

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

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

MÉMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Génie des Polymères

Présenté par:

SOUAKIR Meriem

Thème

**Élaboration et caractérisations des composites hybrides
PEHD/fibres PET recyclés/montmorillonite organophile :
Étude des effets de la composition et du traitement de
surface de la fibre PET**

Date de soutenance: 28 /12 /2014

Jury:

Mr. N. HADDAOUI	Professeur	(U Sétif-1-)	Président
Mme M. GUESSOUM	Professeur	(U Sétif-1-)	Rapporteur
Mme S. NEKKAA	Professeur	(U Sétif-1-)	Examineur
Melle. F. ZOUKRAMI	Maître de conférences –A	(U Sétif-1-)	Examineur

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu en premier lieu, qu'il soit loué pour m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de **Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP)**, dirigé par monsieur N. HADDAOUI, professeur au département de Génie des Procédés de l'université SÉTIF -1-. C'est avec une grande gratitude que je le remercie pour m'y avoir accueillie et pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements au Pr. M. GUESSOUM d'avoir dirigé ce travail et pour tout le temps et les efforts qu'elle a consacré pour m'aider et m'orienter, ainsi pour sa grande qualité humaine.

J'adresse mes remerciements au Pr. S. NEKKAA et au Dr. F. ZOUKRAMI pour l'honneur qu'elles m'ont fait en acceptant d'être les examinatrices de ce mémoire.

Ma reconnaissance va également aux personnels du département de « Génie des procédés » et du Laboratoire de « LPCHP ».

Je ne saurais oublier d'exprimer ma profonde gratitude aux ingénieurs et techniciens des laboratoires des unités RET- PLAST, MAPROGAZ et PIPE-SETIF pour leur disponibilité et leur aide si précieuse.

Je tiens à remercier tous mes collègues et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans la réalisation de ce travail de recherche.

Mes sincères remerciements vont à mon époux K. LYAMINE et à mon fils IBRAHIM.

Mes remerciements les plus vifs et sincères vont également à mes parents et à ma famille pour leur soutien permanent.

DÉDICACES

A Ma grand-mère que Dieu la protège

*A Mes chers parents qui m'ont soutenu chaque instant de ma vie
scolaire et universitaire*

A Mon époux LYAMINE pour son soutien et son encouragement

A Mon fils IBRAHIM

A Mes sœurs, Mes belles sœurs et Mes frères

A toute ma famille et à tous ceux qui me sont chers

A tous mes ami (e) et collègues

SOMMAIRE

Remerciements.....	I
Dédicaces.....	II
Sommaire.....	III
Liste des figures.....	VIII
Liste des tableaux.....	XII
Liste des schémas.....	XIII
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Matériaux composites et nanocomposites

I.1 Généralités sur les matériaux composites.....	4
I.1.1 Définition d'un composite.....	4
I.1.2 Classification des matériaux composites.....	5
I.1.2.1 Classification suivant la nature des constituants ou composants.....	5
I.1.2.2 Classification suivant la forme des constituants.....	5
a. Composites à fibres.....	5
b. Composites à particules.....	5
I.1.3 Les renforts.....	6
I.1.3.1 Les différents types de renforts.....	6
a. Les charges particulières renforçantes.....	7
b. Les charges particulières inertes.....	7
c. Les renforts fibreux.....	7
I.1.3.2 Les principales fibres.....	8
a. Fibre de verre.....	8
b. Fibre de carbone.....	8
c. Fibre d'aramide.....	9
d. Fibre de bore.....	9
e. Autres natures de fibres.....	9
I.1.4 Interface matrice/renfort.....	9
I.1.5 Avantages et limitations des composites.....	10
I.2 Nanocomposites à renforts lamellaires.....	10
I.2.1 Définition d'un nanocomposite polymère.....	11
I.2.2 Procédés d'élaboration des nanocomposites polymère/argile.....	11
I.2.2.1 Polymérisation in-situ.....	11

I.2.2.2 Mélange en solution.....	12
I.2.2.3 La voie fondue.....	13
I.2.3 Morphologie des nanocomposites et caractérisation.....	15
I.2.4 Propriétés des nanocomposites.....	16
I.2.4.1 Influence de la nanocharge sur la cristallisation.....	16
I.2.4.2 Influence de la nanocharge sur la température de transition vitreuse.....	17
I.2.4.3 Propriétés mécaniques.....	18
I.2.4.4 Propriétés thermiques.....	19
a. La stabilité thermique.....	19
b. Propriétés de résistance au feu.....	19
I.2.4.5 Propriétés barrière.....	20
I.2.4.6 Autres propriétés des nanocomposites.....	20
a. Stabilité dimensionnelle.....	20
b. Biodégradabilité.....	21
c. Propriétés optiques.....	21
I.2.5 Applications des nanocomposites.....	21

Chapitre II Généralités sur la montmorillonite et la fibre PET

II.1 Les argiles lamellaires.....	22
II.1.1 Les phyllosilicates.....	22
II.1.2 Classification des minéraux argileux.....	23
II.1.2.1 Minéraux argileux T /O ou 1/1.....	23
II.1.2.2 Minéraux argileux T/O/T ou 2/1.....	24
II.1.2.3 Minéraux argileux T/O/T/O ou 2/1/1.....	24
II.1.3 Les montmorillonites (MMT).....	24
II.1.3.1 Présentation générale.....	24
II.1.3.2 Structure multiéchelle.....	25
a. Le feuillet.....	26
b. La particule primaire ou tactoïde.....	26
c. L'agrégat.....	26
II.1.3.3 Caractéristiques physiques des montmorillonites.....	27
a. La capacité d'échange cationique.....	27

b. La surface spécifique.....	28
c. Le gonflement.....	29
II.1.3.4 Nécessité du traitement organique des silicates lamellaires.....	29
II.2 Recyclage et valorisation du PET.....	30
II.2.1 Les différents modes de recyclage ou valorisation.....	31
II.2.1.1 Le recyclage chimique.....	31
II.2.1.2 La valorisation énergétique.....	31
II.2.1.3 Le recyclage mécanique.....	32
II.2.2 Les contaminants du PET recyclé.....	32
II.2.2.1 Les contaminants producteurs d'acide.....	32
II.2.2.2 L'acétaldéhyde.....	33
II.2.2.3 L'eau.....	33
II.2.3 Propriétés nécessaires au PET recyclé.....	34
II.2.4 Utilisation du PET recyclé mécaniquement.....	34
II.2.5 Procédé de transformation du PET en fibres polyester.....	34
II.2.5.1 Préparation des paillettes du PET.....	34
II.2.5.2 Transformation des paillettes du PET en fibre de polyester.....	35
II.2.6 Concept de fibre.....	36
II.2.7 Propriétés et application de la fibre PET.....	37

Chapitre III Incorporation des fibres PET et de nanocharges comme renforts pour matériaux composites

III.1 Effet du rapport diamètre/longueur sur les propriétés des composites.....	39
III.2 Effets de la fibre de PET sur les propriétés thermiques du PP.....	40
III.3 Compatibilisation des composites à fibres PET.....	43
III.4 Composites hybrides à fibres PET.....	44
III.5 Composites résines thermodurcissables/fibres PET.....	47
III.6 Renforcement du caoutchouc naturel par les fibres PET.....	48

Chapitre IV Matériaux et techniques expérimentales

IV.1 Présentation des matériaux utilisés.....	51
IV.1.1 Le polyéthylène haute densité.....	51

IV.1.2 Les renforts.....	51
IV.1.2.1 La fibre PET.....	51
IV.1.2.2 La montmorillonite organophile.....	52
IV.1.3 Agent de traitement de surface.....	52
IV.2 Traitements de surface des fibres PET par mercerisage.....	53
IV.3 Préparation des composites (PEHD/Fibre PET/OMMT).....	53
IV.4 Caractérisations des composites.....	54
IV.4.1 Eude des propriétés rhéologiques.....	54
IV.4.1.1 Variations du couple de malaxage.....	54
IV.4.1.2. Mesures de l'indice de fluidité.....	54
IV.4.2 Analyse structurale des composites.....	55
IV.4.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	55
IV.4.2.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	55
IV.4.3 Essais mécaniques.....	56
IV.4.3.1 Préparation des éprouvettes par compression pour les essais mécaniques.....	56
IV.4.3.2 Essai de traction.....	56
IV.4.3.3 Essai de choc Izod.....	56
IV.4.4 Caractérisations thermiques des composites.....	57
IV.4.4.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	57
IV.4.4.2 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	57
IV.4.5 Mesure de la densité des composites.....	58

Chapitre V Résultats et discussions

V.1 Résultats de l'analyse infrarouge.....	59
V.1.1 Analyse infrarouge de la fibre PET avant et après traitement.....	59
V.1.2 Analyse infrarouge des composites PEHD/fibre PET.....	60
V.1.3 Analyse infrarouge de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN.....	61
V.1.4 Analyse infrarouge des nanocomposites PEHD /montmorillonite organophile....	62
V.1.5 Analyse infrarouge des nanocomposites hybrides PEHD /fibre PET/OMMT.....	62
V.2 Résultats de la diffraction des rayons X.....	63
V.2.1 Diffractogrammes RX de la fibre PET avant et après traitement.....	63
V.2.2 Diffractogrammes RX des composites PEHD/fibre PET.....	64

V.2.3 Diffractogrammes RX de la montmorillonite organophile.....	65
V.2.4 Diffractogrammes RX des nanocomposites PEHD/montmorillonite organophile.....	66
V.2.5 Diffractogrammes RX des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT...	66
V.3 Résultats des essais rhéologiques.....	68
V.3.1 Variations du couple de malaxage en fonction du taux de fibre et d'OMMT.....	68
V.3.2 Variations de l'indice de fluidité en fonction du taux de fibre et d'OMMT.....	72
V.4 Résultats des essais mécaniques.....	73
V.4.1 Résultats de l'essai de traction.....	73
V.4.2 Résultats de l'essai de choc.....	78
V.5 Mesure de la densité des composites hybrides.....	80
V.6 Étude des propriétés thermiques des composites hybrides.....	82
V.6.1 Résultats de l'analyse thermogravimétrique.....	82
V.6.1.1 Stabilité thermique de la fibre PET avant et après traitement.....	82
V.6.1.2 Effets du taux et du traitement sur la stabilité thermique des composites.....	83
V.6.1.3 Effets de la montmorillonite sur la stabilité thermique des nanocomposites.....	87
V.6.1.4 Effets de la fibre PET et de la montmorillonite sur la stabilité thermique des nanocomposites hybrides.....	88
V.6.2 Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle.....	90
V.6.2.1 Effets du taux et du traitement de la fibre sur la cristallinité des composites.....	90
V.6.2.2 Effet de la montmorillonite sur la cristallinité des composites.....	92
Conclusion générale.....	95
Perspectives.....	97
Références bibliographiques.....	98

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Schématisation de la polymérisation in-situ d'un nanocomposite lamellaire.....	12
Figure I.2 Schéma de l'élaboration de nanocomposites par mélange en solution.....	13
Figure I.3 Schématisation de l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu.....	14
Figure I.4 Différents états de dispersion d'une argile dans un polymère.....	15
Figure I.5 Température de cristallisation du polypropylène non chargé (a) et des nanocomposites contenant: 1% (b), 3 % (c), 5% (d) et 7% (e) de montmorillonite organophile.....	17
Figure I.6 Schéma représentatif de la tortuosité dans les polymères nanocomposites.....	20
Figure I.7 Biodégradation accélérée d'un polylactide (PLA) en présence de 4% de montmorillonite modifiée.....	21
Figure II.1 Structure cristallographique en feuillets des phyllosilicates.....	23
Figure II.2 Structure cristallographique de la montmorillonite.....	25
Figure II.3 Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	26
Figure II.4 Nanofeuillet de montmorillonite.....	26
Figure II.5 Schéma représentatif du processus d'échange cationique entre les cations alcalins (Na^+) et les ions alkylammonium.....	28
Figure II.6 Échange d'ions à la surface des feuillets de la montmorillonite.....	30
Figure II.7 Collecte des bouteilles PET en Europe.....	31
Figure II.8 Processus de fabrication des fibres en PET.....	36
Figure II.9 Fibre discontinues de PET recyclé.....	37
Figure III.1 Données expérimentales dans le cas de l'essai de choc Izod effectué pour le composite PP/fibre de PET avec deux diamètres de fibres.....	39
Figure III.2 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.....	41
Figure III.3 Micrographies optiques du PP contenant 10% de fibres PET à différentes étapes de sa cristallisation à 105°C.....	42
Figure III.4 Microphotographies optiques du PP-g-MA à 10% d'anhydride maléique et 7% de fibre PET cristallisé isothermiquement à 115 °C.....	43
Figure III.5 Microphotographies des surfaces de fracture des composites PP/copolymère éthylène octène (75/25) (a) et (25/75) (b) contenant 10% de fibre PET.....	44

