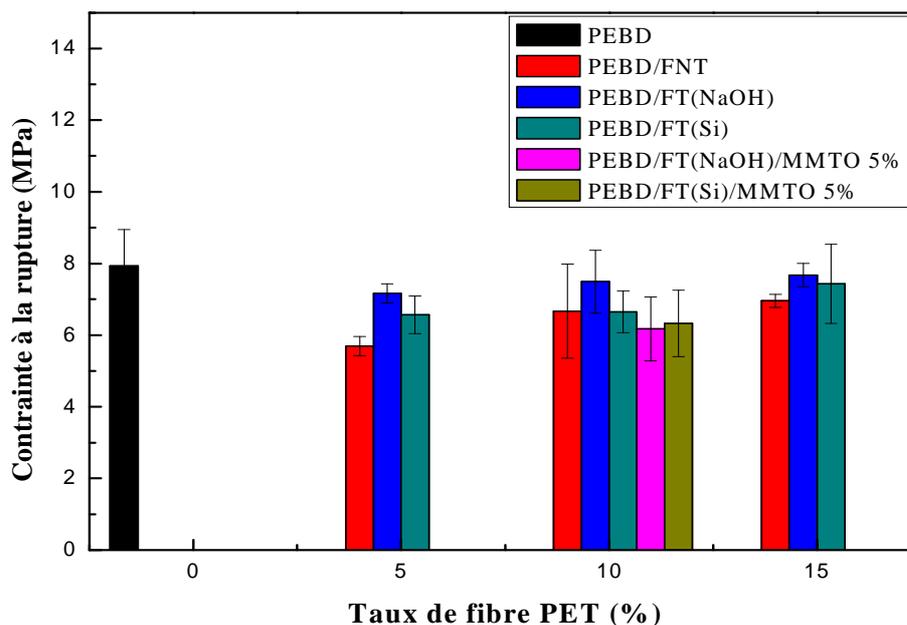


Figure VI-27 Variations de la contrainte à la rupture des composites avec et sans MMTO en fonction du taux de fibre PET et du traitement.

Après le traitement de surface de la fibre, une nette augmentation de la contrainte à la rupture a été mise en évidence, par suite aux actions des agents de traitements qui ont pu induire un effet bénéfique sur l'adhésion fibre/matrice. En effet, l'induction de la surface de la fibre par l'agent de couplage silane ou encore la transformation de sa surface lisse en une autre rugueuse et fibrilleuse, sont favorables à un meilleur accrochage et donc aussi à un transfert de contrainte plus efficace entre les deux constituants du composite. Cependant, il faut souligner le fait que l'augmentation de la contrainte à la rupture est relativement faible à celle observée dans le cas d'autres composites. Au fait, le caractère organique et flexible de la fibre PET ne permet pas de promouvoir la contrainte à la rupture de la matrice thermoplastique à une valeur aussi élevée que celle à laquelle on pourrait aboutir par suite à l'ajout d'une charge ou d'une fibre de nature minérale. Donc, du fait de sa faible contribution dans l'augmentation de la rigidité de la matrice, on ne peut noter qu'un accroissement discret de la contrainte.

L'ajout de la nanocharge MMTO semble également exercer un effet meilleur que celui qui a été mis en évidence dans le cas du PEBD, pour lequel il a été constaté que la combinaison de la MMTO à la fibre PET réduit notablement les caractéristiques à la rupture des composites [8]. Ainsi, la **figure VI-28** démontre clairement que lorsque la MMTO est

incorporée directement à la matrice ou au composite PEBD/fibre traitée, un effet synergétique est révélé par l'augmentation de la contrainte à la rupture suite à l'existence d'interactions physiques entre la matrice et la MMTO et entre la fibre et la MMTO.

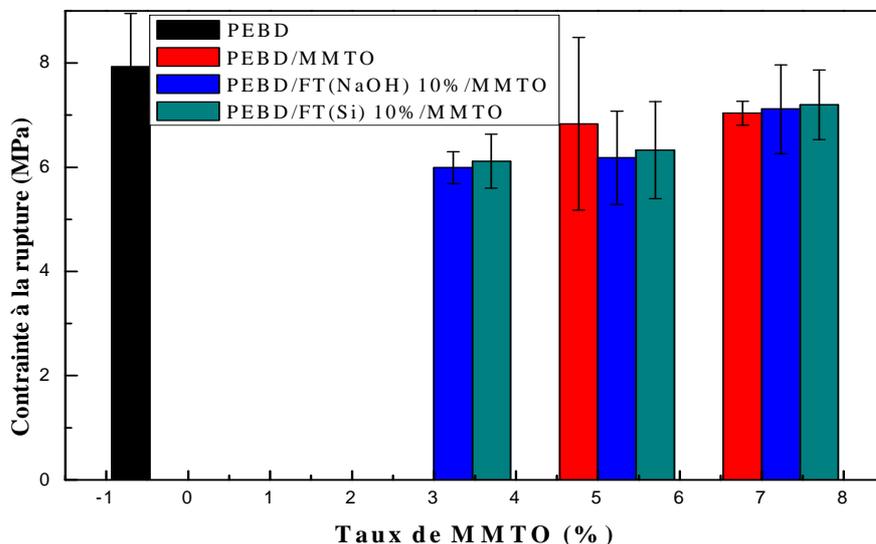


Figure VI-28 Variations de la contrainte à la rupture des composites hybrides PEBD/fibre PET/MMTO en fonction du taux de MMTO.