Figure III.6 Microphotographies du PP et de ses composites: PP(a), PP/CaCO ₃ (b), PP/fibre PET (c), PP/ CaCO ₃ /fibre PET (d).....	46
Figure III.7 Diffractogrammes du PP et ses composites.....	46
Figure IV.1 Fibre PET découpée.....	52
Figure IV.2 Montage du traitement des fibres PET par mercerisation.....	53
Figure V.1 Spectres infrarouge des fibres PET non traitées et traitées par le NaOH.....	59
Figure V.2 Spectres infrarouge du PEHD et des composites PEHD/FNT et PEHD/FT à 20% de fibre PET.....	60
Figure V.3 Spectre infrarouge de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN.....	61
Figure V.4 Spectres IRTF du PEHD, de l'OMMT et du nanocomposite PEHD/OMMT (5%).....	62
Figure V.5 Spectres infrarouge du PEHD et des nanocomposite hybrides PEHD/fibre PET à 20% de fibre traitée et non traitée et avec et sans montmorillonite.....	63
Figure V.6 Diffractogrammes RX de la fibre PET avant et après traitement par le NaOH.....	64
Figure V.7 Diffractogrammes RX des composites PEHD/FNT à différents taux de fibre PET.....	65
Figure V.8 Diffractogramme RX de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN.....	65
Figure V.9 Diffractogrammes RX des nanocomposite PEHD/OMMT à différents taux de montmorillonite.....	66
Figure V.10 Diffractogrammes des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT.....	67
Figure V.11 Variations du couple de malaxage des composites PEHD/FNT en fonction du temps et du taux de fibre.....	68
Figure V.12 Variations du couple de malaxage des nanocomposites PEHD/OMMT en fonction du temps et du taux de montmorillonite.....	69
Figure V.13 Variations du couple de malaxage des nanocomposites hybrides PEHD /FNT/ OMMT (5%) en fonction du temps et du taux de fibre.....	69
Figure V.14 Variations du couple de malaxage des composites PEHD/OMMT (5%) préparés en présence de fibres PET traitées et non traitées à 20% en fonction du temps.....	70
Figure V.15 Variations du couple de malaxage à la stabilité des composites et des nanocomposites hybrides en fonction du taux de fibre PET avant et après traitement.....	71
Figure V.16 Variations du couple de malaxage à la stabilité des composites hybrides à 20% de fibre PET avec et sans traitement en fonction du taux de montmorillonite.....	71
Figure V.17 Variations de l'indice de fluidité des nanocomposites hybrides PEHD/fibre	

PET /OMMT en fonction du taux de fibre.....	72
Figure V.18 Variations de l'indice de fluidité des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/ OMMT en fonction du taux de montmorillonite.....	73
Figure V.19 Variations de la contrainte à la rupture des composites avec et sans OMMT en fonction du taux de fibre PET et du traitement.....	74
Figure V.20 Variations de la contrainte à la rupture des nanocomposites hybrides PEHD/ fibre PET/OMMT en fonction du taux de montmorillonite.....	75
Figure V.21 Variations de la déformation à la rupture des composites avec et sans montmorillonite en fonction du taux de fibre PET et du traitement.....	76
Figure V.22 Variations de la déformation à la rupture des nanocomposites hybrides PEHD/ fibre PET/OMMT en fonction du taux de montmorillonite.....	76
Figure V.23 Variations du module d'élasticité des composites avec et sans montmorillonite en fonction du taux de fibre PET et du traitement.....	77
Figure V.24 Variations du module d'élasticité des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT en fonction du taux de montmorillonite.....	78
Figure V.25 Variation de la résilience des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/ OMMT en fonction du taux de fibre et du traitement.....	79
Figure V.26 Variation de la résilience des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT en fonction du taux de montmorillonite.....	80
Figure V.27 Variation de la densité des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT en fonction du taux de fibre PET.....	81
Figure V.28 Variation de la densité des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT en fonction du taux de montmorillonite.....	81
Figure V.29 Thermogrammes TG des fibres PET non traitées et traitées.....	82
Figure V.30 Thermogrammes DTG des fibres PET non traitées et traitées.....	83
Figure V.31 Thermogrammes TG du PEHD et des composites PEHD/FNT à 20 et 30% de fibres PET.....	84
Figure V.32 Thermogrammes DTG du PEHD et des composites PEHD/FNT à 20 et 30% de fibres PET.....	84
Figure V.33 Thermogrammes TG du PEHD et des composites PEHD/FT à 20 et 30% de fibres PET.....	85
Figure V.34 Thermogrammes DTG du PEHD et des composites PEHD/FT à 20 et 30% de fibres PET.....	85

Figure V.35 Thermogrammes TG des composites PEHD/FNT et PEHD/FT à 30 % de fibres PET.....	86
Figure V.36 Thermogrammes DTG des composites PEHD/FNT et PEHD/FT à 30 % de fibres PET.....	86
Figure V.37 Thermogrammes TG du PEHD et des nanocomposites PEHD/OMMT à 5 et 7% de montmorillonite.....	87
Figure V.38 Thermogrammes DTG du PEHD et des nanocomposites PEHD/OMMT à 5 et 7% de montmorillonite.....	87
Figure V.39 Thermogrammes TG des nanocomposites hybrides PEHD/FNT/OMMT et PEHD/FT/OMMT à 20% de fibres PET.....	88
Figure V.40 Thermogrammes DTG des nanocomposites hybrides PEHD/FNT/OMMT et PEHD/FT/OMMT à 20% de fibres PET.....	89
Figure V.41 Thermogramme du PEHD.....	90
Figure V.42 Thermogrammes du PEHD et des composites PEHD/FNT à 20% et 30% de fibre PET.....	91
Figure V.43 Thermogrammes du PEHD et des composites PEHD/FT à 20% et 30% de fibre PET.....	91
Figure V.44 Thermogrammes du PEHD et des composites PEHD/fibre PET à 30% de fibre non traitée et traitée par le NaOH.....	92
Figure V.45 Thermogrammes du PEHD et des nanocomposites PEHD/OMMT à 5 et 7% de montmorillonite.....	93
Figure V.46 Thermogrammes du PEHD et des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT à 5% de montmorillonite et à 20 et 30% de fibre.....	94

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 Variations dans les proportions des phases cristallines α et γ du Nylon 6, dues à l'introduction de la montmorillonite organophile à différents taux.....	17
Tableau I.2 Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polypropylène et polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-AM) contenant divers pourcentages de montmorillonite organophile (OMMT).....	19
Tableau II.1 Minimum requis pour la transformation à l'état fondu de paillettes de PET recyclé.....	34
Tableau II.2 Caractéristiques physiques des fibres PET.....	38
Tableau II.3 Propriétés mécaniques des fibres PET.....	38
Tableau IV.1 Principales caractéristiques du PEHD ExxonMobil HYA 800.....	51
Tableau V.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.....	64
Tableau V.2 Positions des pics et valeurs des distances inter-lamellaires et des tailles des cristaux du PEHD avant et après ajout de la fibre et/ou de la montmorillonite.....	67
Tableau V.3 Valeurs des paramètres de décomposition thermique des fibres PET non traitées et traitées par le NaOH.....	83
Tableau V.4 Valeurs des paramètres de décomposition thermique du PEHD, des composites PEHD/fibre PET et des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT...	89
Tableau V.5 Caractéristiques thermiques déterminées par DSC des composites PEHD /fibre PET, PEHD/OMMT et des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT.....	94

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma II.1 Réaction de dégradation hydrolytique des chaînes de PET.....	32
Schéma II.2 Mécanisme de formation de l'acétaldéhyde.....	33
Schéma III.1 Modèles proposés pour le greffage du silane sur la fibre PET et des interactions entre la fibre traitée et le caoutchouc naturel.....	48
Schéma III.2 Réaction entre la chaîne de APTMS greffée sur la fibre PET et la silice en présence de l'agent de couplage TESPT.....	49
Schéma IV.1 Structure chimique de l'agent surfactant méthyl dihydroxyéthyl tallow Ammonium.....	52

Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

A l'heure actuelle, nous vivons dans un environnement de matière plastique puisque nous les trouvons sous forme de biens de consommation, dans tous les domaines de notre vie quotidienne. Ces applications nécessitent d'associer les matrices polymères avec un ou plusieurs autres composants (fibres, renforts particuliers, argiles, polymère de nature différente,...) pour avoir des matériaux hybrides à propriétés modifiées, voire même améliorées [1].

Dans les polymères dits de commodité, nous pouvons citer les polyoléfinés, essentiellement le polyéthylène et polypropylène, de faible coût, facilement transformables et présentant un compromis de propriétés mécaniques, barrière et de surface intéressant. Afin de répondre à la course incessante vers l'accroissement des propriétés de ces matériaux tout en préservant des coûts faibles, différentes voies de recherche ont été explorées. L'incorporation de renforts tel le talc, l'argile, le carbonate de calcium ou le noir de carbone dans ces matrices de grande diffusion est la solution la plus courante. Une autre voie est l'utilisation de renforts manufacturés, telles les fibres de verre, de carbone etc... [2].

Au début des années 90 est apparue une nouvelle classe de composites faisant intervenir des particules d'argiles lamellaires nanométriques, comme la montmorillonite, en tant que charges. On est ainsi passé d'une taille micrométrique, avec les charges dites traditionnelles, à une taille nanométrique avec les argiles, parlant dès lors de **"nanocomposites"**. Les premiers travaux de recherches effectués sur les nanocomposites ont mis en évidence le large potentiel d'applications industrielles que pouvaient offrir ces matériaux et ce pour de très faibles pourcentages de charges contrairement à ce qui était connu jusqu'alors. L'amélioration des propriétés tient, notamment, à l'augmentation du module, à la tenue au feu ou à l'imperméabilité de ces matériaux [3, 4].

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est l'un des plastiques qui occupe une place importante vu son utilisation croissante, en particulier, pour l'emballage des boissons. Pour cela, des millions de tonnes de déchets de PET, résistant à la biodégradation, sont produits annuellement dans le monde. Actuellement, une des solutions les mieux adaptées pour les diminuer ou les éliminer est le recyclage. En effet, le recyclage mécanique est une technologie éprouvée qui permet de transformer les déchets du PET en recyclât, pouvant se présenter sous

forme de paillettes, de poudre ou de granulat, pour être utilisé comme matière première secondaire pour la fabrication de nouveaux produits, dont essentiellement les fibres.

Le polyester est actuellement la fibre synthétique la plus importante au niveau mondial et se situe à la deuxième place derrière le coton, non seulement en termes de production, mais aussi en ce qui concerne son utilisation finale. Le polyester, qui représentait moins de 1% de la production mondiale en 1960, constitue actuellement environ le quart de la quantité totale de fibres produites. Ce succès très rapide s'explique par son large éventail d'application, que ce soit dans le secteur de l'ameublement, de l'industrie automobile ou de l'habillement et textile [5, 6]. Dans ce taux de production des fibres polyester, la contribution des fibres PET provenant des firmes de recyclage est significative et leur potentiel d'applications ne cesse de s'élargir proportionnellement au taux de consommation du PET vierge.

L'étude expérimentale proposée dans ce mémoire consiste en une tentative de valorisation de la fibre produite par les ateliers de récupération des bouteilles post-consommation de PET, et vise essentiellement à mettre à l'épreuve son potentiel comme fibre de renfort pour les matrices polymères, notamment, le polyéthylène haute densité (PEHD). Le choix du PEHD est dicté par le fait que c'est un matériau de grande diffusion, dont les propriétés deviennent médiocres quand il s'agit de l'utiliser dans des applications alliant une grande rigidité et une bonne tenue en température. L'objectif de ce travail est donc d'élaborer puis caractériser des composites PEHD/ fibre PET, dont le traitement alcalin a été réalisé dans le but d'augmenter l'adhésion renfort/matrice. Des taux variables de montmorillonite organophile (OMMT) ont également été incorporés aux composites pour les renforcer et obtenir des matériaux hybrides présentant des performances différentes.

Ce mémoire est reparti en cinq principaux chapitres. Le premier chapitre présente dans un premier temps une bibliographie générale concernant les matériaux composites avant de s'axer sur les nanocomposites à renforts lamellaires pour décrire, essentiellement, leurs différents types, propriétés et procédés d'élaboration. Le deuxième chapitre a été consacré à une étude descriptive sur les renforts utilisés, notamment, les phyllosilicates lamellaires et plus particulièrement la montmorillonite, ensuite une attention particulière a été dévouée à la production de la fibre PET par suite au recyclage mécanique des bouteilles post-consommation. Le troisième chapitre comprend une description de quelques travaux déjà publiés, concernant l'incorporation des fibres PET comme renforts pour matériaux composites, à matrice thermoplastique et thermodurcissable. Dans le quatrième chapitre, nous avons présenté 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 PEHD/fibre PET et PEHD/fibre PET/OMMT. Le cinquième chapitre de ce mémoire comporte l'ensemble des résultats auxquels cette étude a abouti et leurs discussions, suivies par la formulation des principales conclusions et la proposition de quelques perspectives ouvertes et inspirées par ce travail.

Chapitre I

Matériaux composites et nanocomposites

Chapitre I Matériaux composites et nanocomposites

I.1 Généralités sur les matériaux composites

Les polymères sont recherchés pour leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques ou encore optiques, électriques... Cependant, au moment de la conception de l'objet, on se rend souvent compte que les propriétés du polymère seul sont insuffisantes. En effet, la technologie moderne a besoin de matériaux qui allient à la fois une rigidité, une résistance mécanique, une ténacité élevée et une grande légèreté. Aucun matériau simple ne permet de combiner ces caractéristiques physiques; c'est pourquoi, depuis un certain nombre d'années, on cherche à obtenir des matériaux combinant différentes propriétés : les **matériaux composites** [7].

Les composites peuvent offrir des solutions alternatives pour la réalisation de constructions mécaniquement exigeantes, et innovantes dans le cadre du développement durable. De nos jours, l'usage des matériaux composites dans différents domaines technologiques (microélectronique, aéronautique, transports...) croît de plus en plus [8].

I.1.1 Définition d'un composite

Les matériaux composites sont généralement des matériaux solides, constitués à l'échelle microscopique par l'association de deux ou plusieurs matériaux aux caractéristiques complémentaires. Cette association leur confère, à l'échelle macroscopique, un ensemble de propriétés physiques, que chacun des constituants pris isolément ne possède pas. Ces propriétés sont liées aux propriétés des matériaux qui les constituent, à leur distribution géométrique et à leurs interactions mutuelles [7].

Un matériau composite consiste, dans le cas le plus général, d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. Dans le cas de plusieurs phases discontinues de natures différents, le composite est dit **hybride**. La phase discontinue est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue. La phase continue est appelée la **matrice**. La phase discontinue est appelée le **renfort** ou **matériau renforçant**.

Le renfort, le plus souvent sous forme fibreuse ou filamentaire, assure l'essentiel des propriétés mécaniques. La matrice joue le rôle de liant afin de protéger le renfort de l'environnement, de le maintenir dans sa position initiale et d'assurer la transmission des efforts. Entre le renfort et la matrice, existe une zone de liaison appelée **interface**. Un matériau composite est la plupart du temps hétérogène et anisotrope (dont les propriétés mécanique dépendent de la direction) [9].

I.1.2 Classification des matériaux composites

Les propriétés du matériau composite dépendront de la nature, de la texture et de la forme du renfort, de sa quantité introduite, de la qualité de l'interface matrice/renfort et enfin du procédé de mise en œuvre. On peut donc imaginer une infinité de combinaison matrice/charge qui permettrait d'obtenir des matériaux composites. Ces différentes configurations dépendent de l'utilisation finale du matériau et du procédé de mise en œuvre [10].

Les composites peuvent être classés selon la forme ou la nature des composants :

I.1.2.1 Classification suivant la nature des constituants ou composants

Selon la nature de la matrice, les matériaux composites peuvent être classés en composites à : matrice **organique** (ou plastique qui se divise en thermoplastiques et thermodurcissables), **métallique** ou **minérale**. Divers renforts sont associés à ces matrices. Actuellement, seuls certains couples d'associations possèdent un usage industriel, d'autres font l'objet de développement dans les laboratoires de recherche. Les composites à matrice organique sont utilisés dans le domaine où les températures ne dépassent pas 300°C, alors que les composites à matrices métalliques ou minérales sont utilisés au-delà : jusqu'à 600°C pour une matrice métallique et jusqu'à 1000°C pour une matrice céramique.

Les matrices thermoplastiques possèdent de faibles propriétés mécaniques. Leur renforcement (le plus souvent par des fibres courtes) confère une meilleure résistance mécanique, une bonne stabilité dimensionnelle, ainsi qu'un accroissement de la tenue en température [9, 11].

I.1.2.2 Classification suivant la forme des constituants

En fonction de la forme des constituants, les composites sont classés en deux grandes classes: les matériaux composites à fibres et les matériaux composites à particules.

a. Composites à fibres

Un matériau composite est un **composite à fibre** si le renfort est sous forme de fibres. Les fibres utilisées se présentent soit sous forme de fibres continues (fibres longues), soit sous forme de fibres discontinues (fibres courtes) [9, 11].

b. Composites à particules

Un matériau composite est dit **à particules** lorsque le renfort se trouve sous forme de particules. Une particule, par opposition aux fibres, ne possède pas de dimension privilégiée. Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, etc. Le choix de l'association matrice/particules dépend des propriétés souhaitées du composite [9, 11].

On distingue également deux types de composites qui s'adressent à des marchés différents :

- Les matériaux composites dits de “**grande diffusion**” dont les propriétés mécaniques sont plus faibles mais d'un coût compatible avec une production en grande série;
- les matériaux composites dits “**hautes performances**”, présentant des propriétés mécaniques spécifiques élevées et un coût unitaire important. Ce sont les plus employés en aéronautique et dans le spatial [12].

I.1.3 Les renforts

L'incorporation de charges dans les polymères est connue comme l'une des techniques permettant d'améliorer les propriétés des produits finis et d'élargir le domaine d'application des matières plastiques, elle permet aussi de faciliter la mise en œuvre et de réduire le coût de fabrication d'un matériau. De plus, elle est un moyen économique de développer un nouveau matériau pour répondre à des applications parfois bien spécifiques.

Les charges que l'on rencontre le plus souvent sont les charges minérales, les fibres de verre, le noir de carbone ou les poudres métalliques. Ces charges, présentes dans la matrice polymère, ont généralement une taille de l'ordre du micron. Les charges minérales permettent souvent d'améliorer les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et les propriétés mécaniques. Les fibres donnent lieu à une interaction importante entre leur surface et la matrice polymère et donc jouent un rôle important de renfort et de résistance à la rupture.

Afin de profiter pleinement de l'effet renforçant des charges de fort module, il convient d'augmenter les interactions entre le renfort et la matrice. Cela passe soit par un traitement de surface du renfort, tel l'ensimage des fibres de verre, soit par l'ajout d'un tiers agent, appelé agent compatibilisant, qui va favoriser le couplage fibre/matrice [2].

I.1.3.1 Les différents types de renforts

Différentes natures de charges peuvent être utilisées. On distingue trois grandes familles :

- **Les charges minérales** telles que le carbonate de calcium, le sulfate de calcium, qui sont souvent utilisées comme additif permettant de diminuer le coût de revient du matériau. Elles permettent aussi de modifier certaines propriétés mécaniques.
- **Les charges métalliques** qui permettent de conférer au matériau des propriétés électriques, ou d'améliorer leur comportement thermique.
- **Les charges organiques** (souvent des polymères) sont, la plupart du temps, utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques et faciliter la mise en œuvre du matériau.

Les différentes familles de charges peuvent être décomposées et classées suivant leur type :

- Les **charges particulières** qui se divisent en deux sous-familles :
 - les charges renforçantes qui ont une action bénéfique sur les propriétés de la matrice.
 - les charges inertes qui n'ont pas d'effet sur les propriétés mais qui permettent de diminuer le prix de revient du mélange.
- Les **charges fibreuses** utilisées uniquement pour l'amélioration des propriétés mécaniques des polymères [8].

a. Les charges particulières renforçantes

Elles sont constituées de très fines particules (sphères, écailles, paillettes, ...) qui, lorsqu'elles sont bien dispersées dans la matrice, permettent de répartir les contraintes dans la masse du composite. Dans ce type de charge, les plus utilisées sont les billes de verre, creuses ou non, de diamètre compris entre 10 et 150 μ m. N'étant pas poreuses, elles n'absorbent pas la matrice et permettent donc de ne pas trop faire augmenter la viscosité; elles améliorent la résistance aux contraintes de flexion et de compression, la dureté superficielle et permettent aussi de diminuer la masse volumique du mélange. Elles ont la faculté d'augmenter les propriétés électriques des matériaux, mais aussi d'améliorer la rigidité mécanique et touchent les propriétés physico-chimiques en permettant au matériau d'avoir une meilleure tenue aux agents chimiques [7].

b. Les charges particulières inertes

De part leur faible coût, leur rôle essentiel est de réduire le prix de revient du matériau. Elles permettent aussi d'améliorer la mise en œuvre et certaines propriétés telles que la dureté et la résistance à la rupture. Ce type de charge regroupe surtout les matières minérales telles que : les silices, les kaolins (silicates d'aluminium hydratés), le carbonate de calcium, la craie qui permet de diminuer le prix de revient des mélanges, le talc qui confère aussi aux mélanges de bonnes propriétés mécaniques et une grande résistance aux acides [7, 11].

c. Les renforts fibreux

Les fibres de renforcement des matériaux composites proviennent de deux origines :

- les fibres minérales: fibre de verre, de carbone, céramique,
- les fibres organiques.

Les qualités importantes recherchées lors de l'introduction de fibres dans une matrice sont en premier lieu un module de Young et une résistance à la rupture élevés, tous deux reliés à la légèreté du matériau.

Actuellement, les composites à fibres synthétiques entrent, pratiquement, dans tous les domaines d'applications possibles, tels que le bâtiment et les transports : aérien, routier, ferroviaire [7, 11].

I.1.3.2 Les principales fibres

Les fibres les plus souvent rencontrées dans les composites sont les suivantes :

a. Fibre de verre

La connaissance des matériaux composites fibreux à matrice de polymères est initialement basée sur des études des composites à fibres de verre. Ces fibres sont très répandues dans des applications basses performances ainsi que des applications hautes performances telles que les réservoirs de propulseurs de fusée. Leurs avantages incluent prix compétitif, disponibilité, et résistance élevée. La fibre de verre la plus importante et la moins chère est la fibre de verre E. En modifiant la composition, on produit des verres C (tenue thermique), R (performance mécanique) ou S (hautes propriétés mécaniques).

Le mélange des constituants, silice, alumine, chaux, est fondue à 1200°C puis passe dans une filière en platine, et les filaments sont étirés avant refroidissement à un diamètre de 5 à 13 microns à une vitesse de 60 mètre /seconde. A partir de ces filaments élémentaires, on constitue les différents renforts. Le verre est protégé par ensimage qui assure également une bonne liaison verre/résine. A cause de leur rigidité relativement faible, les fibres de verre sont progressivement remplacées par les fibres aramides ou les fibres de carbone dans les applications hautes performances [13, 14].

b. Fibre de carbone

Les fibres de carbone sont obtenues par décomposition thermique non oxydante d'un fil de matière organique appelé **précurseur**, qui généralement, est une fibre acrylique (polyacrylonitrile PAN). Selon les conditions de traitement et de température, on obtient des fibres à haute ténacité ou à haut module auxquelles on fait subir une oxydation superficielle afin d'améliorer la liaison carbone/résine [15].

Actuellement, les fibres de carbone sont le renfort le plus répandu pour les matériaux composites à hautes performances. Deux avantages principaux de ces fibres sont leur fabrication plus adaptée à la production à grande échelle que d'autres fibres hautes performances et leurs excellentes propriétés mécaniques plus facilement transférables aux matériaux composites. Leur prix reste, toutefois, prohibitif pour les produits courants [16, 17].

c. Fibre d'aramide

C'est une fibre de structure organique réalisée à partir de matériaux thermoplastiques de type polyamides aromatiques. La matière de base fondue est filée, étirée mécaniquement, traitée thermiquement, et reçoit un apprêt de surface. Ensuite, les filaments sont groupés en mèches. C'est sous l'appellation commerciale de **kevlar** que Du Pont de Nemours propose ce type de fibre, également fabriquée par Akzo sous les références Arenka ou Twaron. Ces fibres possèdent une résistance élevée et une rigidité considérablement supérieure à celle des fibres de verre. La tolérance aux dommages est très bonne également. Leurs désavantages incluent une résistance en compression inférieure à celle des fibres de carbone et une adhésion relativement faible aux matrices [18, 19].

d. Fibre de bore

C'est un gros filament formé d'une âme de tungstène ou de carbone revêtue d'une couche de bore de 40 microns. La couche de bore est souvent protégée par un dépôt de carbure de bore de 4 microns. De prix très élevé, cette fibre est réservée à des applications impliquant des conditions très sévères d'emploi [7].

e. Autres natures de fibres

Polyamide 6-6, polyester saturé (polyéthylène téréphtalate PET), carbure de silicium [7].

I.1.4 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 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. Cependant, l'hypothèse que l'interphase n'a pas d'épaisseur est souvent faite pour faciliter l'analyse micromécanique des composites [20].

I.1.5 Avantages et limitations des composites

L'usage des matériaux composites ne cesse de croître dans différents domaines : automobile, naval, pétrolier, aéronautique et aérospatial. En effet, ces matériaux présentent de nombreux avantages :

- Importantes rigidités et résistances spécifiques afin de concevoir des structures hautes performances tout en réalisant des gains de masse par rapport aux solutions métalliques précédentes;
- Faible sensibilité à la fatigue;
- Faible sensibilité à la corrosion;
- Possibilité de réaliser des structures de formes complexes 'one shot' réduisant ainsi les coûts d'assemblage;
- Possibilité de dimensionner les structures 'au juste besoin' avec des propriétés élevées uniquement dans les axes de chargement;
- Possibilité de fabriquer des matériaux avec des propriétés particulières.