Enfin, le **tableau VI-5** montre que le PE-g-MA provoque une augmentation significative de la contrainte à la rupture des composites compatibilisés, à base de fibres traitées et non traitées, préparés avec et sans MMTO. Ceci est dû à l'amélioration de l'adhésion entre les différentes phases formant les composites, par suite aux éventuelles réactions entre les groupements anhydride du PE-g-MA et les hydroxyles portés par les fibres PET et la MMTO.

Tableau VI-5 Valeurs de la contrainte à la rupture des composites avant et après l'incorporation du PE-g-MA.

Formulation	Contrainte à la rupture (MPa)	Erreur
PEBD	7,92	1,02
PEBD/FNT 10%%	6,67	1,32
PEBD/FNT 10%/PE-g-MA 10%	10,95	0,21
PEBD/FNT 10%/MMTO 5%/PE-g-MA 10%	8,17	0,24
PEBD/FT(Si) 10%	6,65	0,59
PEBD/FT(Si) 10%/PE-g-MA 10%	9,30	0,65
PEBD/FT(Si) 10%/MMTO 5%/PE-g-MA 10%	9,16	1,47

b) Variations de la déformation à la rupture

Par ailleurs, la **figure VI-29**, exprimant les variations de la déformation à la rupture en fonction du taux de fibre, a montré 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 du manque de mouillabilité par la matrice s'accroissent, causant ainsi la diminution de la déformation à la rupture. Aussi, il paraît que l'effet des enchevêtrements des fibres et de leur mauvaise dispersion au sein de la matrice domine sur celui des traitements, dont les effets sont, ainsi, camouflés par la présence de défauts initiateurs de la rupture fragile des composites à fibres traitées par le NaOH et le silane.

D'autre part, l'ajout de la montmorillonite organophile diminue aussi la déformation à la rupture du PEBD, mais pas d'une manière aussi brutale que dans le cas des fibres, comme c'est représenté par la **figure VI-30**. Or, quand les deux charges sont présentes ensemble dans la matrice, la déformation à la rupture est dramatiquement affectée, tel qu'il est illustré par les **figures VI-29** et **VI-30**.

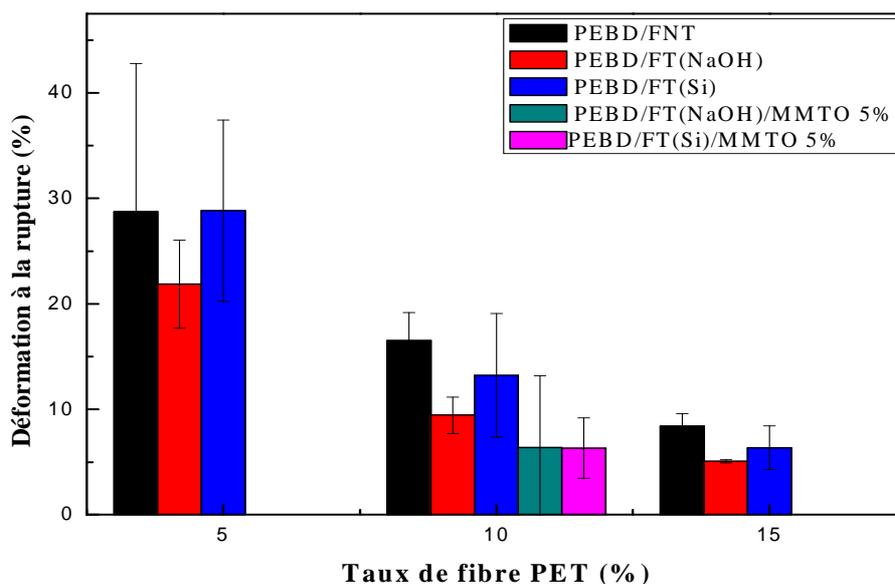


Figure VI-29 Variations de la déformation à la rupture des composites avec et sans MMTO en fonction du taux de fibre PET et du traitement.

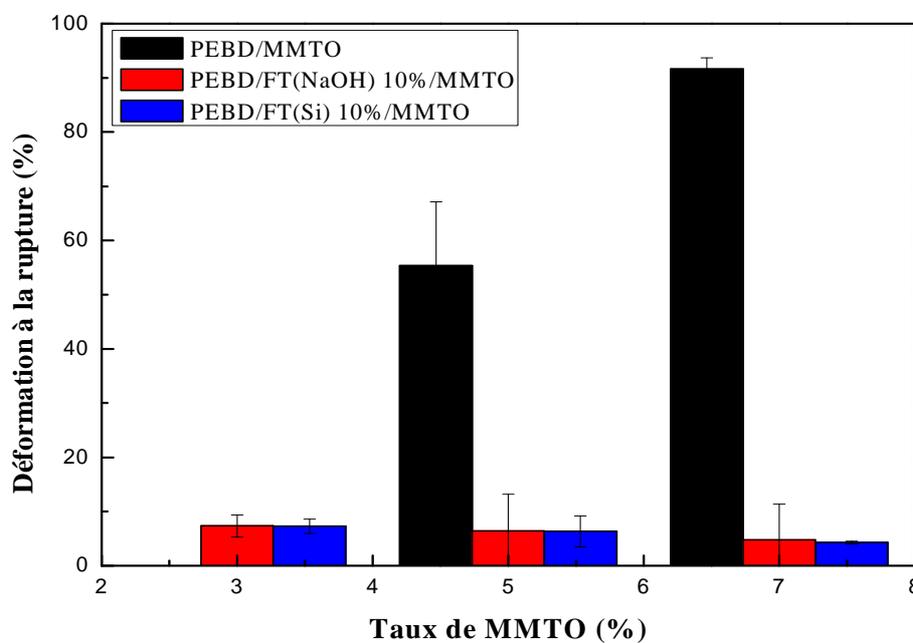


Figure VI-30 Variations de la déformation à la rupture des composites hybrides PEBD/ fibre PET/MMTO en fonction du taux de MMTO.

Par ailleurs, le **tableau VI-6**, donnant les valeurs de la déformation à la rupture des composites PEBD/FNT/PE-g-MA et des composites hybrides PEBD/FNT/MMTO/PE-g-MA en fonction du taux de fibre, montre qu'en présence de fibres seules, une légère augmentation est obtenue par contre, quand les deux charges sont combinées, la rupture fragile des composites hybrides est encore notée, car le problème de mauvaise dispersion se pose toujours, ajouté à l'augmentation relative de la rigidité des ces matériaux.

Tableau VI-6 Variations de la déformation à la rupture des composites avant et après l'ajout du PE-g-MA.

Formulation	Déformation à la rupture (%)	Erreur
PEBD/FNT 10%	16,52	2,65
PEBD/FNT 10%/PE-g-MA 10%	24,83	3,98
PEBD/FNT 10%/MMTO 5%/PE-g-MA 10%	7,27	1,19
PEBD/FT(Si) 10%	13,20	5,85
PEBD/FT(Si) 10%/PE-g-MA 10%	11,37	1,38
PEBD/FT(Si) 10%/MMTO 5%/PE-g-MA 10%	8,98	5,90

c) Variations du module d'élasticité

Enfin, la **figure VI-31**, exprimant les variations du module d'élasticité en fonction du taux de fibre, supporte parfaitement les variations de la contrainte et la déformation à la rupture. En effet, nous remarquons que le module des composites est d'autant plus élevé que le taux de fibres augmente, car par sa présence, la fibre induit une certaine rigidité qui s'est traduite par la diminution de la déformation à la rupture. Les effets des traitements de surface sont insignifiants du fait du caractère physique des interactions entre les fibres traitées et la matrice. Par ailleurs, l'ajout de la MMTO se traduit par l'augmentation du module à fois du PEBD et des composites à fibres PET, par suite à sa contribution dans la rigidité des composites, comme le montre la **figure VI-32**.

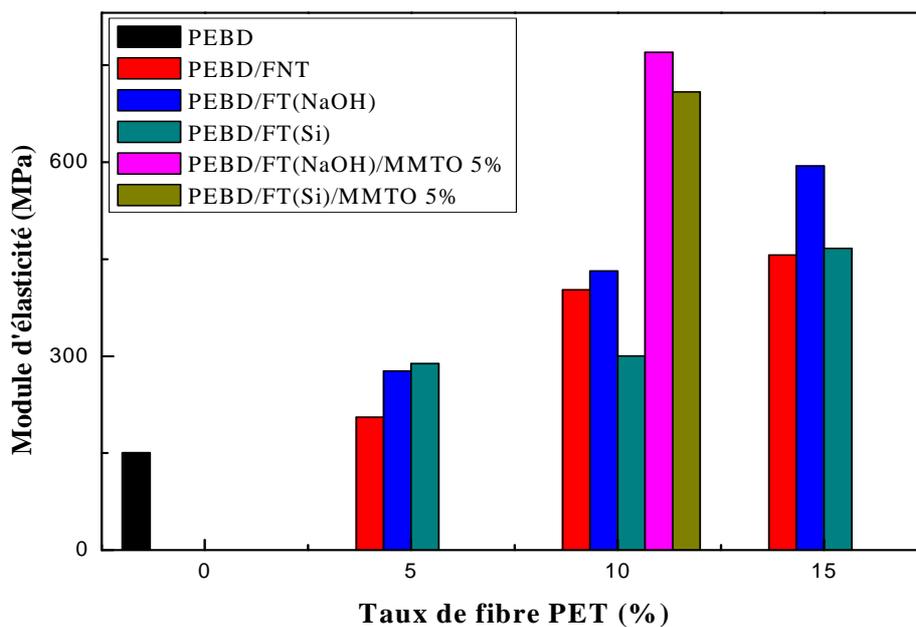


Figure VI-31 Variations du module d'élasticité des composites avec et sans MMTO en fonction du taux de fibre PET et du traitement.