Toutefois, certains désavantages sont associés aux matériaux composites :

- Coût important du passage matériau métallique à matériau composite, prenant en compte le coût matériau (des constituants) et le coût associé au procédé de fabrication;
- Faible tenue à l'impact pour les stratifiés d'unidirectionnels ou de tissés 2D, ce qui constitue en revanche l'atout majeur des tissés 3D;
- Sensibilité à l'environnement des matrices organiques entraînant une perte de propriétés mécaniques notables après vieillissement thermique ou hydrique;
- Faible conductivité électrique des composites à matrice organique [13, 20].

I.2 Nanocomposites à renforts lamellaires

En 1993, les laboratoires de recherche de la société Toyota ont introduit un nouveau concept, celui de l'utilisation de charges de taille nanométrique dans des matrices polymères. Ces nouveaux matériaux, connus sous le nom de **nanocomposites**, ont très vite suscité un grand intérêt, aussi bien scientifique qu'industriel. En effet, ces matériaux ont montré, même avec de faibles taux de charge (typiquement inférieurs à 5% en masse), des propriétés remarquables. Les premières études, qui concernaient les systèmes polyamide 6-argile lamellaire (montmorillonite), ont été par la suite étendues à toutes sortes de charges de taille

nanométrique (noir de carbone, nanotubes de carbone, silice...) et de nombreuses matrices, thermoplastiques et thermodurcissables [3, 4].

L'amélioration des propriétés tient notamment à l'augmentation du module, à la tenue au feu ou à l'imperméabilité de ces matériaux. Le concept de nanocomposites repose sur le contrôle de la dispersion des particules, afin d'utiliser au mieux leurs aspects structuraux tels que leur grande surface spécifique permettant de très nombreuses interactions polymère/particule ainsi que leur facteur de forme élevée [3, 4].

I.2.1 Définition d'un nanocomposite polymère

Le terme nanocomposite fait référence au matériau composé au moins de deux phases dont l'une présente une dimension nanométrique [21]. Les polymères nanocomposites sont constitués d'une dispersion de nanofeuillets, le plus souvent des argiles, dans une matrice polymère. Les dimensions de ces feuillets individuels sont de l'ordre du nanomètre en épaisseur et de plusieurs dizaines de nanomètres en dimensions latérales, ce qui leur confère un coefficient de surface très élevé (de 100 à 1000 m².g⁻¹) et un très grand facteur de forme ($L/e > 100$, L et e étant respectivement la longueur et l'épaisseur). Ces caractéristiques ont une influence déterminante sur leurs propriétés puisque les interactions entre phases prennent alors le pas sur la constitution chimique pour régir les caractéristiques physiques du matériau et ce, pour quelques pour cent de charges seulement. Les principaux enjeux de l'élaboration des nanocomposites concernent l'exfoliation des charges, leur dispersion dans la matrice et enfin, la maîtrise de l'interaction charge-polymère [22].

I.2.2 Procédés d'élaboration des nanocomposites polymère/argile

Les propriétés des nanocomposites dépendront du procédé de mise en œuvre utilisé. Plusieurs stratégies d'élaboration de ces matériaux peuvent être utilisées, les trois modes de mise en œuvre les plus communes sont : la polymérisation *in situ*, la voie solvant et la voie fondue.

I.2.2.1 Polymérisation in-situ

Historiquement, cette méthode fut la première ayant permis d'obtenir des nanocomposites à charge lamellaire par la polymérisation de ϵ -caprolactame (monomère du nylon-6) en présence de montmorillonite (MMT). Son principe est d'effectuer la polymérisation directement entre les feuillets d'argile (**figure I.1**). L'argile organophile est tout d'abord gonflée dans une solution de monomère, puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries formées par les feuillets d'argile, indifféremment par chauffage, irradiation ou encore par diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile par réaction d'échange cationique avant le gonflement de l'argile par le monomère. Lorsque la polymérisation des monomères se produit,

les chaînes du polymère en croissance écartent les feuillets, participant ainsi à leur dispersion de manière individuelle [22, 23].

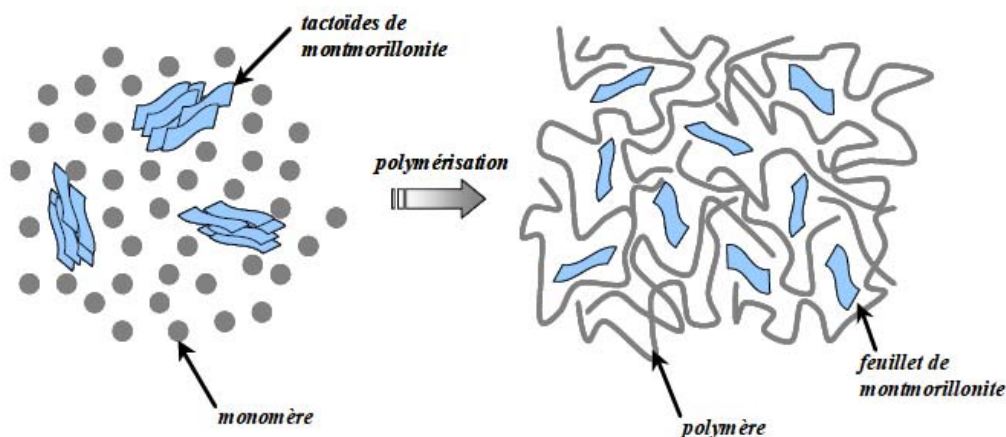


Figure I.1 Schématisation de la polymérisation in-situ d'un nanocomposite lamellaire [24].

Récemment, *Jin et al.* [25] ont développé une méthode d'exfoliation in-situ durant la polymérisation de l'éthylène en fixant un catalyseur de Ziegler-Natta à base de titane, le tétrachlorure de titane (TiCl_4), sur la surface de la montmorillonite. La MMT est modifiée par des sels organiques porteurs des groupements hydroxyle (MMT/OH), car ces groupements offrent plus de sites pour le greffage du catalyseur dans les feuillets d'argile. Puis, cette argile (MMT /OH) est mise en solution avec le catalyseur. La polymérisation de l'éthylène a été effectuée, sous azote, pour des températures variant entre 30 et 50°C et pour une pression fixée à 4 bars. Le polymère est précipité dans le méthanol, séparé par filtration puis séché sous vide. La diffraction des rayons-X (DRX) de la poudre obtenue montre que cette première étape permet d'obtenir une exfoliation des feuillets de la MMT. Ensuite, cette poudre, servant de mélange maître (masterbatch), est mélangée au polyéthylène à haute densité (PEHD). D'après les résultats de DRX et les observations microscopiques, les feuillets de la MMT sont totalement dispersés dans la matrice PEHD.

I.2.2.2 Mélange en solution

Le principe d'élaboration, dont le procédé est schématisé sur la **figure I.2**, repose sur la possibilité de disperser les feuillets d'argile dans un solvant dans lequel le polymère est soluble. Un solvant adéquat disperse aisément les feuillets d'argile sur lesquels le polymère peut ensuite venir s'adsorber. On obtient le nanocomposite par évaporation du solvant ce qui provoque un rassemblement des feuillets qui piègent les macromolécules [23]. Avec cette

méthode, il est possible d'élaborer des nanocomposites intercalés en utilisant des polymères sans ou avec une très faible polarité [26]. La nécessité de l'utilisation de solvant est le principal inconvénient de cette technique. Cependant, elle est particulièrement adaptée aux polymères hydrosolubles (qui permettent d'employer l'eau comme solvant) comme le poly(alcool vinylique), la poly(vinylpyrrolidone) et l'acide polyacrylique [24].

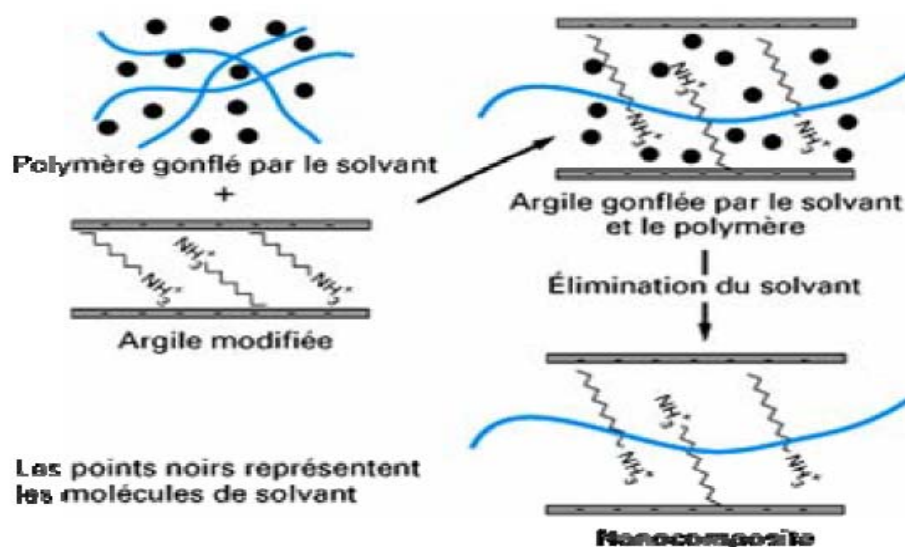


Figure I.2 Schéma de l'élaboration de nanocomposites par mélange en solution [24].

I.2.2.3 La voie fondue

Cette technique consiste à mélanger directement les argiles dans un polymère à l'état fondu, elle s'apparente à la voie directe en solution mais le milieu a cette fois une haute viscosité. C'est pourquoi, pour gérer les interactions polymère/nanocharges, il est souvent nécessaire de faire intervenir un agent compatibilisant, qui peut être un copolymère à blocs, un polymère fonctionnel ou un polymère greffé. La **figure I.3** schématise la voie fondue pour l'élaboration de nanocomposite lamellaire. Afin de disperser les charges, un cisaillement doit être appliqué dans le fondu grâce à tout type de mélangeurs ou de disperseurs. Pour certaines applications, des extrudeuses ou des calandres peuvent être nécessaires en raison de la très haute viscosité des mélanges [24].

Le grand intérêt de cette méthode est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre classiques des polymères. De par sa simplicité et sa rentabilité, cette méthode a la préférence du milieu industriel. Or, elle requiert des conditions particulières, notamment la compatibilité entre la matrice et l'argile, qui peut conduire à une lente pénétration des chaînes polymériques entre les feuillets de l'argile [22].

Concernant les polyoléfines, l'incorporation de l'argile dans des polymères apolaires comme le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE), génère un système immiscible dû à l'incompatibilité entre la surface hydrophile de l'argile et l'hydrophobicité du polymère. Il est ainsi, impossible d'obtenir des nanocomposites par simple mélange à l'état fondu du polymère apolaire et de l'argile organo-modifiée. Donc, il est nécessaire d'introduire un agent compatibilisant interagissant avec ces deux composés. Généralement cet agent est un polymère greffé d'anhydride maléique [27].

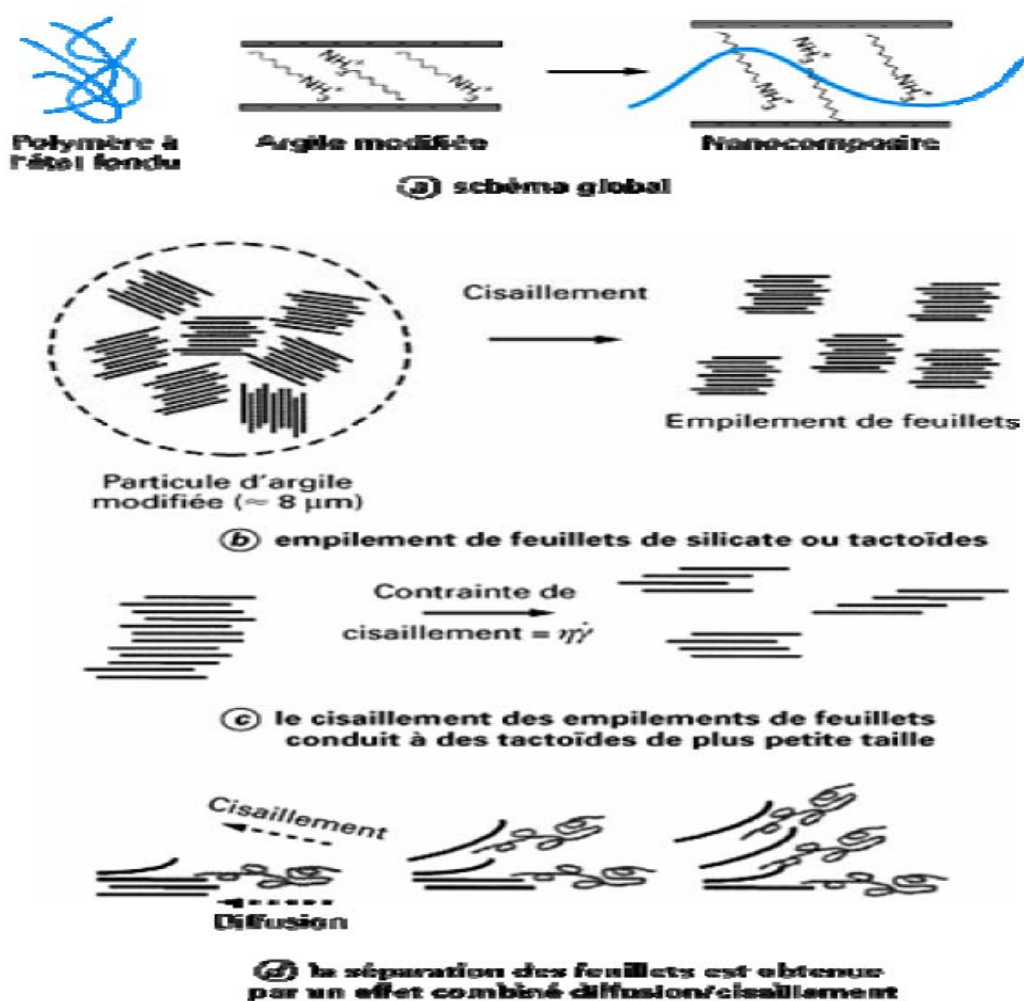


Figure I.3 Schématisation de l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu [22]

Les résultats de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique à transmission (MET) ont mis en évidence l'importance de la longueur de la chaîne alkyle et donc de l'hydrophobicité de la charge sur la structure de ces matériaux. Ainsi, pour les ions ammoniums de chaînes alkyles en C16 ou en C18, une intercalation partielle est obtenue. Pour des chaînes plus courtes (C12), le matériau obtenu est un microcomposite [25].