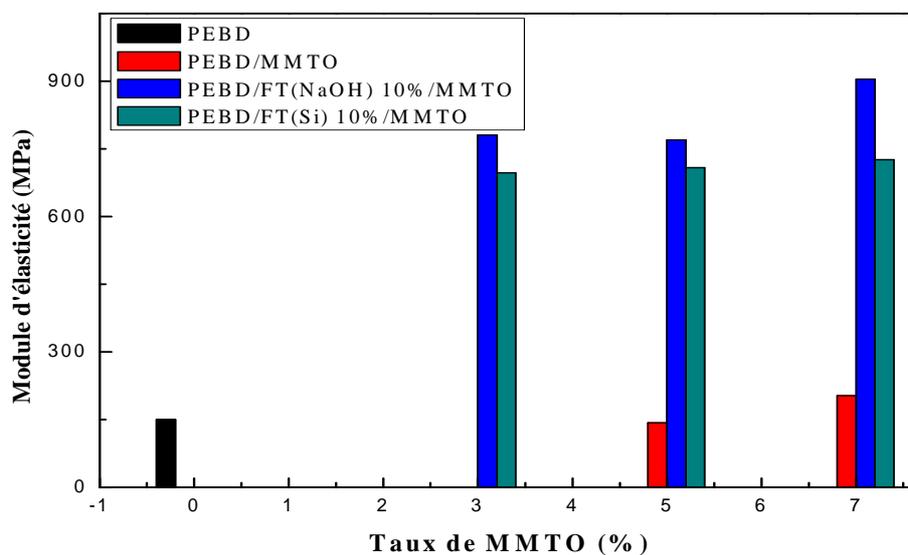


Figure VI-32 Variations du module d'élasticité des nanocomposites hybrides PEBD/fibre PET/MMTO en fonction du taux de montmorillonite.

En ce qui concerne les valeurs du module d'élasticité des composites après l'ajout du PE-g-MA, le **tableau VI-7** montre une augmentation avec la présence de la fibre et de la MMTO par suite à la réaction de leurs hydroxyles avec les groupes anhydrides du compatibilisant et, par conséquent, l'accroissement relative de la rigidité des composites.

Tableau VI-7 Variations du module d'élasticité des composites PEBD/fibre FNT ou FT/PE-g-MA avec et sans MMTO en fonction du taux de fibre.

Formulation	Module d'élasticité (MPa)
PEBD/FNT 10%	402,63
PEBD/FNT 10%/PE-g-MA 10%	626,89
PEBD/FNT 10%/MMTO 5%/PE-g-MA 10%	644,67
PEBD/FT(Si) 10%	300,24
PEBD/FT(Si) 10%/PE-g-MA 10%	472,11
PEBD/FT(Si) 10%/MMTO 5%/PE-g-MA 10%	402,47

I-5-2 Résultats de l'essai de choc

Les variations de la résistance au choc Izod avec entaille des composites PEBD/fibre PET (traitée et non traitée) avec et sans MMTO en fonction des taux de fibre et de montmorillonite sont représentées par les **figures VI-33** et **VI-35**.

D'après la **figure VI-33**, qui donne les variations de la résilience en fonction du taux de fibre et des traitements, nous remarquons que l'incorporation de la fibre PET au sein du PEBD 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 polyester au sein de la matrice polyoléfine pour laquelle elles n'ont aucune affinité, engendre une mauvaise dispersion et donc des sites de concentrations locales de contraintes, considérés comme des zones de défauts initiateurs de la rupture fragile des composites.

Pour ce qui est des composites contenant les fibres traitées par le NaOH et le silane, nous avons remarqué que les traitements induisent une amélioration notable des résiliences des composites relativement à ceux à fibres non traitées. En effet, le traitement par le NaOH induit une fibrillation à la surface de la fibre, ce qui a pour conséquence la promotion de l'accrochage de celle-ci à la matrice. Aussi, le traitement par le silane crée un pontage entre la fibre et la matrice, ce qui assure un transfert de contrainte efficace entre ces deux composants.

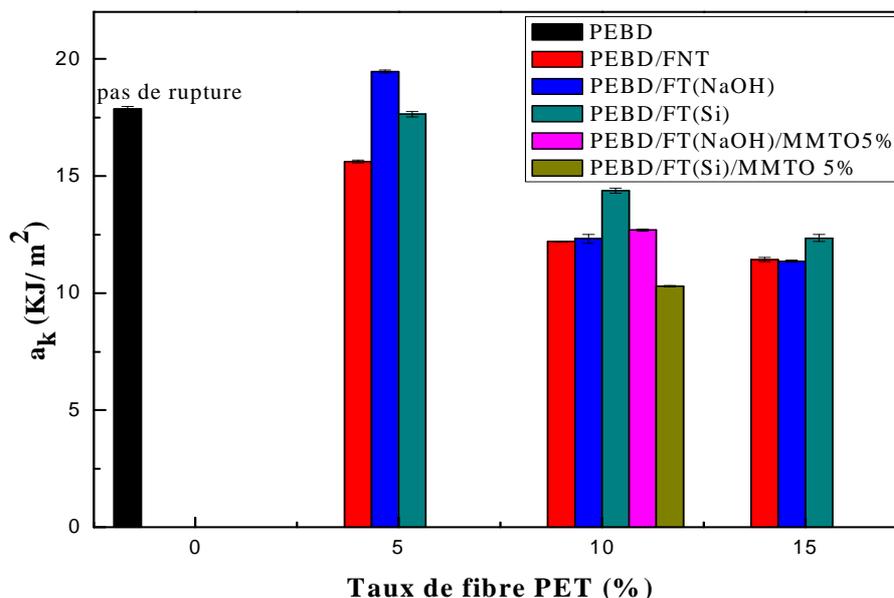


Figure VI-33 Variations de la résilience des composites PEBD/fibre PET et PEBD/fibre PET /MMTO en fonction du taux de fibre et du traitement.

La **figure VI-34** donne les variations de la résilience en fonction du taux de montmorillonite. Les courbes montrent clairement une légère amélioration après l'incorporation de l'argile. Mais en présence de la fibre, les composites hybrides exhibent des résiliences plus faibles à cause de l'augmentation de la rigidité et les phénomènes à l'interface. Aussi, il a été conclu que plus le taux de MMTO est important, plus la résilience des composites est faible. Ce fait est attribué à la formation de zones de concentrations de contraintes par suite aux enchevêtrements des fibres les unes avec les autres et à leurs mauvaise dispersion dans la matrice. Ainsi, ce mode de renfort provoque d'importantes concentrations locales de contraintes aux interfaces ainsi que dans certaines zones de la matrice et ce à cause de la présence probable d'agrégats de MMTO et de fibres. Cette décroissance de la résistance à l'impact est également expliquée par les faibles interactions (interactions d'ordre physique) entre la matrice et les charges et donc la mauvaise adhésion entre ces composants, malgré les traitements de surface des fibres PET.

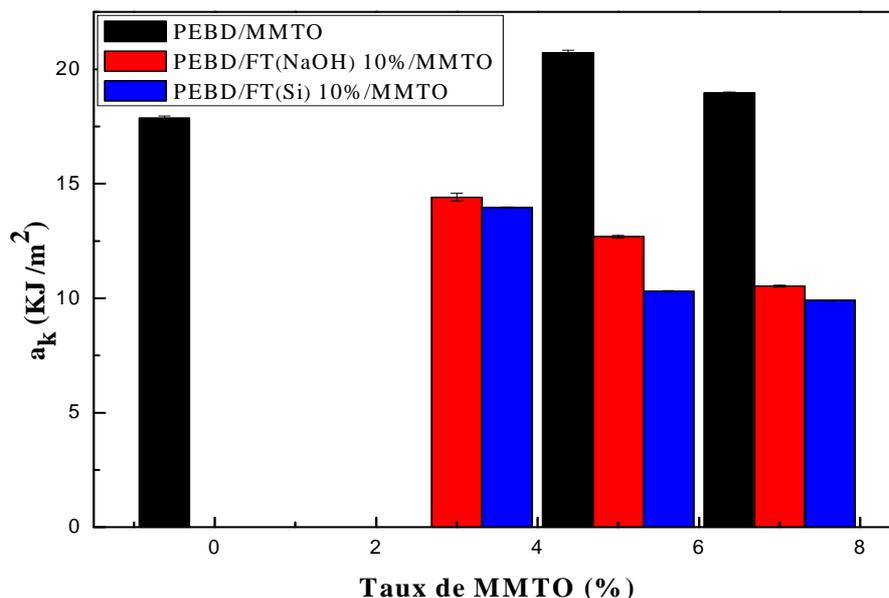


Figure VI-34 Variations de la résilience des composites hybrides PEBD/FT/MMTO en fonction du taux de MMTO.

La **figure VI-35** donne les variations de la résilience après l'ajout de l'agent compatibilisant PE-g-MA. Les résultats montrent une promotion significative de la résilience des composites à fibres traitées et non traitées après l'ajout du PE-g-MA qui contribue également à une amélioration considérable de la résistance au choc de composites hybrides dont la résilience décroît quand la MMTO est ajoutée aux composites à fibres. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de l'analyse infrarouge qui ont mis en évidence la disparition de la bande du groupe carbonyle par suite à sa réaction avec les groupements hydroxyles de la MMTO et de la fibre PET, ce qui est synonyme d'une meilleure adhésion entre ces deux charges et le PE-g-MA, qui de l'autre côté, établit avec les chaînes de la matrice des interactions du type Van Der Waals.