I.2.3 Morphologie des nanocomposites et caractérisation

Suivant la méthode envisagée pour l'élaboration, la nature de l'argile utilisée (organiquement modifiée ou non) ou encore la matrice polymère, il est possible d'obtenir principalement trois types de structures différentes (**figure I.4**) [28].

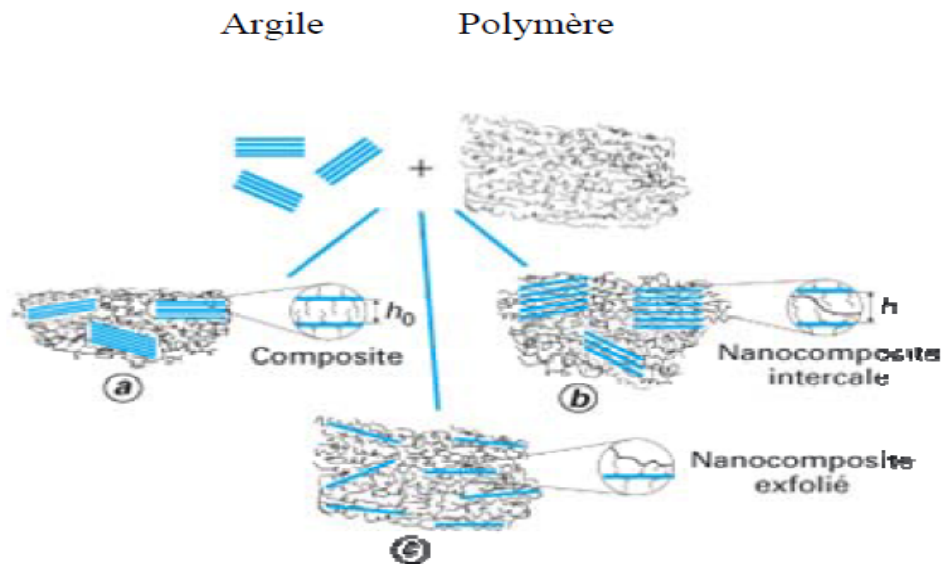


Figure I.4 Différents états de dispersion d'une argile dans un polymère [29, 30].

- a. Un premier type correspond à la structure d'un polymère chargé **conventionnel (microcomposite)**, dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats (**figure I.4.a**) et le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets d'argile.
- b. La deuxième structure typique des nanocomposites est la structure dite **intercalée (figure I.4.b)**. Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés **tactoides**. Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile. L'expansion finie des feuillets de l'argile organophile dans la matrice polymère donne un décalage du pic de diffraction vers des distances plus élevées, ce qui prouve que l'espace interfoliaire a été élargi mais que les feuillets ne se sont pas individualisés et restent organisés. Plus le pic est fin, plus le système est ordonné.
- c. Enfin, lorsque les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une structure **exfoliée** ou **délaminée (figure I.4.c)**. L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à

l'échelle locale. Cela entraîne la disparition du pic de diffraction des rayons X caractéristique de l'espacement régulier des feuillets. Cette dernière morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère [31, 32]. Dans beaucoup de cas, des structures intercalée et exfoliée coexistent dans la matrice polymère, elles sont dites **structures mixtes**.

Concernant la caractérisation morphologiques, il serait intéressant de confirmer l'état de dispersion de l'argile dans la matrice polymère (intercalée ou exfoliée) en utilisant la DRX et la MET qui sont les deux techniques les plus communément utilisées. En diffraction des rayons X, on peut mesurer la distance interlamellaire et évaluer le niveau d'intercalation. La microscopie électronique à transmission permet de vérifier la bonne dispersion des charges car elle permet d'observer directement la répartition des feuillets d'argile au sein de la matrice. Les études sur le comportement rhéologique des nanocomposites apparaissent également comme une méthode indirecte permettant de caractériser globalement l'état de dispersion. Mais la "qualité" d'un nanocomposite n'est révélée que par l'analyse de ses propriétés mécaniques. Il est donc indispensable de combiner toutes ces techniques pour avoir une image réelle du matériau formé [2, 33].

1.2.4 Propriétés des nanocomposites

L'utilisation des argiles lamellaires en tant que charges dans des matrices polymères a suscité une attention particulière. En effet, le haut facteur de forme ainsi que la forte surface spécifique développée par ces argiles permettent d'obtenir une amélioration significative des propriétés de la matrice, et ce pour de très faibles taux de charge (seulement de 1 à 5 % en masse) [23].

1.2.4.1 Influence de la nanocharge sur la cristallisation

Dans le cas des polymères thermoplastiques semi-cristallins, le phyllosilicate lamellaire peut avoir un effet sur la cristallinité. Il peut favoriser l'apparition de nouvelles formes cristallines, modifier les processus de nucléation et de croissance ou les dimensions des cristallites et ainsi modifier les propriétés de la matrice.

Les valeurs du **tableau I.1**, extraites des résultats de *Lincoln et al.* [34], mettent bien en évidence la quantité croissante de forme γ lorsque le pourcentage de montmorillonite dans le nanocomposite augmente. La présence des feuillets de montmorillonite au sein de la matrice polyamide perturbe la mobilité des chaînes polymères et les contraintes à s'orienter au voisinage de la surface, générant la forme cristalline γ . Ces résultats sont aussi en accord avec ceux de *Liu et al.* [35].

Tableau I.1 Variations dans les proportions des phases cristallines α et γ du Nylon 6, dues à l'introduction de la montmorillonite organophile à différents taux [34].

Taux de montmorillonite organophile dans le Nylon 6	Taux de cristallinité à température ambiante (%)		
	Forme α	Forme γ	Total
0%	38,1	0	38,1
2%	17,9	10,7	28,6
5%	9,7	24,5	34,2

En ce qui concerne le rôle de la montmorillonite sur la cristallisation des polyoléfines, *Liu et al.* [36] ont noté que la montmorillonite joue un rôle d'agent nucléant lors de la cristallisation du polypropylène. Ils déduisent cet effet après l'augmentation de la température de cristallisation du PP par suite à l'addition de seulement 1% de montmorillonite, comme le montre la **figure I.5**, mais ils n'ont constaté aucune modification de la structure cristalline.

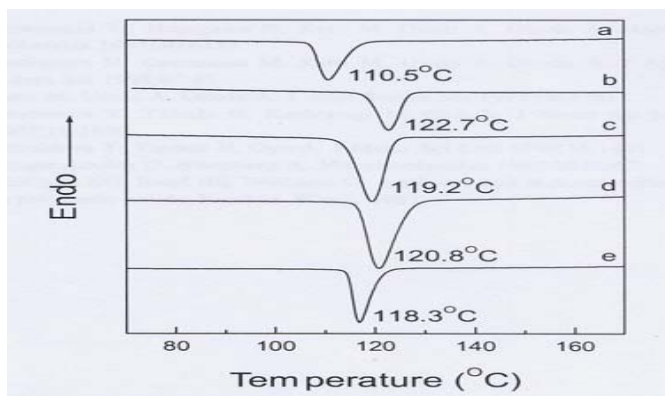


Figure I.5 Température de cristallisation du polypropylène non chargé (a) et des nanocomposites contenant: 1% (b), 3 % (c), 5% (d) et 7% (e) de montmorillonite organophile [36].

I.2.4.2 Influence de la nanocharge sur la température de transition vitreuse

La présence des nanofeuillets peut également affecter la température de transition vitreuse (T_g) des polymères. Les effets d'argiles lamellaires sur la température de transition vitreuse sont généralement attribués à une influence de la charge sur la mobilité des chaînes.

Vaia et al. [37] ont réalisé des nanocomposites à matrice polystyrène par intercalation de polymère fondu et ont obtenu des nanocomposites intercalés et des composites conventionnels. Ils ont observé que la température de transition vitreuse des composites conventionnels n'est pas affectée par la présence de l'argile organophile, mais celle du nanocomposite intercalé n'apparaît plus dans la gamme de températures balayées. Ils

attribuent cette absence de température de transition vitreuse à la mobilité très restreinte des chaînes de polymère lorsqu'elles sont confinées dans l'espace interfoliaire.

En revanche, il a été observé pour les nanocomposites exfoliés à matrice polybenzoxazine, une augmentation de T_g d'environ 20°C , avec l'introduction des nanocharges et ce quelque soit le taux de nanofeuillets incorporé. Cette variation a été attribuée aux fortes interactions feuillet/matrice, qui provoquent des restrictions aux mouvements des segments de chaînes aux interfaces [38]. Par ailleurs, *Tabtiang et al.* [39] ont constaté que la T_g du nanocomposite exfolié à matrice en poly(méthylméthacrylate) (PMMA) a augmenté de 18°C par rapport à la matrice pure et de 10°C relativement au nanocomposite intercalé.

1.2.4.3 Propriétés mécaniques

L'ajout d'argile à une matrice polymère va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young, qui caractérise la rigidité des matériaux et la contrainte à la rupture. En ce qui concerne le module d'Young, l'exfoliation et le facteur de forme élevé des feuillets sont les facteurs permettant cette amélioration. Les feuillets intercalés ont une surface de contact feuillet/polymère beaucoup plus faibles que les feuillets exfoliés, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module d'Young.

La contrainte à la rupture d'un matériau varie fortement selon la nature des interactions particules d'argile/matrice. Pour les nanocomposites à base de polyamide, la contrainte à la rupture augmente en raison des fortes interactions argile/polyamide. Pour un polymère apolaire comme le polypropylène (PP), la contrainte ne varie que très peu en raison d'un manque d'interaction interfaciale entre les feuillets de l'argile et les chaînes de PP. Il est alors nécessaire d'ajouter un compatibilisant, typiquement du polypropylène greffé par de l'anhydride maléique [40, 41].

Ainsi, l'incorporation d'une montmorillonite organophile à la matrice polypropylène peut permettre d'augmenter le module, mais la contrainte à rupture est diminuée en raison du manque d'adhésion entre la charge et la matrice. Par contre, dans une matrice polypropylène greffé anhydride maléique (agent de couplage favorisant l'adhésion charge/matrice) dont les propriétés mécaniques sont plus faibles que celles du polypropylène, l'effet de la montmorillonite organophile sur la contrainte à rupture est positif en raison de la meilleure adhésion charge/matrice, comme on peut le constater dans le **tableau 1.2** [42]. En ce qui concerne l'allongement à la rupture des thermoplastiques et la résistance aux chocs, l'ajout d'argile a plutôt tendance à les diminuer [40].

Tableau I.2 Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polypropylène et polypropylène greffé d'anhydride maléique (PP-g-AM) contenant divers pourcentages de montmorillonite organophile (OMMT) [42].

Echantillon	Module (MPa)	Contrainte maximale en traction (MPa)
Polypropylène (PP)	780	32,5
PP + orgMMT (4,4 % en poids)	830	31,9
PP greffé anhydride maléique (PPgAM)	429	21,1
PPgAM + orgMMT (3,8% en poids)	707	24,7
PPgAM + orgMMT (5,3 % en poids)	797	24,9

I.2.4.4 Propriétés thermiques

Les principales améliorations recherchées après l'incorporation de silicates lamellaires à des polymères sont l'amélioration de la stabilité thermique et de la tenue au feu.

a. La stabilité thermique

La stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés, ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère [43]. L'amélioration de la stabilité thermique de nanocomposites à matrice polymère a été mise en évidence par les premiers travaux de *Blumstein* [44] dans le cas d'un système PMMA/montmorillonite intercalée (10 % en masse). Cette étude a montré que le PMMA intercalé entre les feuillets d'argile résiste à une dégradation thermique dans des conditions où la matrice PMMA seule est complètement dégradée. L'analyse thermogravimétrique (ATG) de ces matériaux indique que les nanocomposites à matrice PMMA linéaire ou réticulé possèdent une température de décomposition de 40°C à 50°C supérieure à celle du PMMA pur. L'amélioration de la stabilité thermique des polymères est attribuée à l'effet barrière induit par les feuillets d'argile exfoliés qui ralentissent à la fois l'incorporation de l'oxygène de l'air dans le matériau et la diffusion des gaz de décomposition vers l'extérieur (produits volatils générés lors de la décomposition du matériau). La combustion devient ainsi plus difficile [29].

b. Propriétés de résistance au feu

La réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques, notamment dans les domaines du bâtiment et du transport. L'addition de produits anti-feu halogénés classiques représente un surcoût important et ne répond plus aux normes

internationales environnementales. C'est pourquoi, depuis qu'il a été prouvé que les matrices polymères à renfort de feuillets de silicates présentaient une amélioration non négligeable de la résistance au feu, un intérêt considérable a été accordé à ce type de matériaux [45].