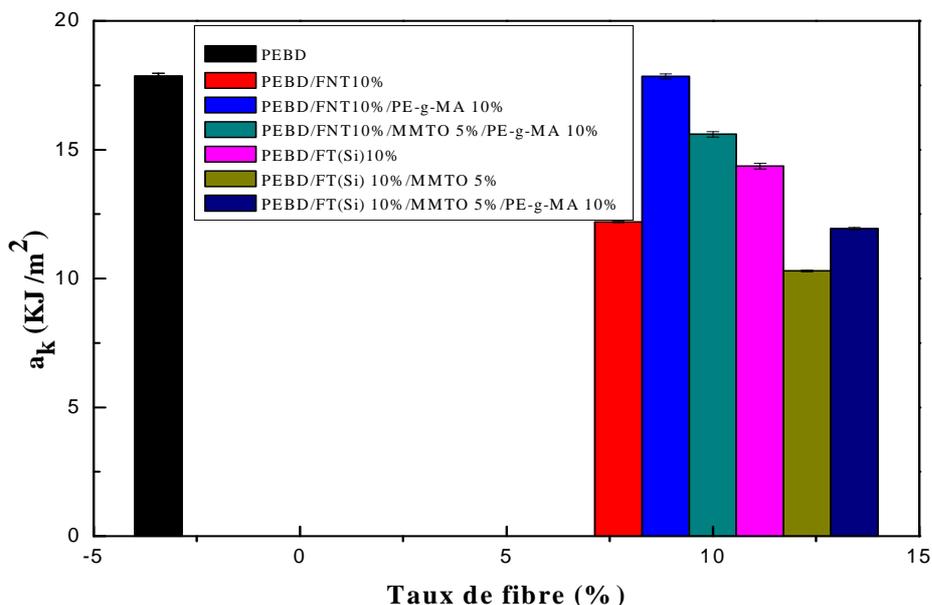


Figure VI-35 Variations de la résilience des composites à fibres PET traitées et non traitées avec et sans MMTO et avant et après l'ajout du PE-g-MA.

I-5-3 Mesure de la densité des composites

Les variations de la densité des composites à base de PEBD en fonction du taux de fibre PET et/ou de montmorillonite sont données par le **tableau VI-8**. Nous remarquons que la densité des composites hybrides est restée constante malgré le taux assez élevé de fibre et l'ajout de l'argile modifiée. En effet, la fibre PET est légère, ce qui fait que même si son taux dans le composite est important, sa contribution dans la masse totale d'un échantillon de composite reste faible. Ce résultat constitue un avantage en faveur du composite, étant donné que la légèreté d'une structure est aussi un atout très recherché après la promotion des performances d'un matériau.

Tableau VI-8 Variations de la densité des composites en fonction du taux de fibres PET, des traitements de surface et de l'ajout de la MMTO et du PE-g-MA.

Formulation	Densité
PEBB	0,92
PEBD/MMTO 3%	0,93
PEBD/MMTO 5%	0,94
PEBD/MMTO 7%	0,97
PEBD/FNT 5%	0,93
PEBD/FNT 10%	0,95
PEBD/FNT 15%	0,96
PEBD/FT(NaOH) 5%	0,94
PEBD/FT(NaOH) 10%	0,96
PEBD/FT(NaOH) 15%	0,98
PEBD/FT(Si) 5%	0,94
PEBD/FT(Si) 10%	0,95
PEBD/FT(Si) 15%	0,97
PEBD/FT(NaOH) 10%/MMTO 3%	0,97
PEBD/FT(NaOH) 10%/MMTO 5%	0,98
PEBD/FT(NaOH) 10%/MMTO 7%	0,99
PEBD/FT(Si) 10%/MMTO 3%	0,97
PEBD/FT(Si) 10%/MMTO 5%	0,98
PEBD/FT(Si) 10%/MMTO 7%	0,99
PEBD/FNT 10%/MMTO 5%/PE-g-MA 10%	0,98
PEBD/FT(Si) 10%/MMTO 5%/PE-g-MA 10%	0,97
PEBD/FNT 10%/ PE-g-MA 10%	0,95
PEBD/FT(Si) 10%/ PE-g-MA 10%	0,96