Le cône calorimètre est la méthode la plus employée pour évaluer les propriétés au feu. Les paramètres mesurés sont le taux de chaleur libérée (HRR : Heat Rate Release), la chaleur de combustion (H_c) et la production de monoxyde de carbone et de fumée. Le taux de chaleur libérée, et plus particulièrement son maximum, est le paramètre le plus significatif de la résistance au feu [29, 41].

I.2.4.5 Propriétés barrière

L'intérêt d'utiliser les silicates lamellaires afin d'améliorer les propriétés barrière des polymères est bien établi. En introduisant une petite quantité de renforts phyllosilicatés, la perméabilité de la matrice à l'oxygène, l'hydrogène et à la vapeur d'eau a été fortement diminuée. Cet effet est couramment attribué à l'augmentation du chemin de diffusion ou **tortuosité** (un chemin tortueux retarde la diffusion de molécules à travers la matrice polymère) provoquée par la présence de plaquettes d'argile orientées et possédant un facteur de forme important. La **figure I.6** montre ainsi que les renforts sont des obstacles à la diffusion. Cette amélioration des propriétés barrière est très importante pour l'industrie de l'emballage alimentaire car la taille des renforts ne nuit pas à la transparence des matériaux [30, 31].

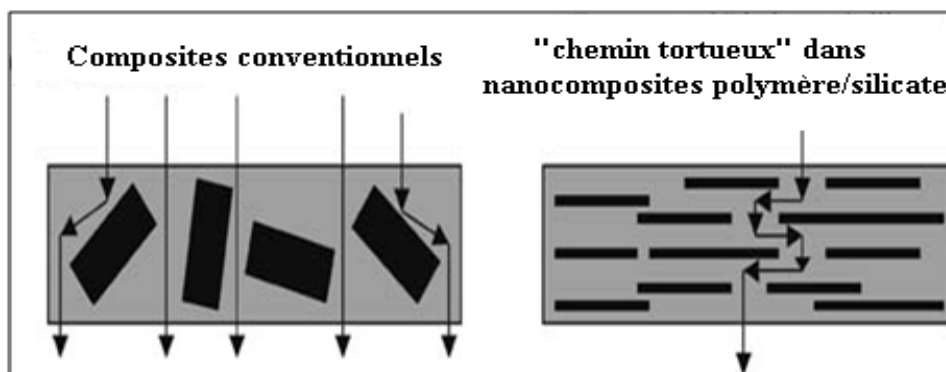


Figure I.6 Schéma représentatif de la tortuosité dans les polymères nanocomposites [32].

I.2.4.6 Autres propriétés des nanocomposites

a. Stabilité dimensionnelle

On a trouvé dans la littérature des travaux qui montrent que la présence de charges lamellaires entraîne une diminution du facteur d'expansion, facteur important lors de la mise en œuvre [46].

b. Biodégradabilité

l'incorporation de silicate lamellaire tel que la montmorillonite, au sein d'un polymère biodégradable a permis d'accélérer la décomposition de celui-ci, comme c'est illustré par la **figure I.7**. Les charges auraient un rôle catalytique, ce qui permet d'entrevoir aussi l'utilisation de ces matériaux dans une politique de développement durable, notamment dans l'agriculture [3, 31].

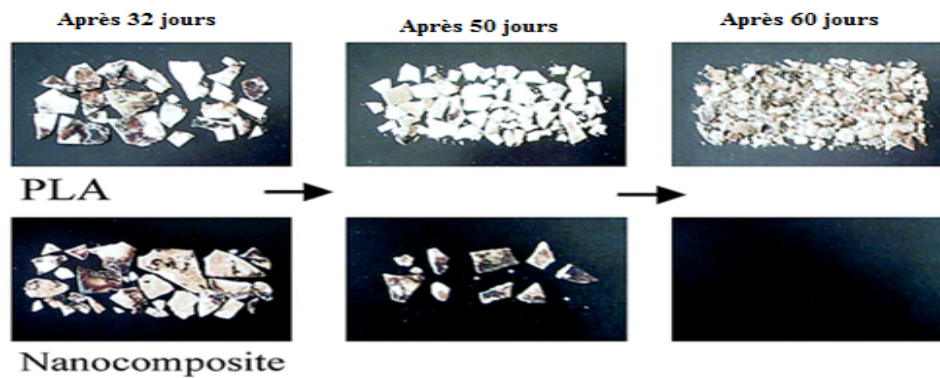


Figure I.7 Biodégradation accélérée d'un polylactide (PLA) en présence de 4% de montmorillonite modifiée [31].

c. Propriétés optiques

Une autre propriété est aussi actuellement recherchée et consiste en la conservation de la transparence des matériaux après l'ajout des nanocharges. La faible taille des particules permet d'obtenir dans le cas d'une bonne dispersion, une très faible influence de leur présence sur l'absorption de la lumière visible. A cet effet, il a été constaté que la transmission des ondes ultraviolettes est atténuée tandis que celle des ondes du visible n'est pas affectée [32].

I.2.5 Applications des nanocomposites

Par rapport aux matériaux composites classiques, les nanocomposites présentent des améliorations quant à leurs propriétés mécanique, thermique, électrique et barrière (au feu, à l'eau et aux gaz), ces performances leur ouvrent grandement plusieurs applications industrielles possibles. Les nanocomposites sont notamment utilisés dans l'industrie automobile où leurs performances mécaniques sont exploitées afin de remplacer certaines pièces composites, permettant ainsi une réduction du poids des véhicules (réservoir d'essence, pare-chocs,...), dans l'aérospatial (panneaux ignifuges...), l'électricité et électronique (composants électriques, circuits électroniques), l'emballage alimentaire (bouteilles pour boissons carbonatées...), la construction de bâtiment, le textiles, etc [31, 47].

Chapitre II

Généralités sur la montmorillonite et la fibre PET

Chapitre II Généralités sur la montmorillonite et la fibre PET

II.1 Les argiles lamellaires

L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire. Cette matière première a été utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot **argile** provient du mot grec « *Argos* » ou du latin « *argilo* » qui veut dire **blanc**.

Le terme « **argile** » recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée. Les géologues considèrent comme argile tous les minéraux de très petite taille (2 à 4 μm), les ingénieurs en génie civil s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité, quelle que soit la taille, et enfin les minéralogistes se réfèrent à un minéral caractérisé par sa structure cristallographique. De nos jours, la définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates. Ceci signifie que leurs cristaux sont constitués par des empilements de feuillets, composés majoritairement de silice (Si), d'aluminium (Al) et d'oxygène (O), auxquels s'ajoutent parfois des métaux et des alcalins ou des alcalino-terreux (sodium (Na), calcium (Ca), potassium (K)). Toutefois, il faut noter que certaines argiles ne présentent pas une structure feuilletée, mais une forme de tubes (des plaquettes enroulées) [2].

II.1.1 Les phyllosilicates

Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates, c'est-à-dire qu'ils sont formés par un empilement de feuillets (les unités de base sont des feuillets infinis bi-dimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires). Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches **tétraédriques**, notées **T**, d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches **octaédriques**, notées **O**, composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2/1 ou 1/1. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques [31, 32].

Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des feuillets représentés par la **figure II.1**. Chaque tétraèdre des couches tétraédriques partage un coin avec la couche octaédrique. Les oxygènes de la couche octaédrique qui ne partagent pas une liaison avec les tétraèdres sont protonés [31].

Les feuillets peuvent être neutres ou chargés négativement. Ceci résulte des substitutions isomorphes qui consistent au remplacement d'un élément par un autre élément de valence inférieure, par exemple Si^{4+} par Al^{3+} ou Al^{3+} par Mg^{2+} , ce qui entraîne un déficit de charge au sein du feuillet. L'électroneutralité de l'édifice est ensuite assurée par des cations appelés cations de compensation ou compensateurs qui se logent dans l'espace inter-feuillets dit aussi espace *interfoliaire* de l'argile [32, 48].

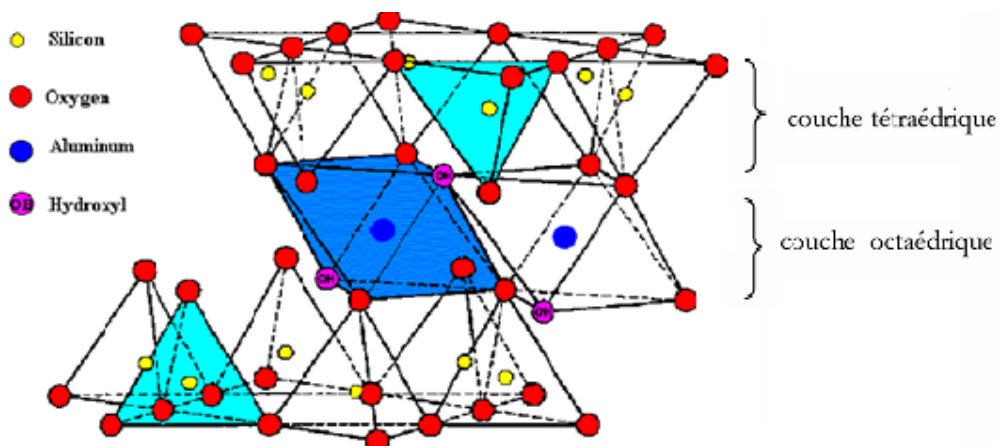


Figure II.1 Structure cristallographique en feuillets des phyllosilicates [24].

II.1.2 Classification des minéraux argileux

Selon l'agencement des deux couches T et O et la substitution isomorphe, les argiles sont classifiées par les minéralogistes comme suit :

II.1.2.1 Minéraux argileux T /O ou 1/1

Les feuillets élémentaires sont constitués d'un empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, permis par une substitution d'atomes d'oxygène de la couche tétraédrique par des ions OH^- de la couche octaédrique. L'épaisseur du feuillet T/O est d'environ 7 Å. Lorsque deux feuillets sont superposés, les atomes O^- présents sur la surface supérieure (couche de silice) et les atomes H^+ de la surface inférieure (couche d'alumine) développent entre eux une forte liaison hydrogène $\text{O}\cdots\text{H}$. Dans cette classe, l'argile la plus connue et la plus utilisée comme renfort dans les polymères est la kaolinite. Typiquement, une cristallite de kaolinite est constituée de plusieurs centaines de feuillets, pour former des plaquettes d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres, regroupées ensuite en agrégats de quelques microns [2, 49].

II.1.2.2 Minéraux argileux T/O/T ou 2/1

Les feuillets élémentaires sont composés d'une couche octaédrique d'alumine comprise entre deux couches tétraédriques de silice, la seconde couche de silice étant inversée par rapport à la première. Les trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. L'épaisseur du feuillet T/O/T est d'environ 10Å. Ces types d'argiles appartiennent au groupe des smectites [2, 49].

II.1.2.3 Minéraux argileux T/O/T/O ou 2/1/1

Ils ont une épaisseur de 14Å. Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillet T/O/T et de couches octaédriques interfoliaires. Le feuillet octaédrique est constitué de 2 plans d'hydroxyles ou d'oxygène [2, 49].

Les argiles les plus répandues sont les phyllosilicates 2:1 ou smectites. Leur principale caractéristique est de posséder cette structure cristalline en feuillet d'épaisseur nanométrique (et donc un facteur de forme important), ce qui leur confère une grande surface spécifique. La seule caractéristique de la smectite qui la différencie des autres minéraux est sa capacité à gonfler dans l'eau. Elle se disperse et gonfle dans l'eau, de telle manière qu'elle contrôle la rhéologie du système aqueux dans lequel elle est utilisée. La montmorillonite, l'hectorite et la saponite sont les argiles les plus communes et les plus employées pour l'obtention de nanocomposites [26].

II.1.3 Les montmorillonites (MMT)

II.1.3.1 Présentation générale

La montmorillonite a été découverte en France à Montmorillon (ce nom fut proposé pour rappeler le nom de la montagne Montmorillon, près de Vienne) en 1847 par *Damour* et *Salvetat* et identifiée par *Knight* en 1986. Elle se présente sous la forme d'une poudre de granulométrie micrométrique [22, 50].

La MMT, de densité 2.6 g/cm^3 , est un phyllosilicate qui fait partie de la famille des smectites. Les feuillets de la MMT sont constitués d'atomes qui forment des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T) suivant l'empilement T/O/T (ou 2/1), comme présenté sur la **figure II.2** [48].

La formule générale de la MMT s'écrit : $[(\text{Si}_8)(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_y^+]$. Les cations M^+ sont appelés cations compensateurs situés dans l'espace interfoliaire et sont présents pour assurer la neutralité des charges et y est le degré de substitution, un déséquilibre étant créé par des substitutions isomorphes de la couche d'oxyde de magnésium (couche octaédrique) [51].

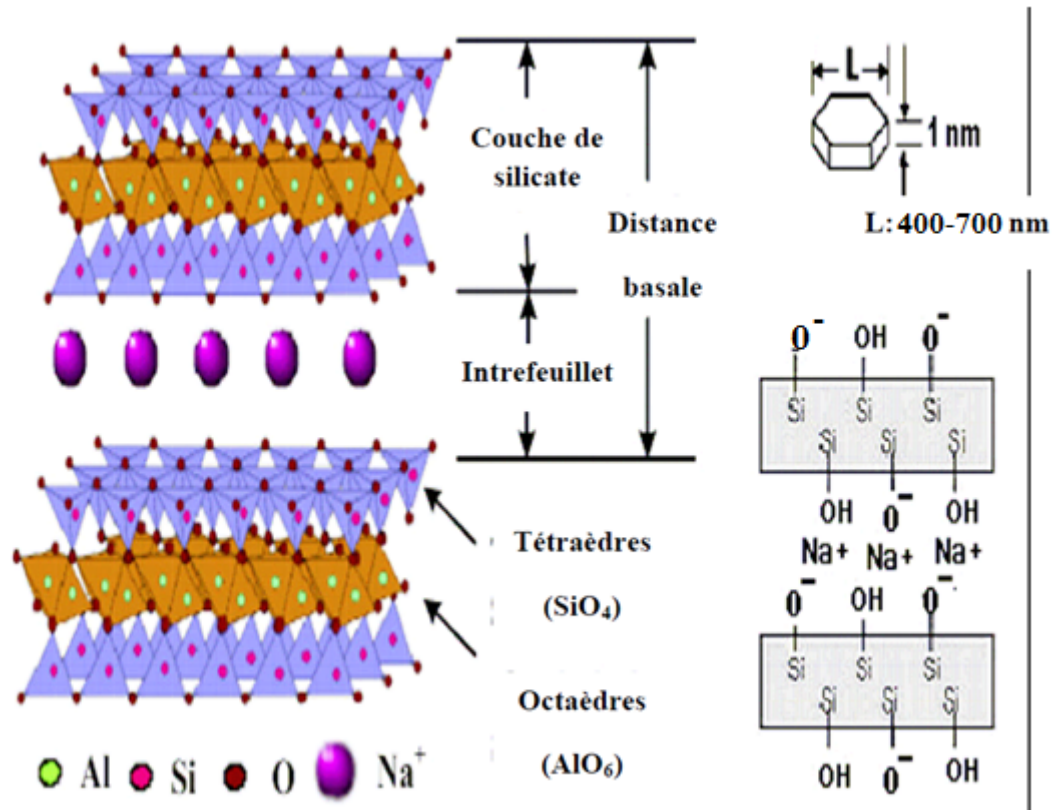


Figure II.2 Structure cristallographique de la montmorillonite [26].

L'épaisseur de la couche octaédrique est de l'ordre de 1 nm alors que l'équidistance basale, qui est la somme de l'épaisseur du feuillet et de la distance interfoliaire (distance séparant deux feuillets successifs notée d_{001}), et qui abrite les cations compensateurs et les molécules d'eau, varie entre 1,2 et 1,4 nm en fonction de l'hydratation de l'argile et le type de cation interfoliaire. La dimension latérale des feuillets varie entre 400 et 700 nm [51].

La montmorillonite possède non seulement une surface spécifique élevée ($700\text{-}800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), mais également un facteur de forme (longueur/épaisseur) qui varie de 200 à 1000. Les feuillets sont maintenus entre eux par des forces de van Der Waals, régies par les interactions entre les cations interfoliaires et les charges négatives portées par la surface des feuillets [49].

II.1.3.2 Structure multiéchelle

Les renforts du type plaquettaire ont été à l'origine du développement des nanocomposites et sont actuellement l'un des systèmes les plus étudiés. L'organisation de la montmorillonite à l'échelle atomique, peut être considérée comme un premier niveau de structure. L'étude de ce minéral fait apparaître la notion d'organisation multi-échelle. Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. La **figure II.3** schématise les différentes unités structurales.

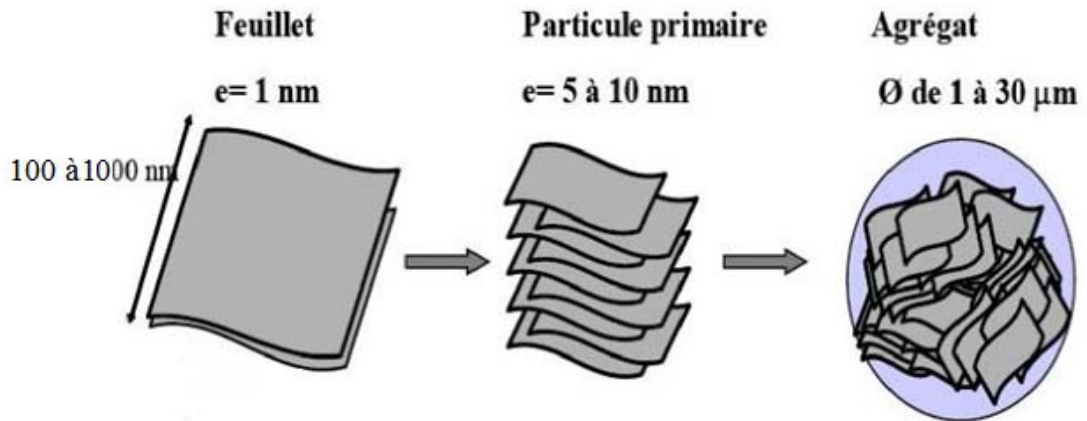


Figure II.3 Structure multi-échelle de la montmorillonite [24].

a. Le feuillet

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou une plaquette qui possède des dimensions latérales de l'ordre du micron et une épaisseur d'environ un nanomètre comme schématisé sur la **figure II.4**. Ces plaquettes sont considérées comme relativement souples et déformables [24, 48].

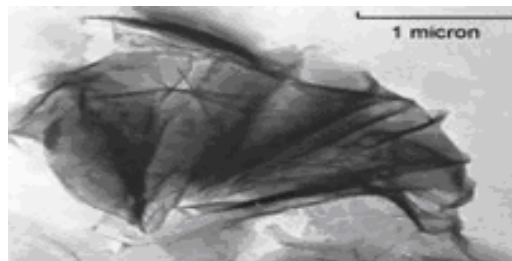


Figure II.4 Nanofeuillet de montmorillonite [52].

b. La particule primaire ou tactoïde

La particule primaire est constituée de 5 à 10 feuillets empilés, maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives de type Van Der Waals. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur et la taille de la particule est à peu près constante; ainsi, lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire augmente mais il y a moins de feuillets dans une particule [24, 49].

c. L'agrégat

Enfin, l'assemblage des particules primaires orientées dans toutes les directions, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30 µm), encore appelés agrégats.

L'argile, qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine [48, 49].

II.1.3.3 Caractéristiques physiques des montmorillonites

a. La 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 [53].

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 en particulier, il suffit de placer la montmorillonite dans une solution présentant un très large excès de cette espèce [22].

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 alkylammonium (**figure II.5**). 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 [54].

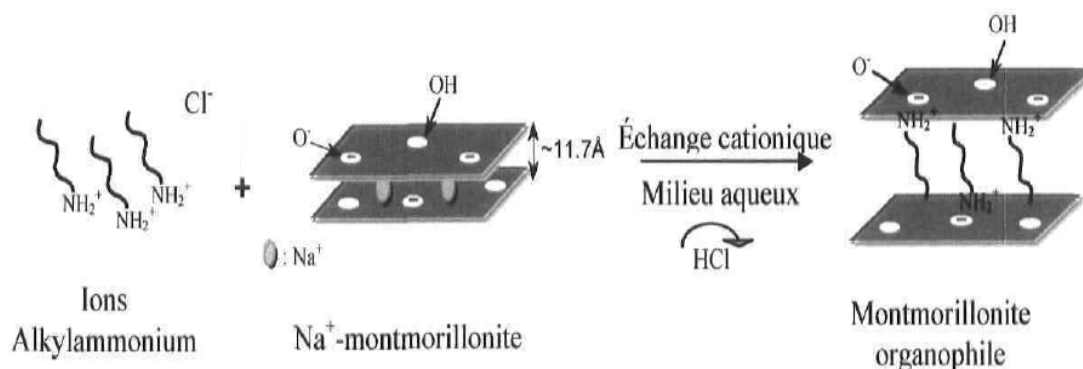


Figure II.5 Schéma représentatif du processus d'échange cationique entre les cations alcalins (Na^+) et les ions alkylammonium [54].

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 [49].

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 PE, seule une chaîne alkyle possédant 18 carbones permet la formation d'un nanocomposite exfolié [25].

b. La 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 [55, 56].

c. Le gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100Å pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries. Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratables permettent grâce à leur complexion avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets. Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{+2} > \text{Fe}^{+2} > \text{K}^+$. Le cas du potassium est un cas spécifique car cet ion possède exactement la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé, devenant ainsi moins hydratable et moins échangeable [22, 55].

II.1.3.4 Nécessité du traitement organique des silicates lamellaires

L'argile est naturellement hydrophile, empêchant sa bonne dispersion dans de nombreuses matrices polymères. Afin de palier à ce problème et augmenter la compatibilité argile/matrice polymère, l'argile doit subir un traitement chimique avant d'être utilisée comme nanocharge. Ce procédé, appelé **organo-modification**, consiste à modifier l'argile naturelle de façon à abaisser son énergie de surface et donc à améliorer la mouillabilité pour obtenir une **organo-argile** [53, 57].

L'échange d'ions est l'une des méthodes de modification de la surface des feuillets permettant d'y parvenir. Les forces liant les feuillets les uns avec les autres étant relativement faibles, l'intercalation de petites molécules entre les feuillets est facile. Par exemple, sur la **figure II.6**, les cations illustrés par un cercle sont des ions sodium. Certains d'entre eux ont été remplacés par d'autres cations à l'aide d'un traitement chimique. Si les cations, illustrés par un carré, sont des ammoniums quaternaires avec une longue chaîne alkyle (tels que des molécules de surfactant), cette argile aura une meilleure affinité avec une matrice organique. Ce procédé permet d'améliorer la compatibilité entre les feuillets de la montmorillonite et une matrice polymère et favorise ainsi la dispersion des feuillets au sein de cette matrice [58].

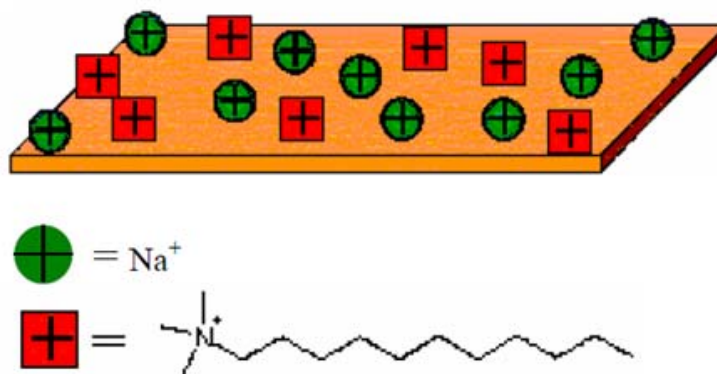


Figure II.6 Échange d'ions à la surface des feuillets de la montmorillonite [58].

Techniquement, le mode opératoire d'un tel échange reste simple. L'argile est mise en solution sous agitation, puis le bromure ou le chlorure de l'alkylammonium désiré est introduit. Il suffit alors de récupérer le précipité, qui est lavé puis séché. Un procédé de préparation à l'état solide existe également, il consiste à mélanger des poudres et à élever la température. Les temps de préparation sont plus longs et la mesure de concentration plus imprécise. Cependant, il existe d'autres méthodes de modification de surface de l'argile. Entre autre, le greffage des organosilanes, ou l'utilisation de polymères polaires ou copolymères à blocs, les réactions avec les acides, les traitements physiques tels que le traitement corona, plasma, etc. Mais, il reste que l'échange cationique est la méthode la plus utilisée grâce à la facilité de sa mise en œuvre [57].

II.2 Recyclage et valorisation du PET

Bouteilles, boîtes alimentaires, flacons, pots, films ou encore barquettes, le poly (éthylène téréphtalate) (PET) est omniprésent dans l'emballage alimentaire [59]. 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, 60]. C'est ce que présente la figure ci-dessous (**figure II.7**).