Références bibliographiques

- [1] **A. E. G. Merdes**. "Utilisation du Tissu de Fibre de Carbone (TFC) dans la réparation et le renforcement des poutres en béton armé". Thèse Doctorat. Constantine: Université Des Frères Mentouri, 2005, 135 p.
- [2] **M. W. Lertwimolnun**. "Réalisation de nanocomposites PP/Argile par extrusion Bivis". Thèse Doctorat. Paris: École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006, 245 p.
- [3] **J.Prachayawarakorn**, P. Sangnitdej, P. Boonpasith. "Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene". Carbohydrate Polymers Vol. 81, 2010, pp. 425-433.
- [4] Caractéristique du vinyltriméthoxysilane, [en ligne]: disponible sur "[http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/235768?lang=en ®ion=DZ](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/235768?lang=en®ion=DZ), (consulté le: 25/05/2015).
- [5] **C. Saujanya**, S. Radhakrishnan. "Structure development and properties of PET fiber filled PP composites". Polymer, Vol. 42, 2001, pp. 4537-4548.
- [6] **F. Ke** , X. Jiang, H. Xu, J. Ji, Y. Su. "Ternary nano- CaCO₃/poly(ethylene terephthalate) fiber/polypropylene composites: Increased impact strength and reinforcing mechanism". Composites Science and Technology, Vol. 72, 2012, pp. 574-579.
- [7] **N. Kadri**. "Etude des propriétés des composites PEHD/fibres R-PET et PEHD/SEBS-g-MA/fibres R-PET: Effets du taux et du traitement de surface de la fibre". Mémoire Magister, Option Génie des polymères. Université Ferhat Abbas Setif-1-, 2014, 91 p.
- [8] **M. Souakir**. "Caractérisations des composites hybrides PEHD/fibre PET/montmorillonite organophile: Étude des effets de la composition et du traitement de surface". Mémoire Magister. Option Génie des polymères. Université Ferhat Abbas Setif-1-. 2014. 105 p.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'objectif général de ce travail, entrepris au niveau du Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), était d'étudier l'évolution des propriétés structurales, mécaniques, rhéologiques et thermiques des composites à base d'une matrice polyéthylène à basse densité renforcée par les fibres synthétiques provenant de la régénération des bouteilles post-consommation en PET et par une montmorillonite organophile. A cause du manque d'affinité entre les différents constituants des composites, des traitements de surface par l'agent de couplage silane et par le NaOH ont été entrepris dans le but de promouvoir l'adhésion de la fibre à la matrice. Une autre voie de renforcement de l'interface par l'agent compatibilisant PE-g-MA a également été envisagée. Au terme de l'étude expérimentale réalisée, nous avons pu dégager des conclusions qui peuvent être résumées comme suit:

Du point de vue analyse structurale

➤ Les résultats de l'analyse infrarouge à transformé de Fourier et de la diffraction des rayons X de la fibre avant et après traitements n'ont pas mis en évidence des variations notables sur la structure de la fibre du fait qu'ils concernent essentiellement sa surface. Aussi, l'analyse IRTF a permis de confirmer la restriction des affinités entre les constituants des composites à des interactions d'ordre physique uniquement,

➤ Par ailleurs, les résultats de l'analyse DRX a montré que l'incorporation de la fibre PET et de la montmorillonite organophile n'affecte pas les distances inter-réculaires et la taille des cristaux du PEBD, quelque soit les taux de charges incorporés et malgré les traitements de surface de la fibre,

➤ Aussi, l'analyse IRTF des composites compatibilisés a révélé que la bande caractéristique du groupe anhydride du PE-g-MA a disparu par suite à sa réaction avec les hydroxyles de la fibre PET.

Du point de vue analyse thermique

➤ Les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle ont mis en évidence une légère variation de la cristallinité avec le taux de fibres, et l'ajout de la MMTO et du PE-g-MA.

Du point de vue analyse rhéologique

La caractérisation rhéologique par l'étude des variations du couple de malaxage et la mesure de l'indice de fluidité a permis de déduire que:

- le couple de malaxage est principalement conditionné par le taux de fibre ajouté à la formulation, car il n'est affecté ni par le traitement de surface de la fibre, ni par le taux de montmorillonite et la compatibilisation,
- l'indice de fluidité des composites diminue en fonction des taux de fibres, de montmorillonite organophile et de l'ajout de l'agent compatibilisant PE-g-MA,

Du point de vue propriétés mécaniques

La caractérisation mécanique des composites PEBD/fibre PET, PEBD/fibre PET/PE-g-MA et des composites hybrides PEBD/fibre PET/MMTO et PEBD/fibre PET/MMTO/ PE-g-MA permet de dégager les constatations suivantes:

- Une légère augmentation de la contrainte à la rupture pour les taux de fibres non traitées et traitées par le NaOH et le silane. Aussi, une augmentation de la contrainte à la rupture est notée par suite à l'incorporation de la montmorillonite et l'agent compatibilisant au composites PEBD/fibre PET,
- La diminution de la déformation à la rupture des composites en fonction des taux de fibres et de montmorillonite et ce même après l'ajout du PE-g-MA,
- Une augmentation du module d'élasticité des composites et des nanocomposites avec l'ajout de la fibre, de la montmorillonite et de l'agent compatibilisant,

La densité des composites hybrides est restée constante malgré le taux assez élevé de fibre et l'ajout de l'argile modifiée. Ce résultat constitue un avantage en faveur du composite, étant donné que la légèreté d'une structure est aussi un atout très recherché après la promotion des performances d'un matériau.

PERSPECTIVES

Pour une poursuite potentielle de ce travail, nous avons formulé les perspectives suivantes:

- Observations de l'état de dispersion et des morphologies des deux types de composites par microscopies optique et électronique,
- Incorporation de la fibre PET à d'autres types de matrices,
- Faire une étude comparative avec d'autres fibres utilisées comme renforts pour polymères.

Résumé: L'objectif de cette étude a porté sur l'élaboration et la caractérisation de systèmes composites à matrice PEBD chargée de fibres PET et de montmorillonite organophile (MMTO). A cause du manque d'affinité entre ces divers composants, les fibres PET ont subi deux types de traitements, le premier physique par alcalinisation en utilisant comme réactif de la soude caustique, et le second chimique par un agent de couplage qui est le vinyltriméthoxysilane. Les interfaces PEBD/fibre PET et PEBD/MMTO ont également été renforcées par du polyéthylène à basse densité greffé par l'anhydride maléique (PE-g-MA). Pour la mise en évidence des effets des taux de MMTO et de fibres PET avant et après traitements et de l'ajout du PE-g-MA, les composites PEBD/fibre PET et PEBD/fibre PET/MMTO ont été soumis aux essais mécaniques (traction, choc), structuraux (diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)), thermique (analyse calorimétrique différentielle (DSC)) et rhéologique par le suivi des variations du couple de malaxage et la mesure de l'indice de fluidité. Les résultats de la DRX ont montré que les distances inter-lamellaires et les tailles des cristaux du PEBD ne sont pas influencées par l'ajout de la fibre et la MMTO, cependant des variations notables sont constatées sur le taux de cristallinité, comme le confirme les résultats de DSC. L'étude des propriétés mécaniques a révélé que le comportement à la rupture est principalement gouverné par le taux de fibre PET et est amélioré par l'ajout du PE-g-MA.

Mots clés : Polyéthylène basse densité, Fibre PET, Traitement de surface, Composites hybrides, Montmorillonite organophile, Agent compatibilisant.

Abstract: The aim of this study concerns the preparation and the characterization of composites systems consisting of LDPE as a matrix reinforced by PET fibers and organophilic montmorillonite (MMTO). Because of the lack of affinity between the different components, PET fibers were submitted to two types of treatments, the first one is physical by using soda as a reagent, and the second is chemical by vinyltrimethoxysilane. LDPE/PET fiber and LDPE/MMTO interfaces have also been reinforced by maleic anhydride grafted polyethylene (PE-g-MA). To highlight the effects of MMTO and PET fiber rates before an after treatments and PE-g-MA addition, LDPE/PET fiber and LDPE/PET fiber/MMTO have been characterized by mechanical (tension, impact), structural (X-rays diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)), thermal (differential scanning calorimetry (DSC)), and rheological tests by following torque variations and melt flow index measurements.

XRD results showed that the inter-lamellate distances and the crystal size of LDPE are not influenced by the addition of the reinforcements, but noticeable variations are deduced on the crystallinity of the composites, as it is confirmed by the DSC results. Also, the results of the mechanical properties study revealed that the composites behavior at break is principally governed by the PET fiber rate and that the effect of the surface treatment is relatively slight, contrary to PE-g-MA which promotes the mechanical resistance.

Key words: Low density polyethylene, Recycled PET fiber, Surface treatment, Hybrid composites, Organophilic montmorillonite, Compatibilizing agent.

ملخص الهدف من هذا البحث هو تحضير وتشخيص المركبات المهجنة المكونة من متعدد البولي إيثيلين الذي خضع لتخفيض الكثافة وألياف ال PET المرسكلة والموموريونيت المحبة للمواد العضوية. لنقص الترتيب بين هذه المركبات المختلفة. الياف ال PET للمعالجة بصنفيين من مساعي الانحام, الاول فيزيائي قاعدي هو NaOH, والثاني كيميائي وهو فينيل ثلاثي مؤكسد سيلان. المركبات متعدد البولي إيثيلان منخفض الكثافة وألياف ال PET المرسكلة. متعدد البولي إيثيلان منخفض الكثافة والموموريونيت المحبة للمواد العضوية تم ايضا تقويته بمتعدد البولي إيثيلان منخفض الكثافة الملقح بالانديريد مالييك, ولمعرفة معدل ومدى تأثير هذه المركبات قبل وبعد معالجة الالياف و اضافة متعدد البولي إيثيلان منخفض الكثافة المعالج بالانديريد مالييك قمنا بتجارب مختلفة ميكانيكية حرارية ...

تحليل الألياف و المركبات المهجنة بالأشعة السينية (DRX) قد أظهرت أن فاصل التصفيح inter-lamellaires لم تتأثر بإضافة الالياف و MMT ومهما كانت تراكيزها في المركب المهجن.

نتائج الخصائص الميكانيكية لم تظهر تحسينات معتبرة مما يوضح ضعف الروابط بين المبلر و MMT اما نتائج التحليل الحراري تظهر انخفاضاً في معدل كريستالينيتي من البولي إيثيلان منخفض الكثافة مع إضافة الألياف و الموموريونيت. المعالجة السطحية للألياف.

الكلمات المفتاحية البولي إيثيلان ذو كثافة منخفضة ، وألياف ال PET المرسكلة ، المعالجة السطحية، المصفوفة المهجنة، الموموريونيت المحبة للمواد العضوية، مساعد الانسجام.