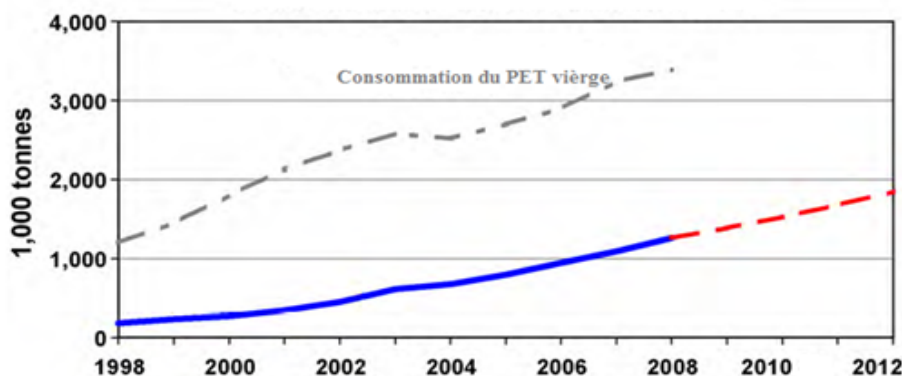


Figure II.7 Collecte des bouteilles PET en Europe [6].

II.2.1 Les différents modes de recyclage ou valorisation

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 [61, 62].

Les différentes voies de valorisation des matières plastiques et donc des bouteilles PET sont expliquées ci-après :

II.2.1.1 Le recyclage chimique

Cette méthode consiste à dépolymériser le PET afin de récupérer ses monomères qui sont principalement l'acide téréphtalique (TPA), le diméthyle téréphtalate (DMT) et le monoéthylène glycol (MEG). La méthode permet aussi d'obtenir des oligomères ($n \leq 8$) par une dépolymérisation partielle du polymère. Le recyclage chimique du PET peut se faire suivant plusieurs procédés: l'hydrolyse, la méthanolyse, ou la glycolyse. En effet, la dépolymérisation du PET est possible grâce à la réversibilité de la transestérification dont l'équilibre est déplacé dans le sens de la dépolymérisation en excès de produit de la réaction. Le gros désavantage de ce mode de valorisation est son coût élevé qui en fait pour le moment une méthode peu utilisée [63, 64].

II.2.1.2 La valorisation énergétique

La valorisation énergétique consiste à utiliser les matières plastiques comme combustibles et à récupérer ainsi l'énergie dégagée. Cette opération se déroule dans une unité d'incinération de déchets de matières plastiques. Compte tenu du pouvoir calorifique élevé des polymères, le recyclage énergétique est très efficace pour des déchets plastiques souillés ou non triés qui ne

sont donc pas réutilisables. A titre d'exemple, le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du PET est de 33 MJ.kg^{-1} alors que celui du charbon est de 29 MJ.kg^{-1} [65].

Ce type de valorisation conduit cependant à des émissions de gaz et de fumées contribuant à l'effet de serre. De plus, les résidus solides (mâchefers) et les cendres formées lors de la combustion doivent être traités et stockés [60, 64].

II.2.1.3 Le recyclage mécanique

Le recyclage matière a pour but d'utiliser les matières plastiques usagées dans la production d'un nouvel objet. Le processus consiste à identifier les différentes sources de déchets du plastique à recycler (qui correspond en général à leurs domaines d'applications), à les collecter, à les trier, à les broyer, puis à les régénérer. La séparation est nécessaire à l'obtention de lots de matière purifiés. Le plastique peut être ensuite transformé en produits finis [60]. Dans cette mode de valorisation, il n'y a pas de destruction majeure de la structure chimique du polymère, tout au plus quelques modifications de ses propriétés physiques.

L'inconvénient majeur du recyclage mécanique est la présence d'eau et de contaminants dans le matériau pendant la mise en œuvre, qui engendre ou catalyse les réactions de dégradation responsable de la diminution de masse molaire de la résine recyclée. Les scissions de chaînes sont responsables de la diminution de viscosité du matériau et donc de la perte de ses propriétés mécaniques, du jaunissement de la résine et parfois même du blocage de l'extrudeuse dû à l'oxydation des chaînes dans certaines conditions de mise en œuvre [66, 67].

II.2.2 Les contaminants du PET recyclé

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

II.2.2.1 Les contaminants producteurs d'acide

Ces contaminants sont probablement les plus problématiques car ils créent des acides qui catalysent la dégradation hydrolytique des fonctions ester du PET lors de sa mise en œuvre (schéma II.1).

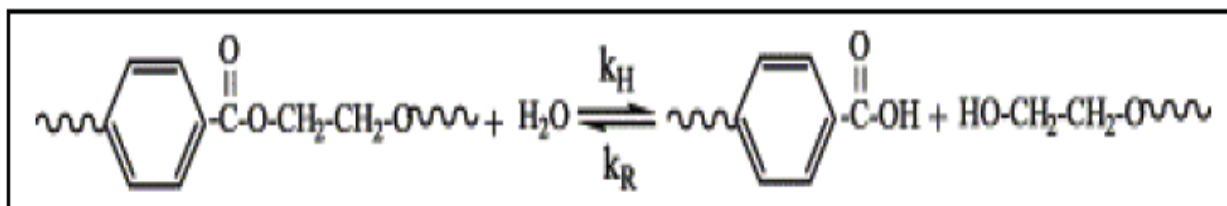


Schéma II.1 Réaction de dégradation hydrolytique des chaînes de PET [66].

Les principaux contaminants producteurs d'acide sont les adhésifs (polyvinylacétate) qui conduisent à la formation d'acide acétique et favorisent la création d'acide abiétique et le polychlorure de vinyl (PVC) qui forme de l'acide chlorhydrique en se dégradant. Le taux de PVC présent dans le PET ne doit pas dépasser 50 ppm pour avoir une dégradation hydrolytique négligeable. La présence de PVC augmente aussi le taux d'oligomères cycliques lors de la mise en œuvre du PET [6, 66].

II.2.2.2 L'acétaldéhyde

L'acétaldéhyde est le produit principal de la dégradation du PET. Il est formé par tautomérisation d'alcool vinylique, lui même obtenu lors de la recombinaison de l'ester vinylique en bout de chaîne (**schéma II.2**). Le problème majeur de ce contaminant est qu'il peut migrer dans les aliments, il est cependant possible de limiter sa présence en effectuant la mise en œuvre à l'état fondu sous vide [6, 51].

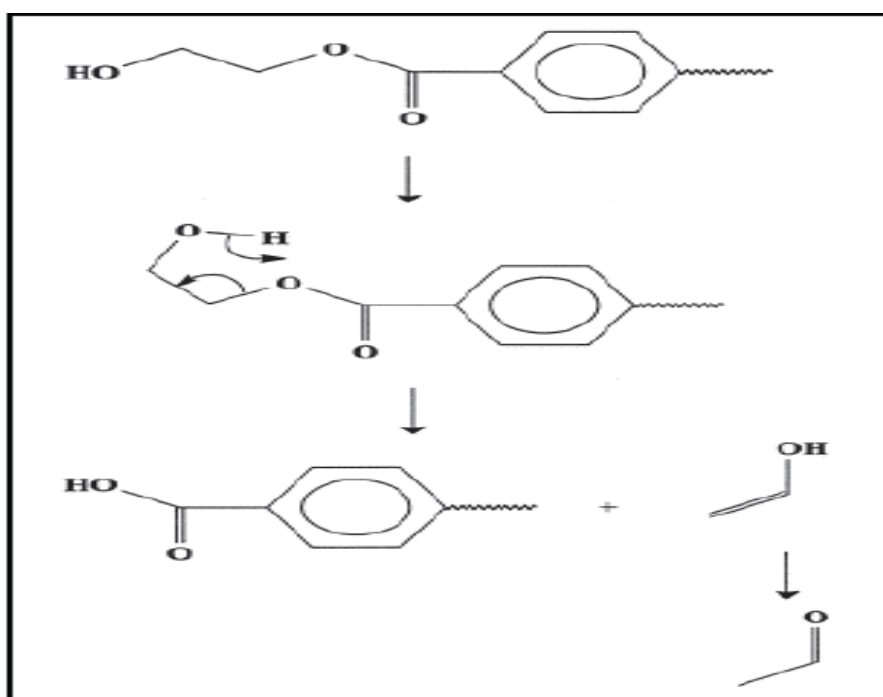


Schéma II.2 Mécanisme de formation de l'acétaldéhyde [51].

II.2.2.3 L'eau

La présence d'eau dans la matrice PET lors de sa mise en œuvre peut causer des dégradations hydrolytiques très importantes. Le taux d'humidité présent dans la résine PET avant sa transformation à chaud doit donc être minimal. D'après les études menées sur l'effet de la dégradation hydrolytique du PET en présence d'eau, le taux résiduel d'eau dans la résine

avant transformation doit être inférieur à 20 ppm. Pour obtenir un taux résiduel d'eau limité dans la résine, il est indispensable de sécher efficacement le PET avant son utilisation [6, 51].

II.2.3 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. Le **tableau II.1** précise les propriétés nécessaires au PET recyclé pour être transformé [68].

Tableau II.1 Minimum requis pour la transformation à l'état fondu de paillettes de PET recyclé [68].

Propriétés	Valeurs
Viscosité intrinsèque	> 0,7 dl/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

II.2.4 Utilisation du PET recyclé mécaniquement

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 [6, 51].

II.2.5 Procédé de transformation du PET en fibres polyester

Nous présentons ici les différentes étapes du procédé de transformation des bouteilles en PET en fibres polyester

II.2.5.1 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 PVC, ainsi que les bouteilles de couleur 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 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 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 [6, 67].

II.2.5.2 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 bobine, 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 et puis vendues aux industries du textiles [66, 69]. Le processus de fabrication des fibres en PET est représenté sur la **figure II.8**.



Figure II.8 Processus de fabrication des fibres en PET [70].

II.2.6 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 supérieurs 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 [69, 71].

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 [69, 71]. La **figure II.9** représente des fibres discontinues de PET recyclé.



Figure II.9 Fibre discontinues de PET recyclé [71].

II.2.7 Propriétés et application 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 [69].

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 [69].

Tableau II.2 Caractéristiques physiques des fibres PET [69].

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 [69].

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%) [69, 72].

Chapitre III

Incorporation des fibres PET et de nanocharges comme renforts pour matériaux composites

Chapitre III Incorporation des fibres PET et de nanocharges comme renforts pour matériaux composites

III.1 Effet du rapport diamètre/longueur sur les propriétés des composites

Wagner et al. [73] ont réalisé une étude visant à optimiser la résilience des composites à fibres courtes en fonction du diamètre de la fibre, en supposant que durant la fracture, le principal mode d'absorption d'énergie est l'arrachement des fibres. A partir d'une étude théorique, ils ont conclu qu'il existait une longueur critique au dessous de laquelle les fibres n'interviennent pas dans la rupture, et au dessus de laquelle la fibre supporte, à son tour, une part de la charge à laquelle est soumis le composite.

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

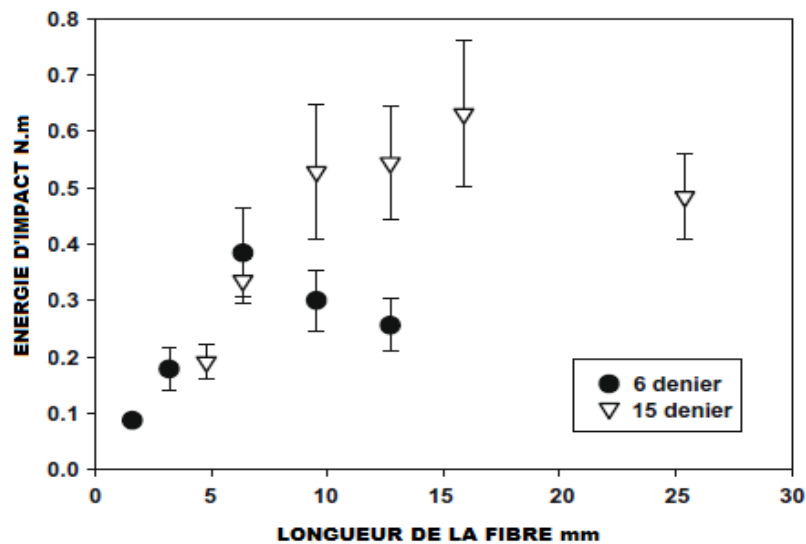


Figure III.1 Données expérimentales dans le cas de l'essai de choc Izod effectué pour le composite PP/fibre de PET avec deux diamètres de fibres [73].

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.1**.

III.2 Effets de la fibre de PET sur les propriétés thermiques du PP

Manchado et *al.* [74], ont proposé que les fibres de PET et de polyamide (PA) provoquaient le phénomène de transcristallisation, en favorisant la formation de sphérolites dans une 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.* [75] ont incorporé des fibres courtes de PET et de PA dans une matrice polypropylène isotactique (iPP) afin de mettre en évidence leurs effets respectifs 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 60trs/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%.

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. Les fibres de PA et de PET sont aussi responsables de l'augmentation du module de conservation E' et de la diminution du facteur de perte $\tan \delta$, comme l'illustre la **figure III.2**. 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.

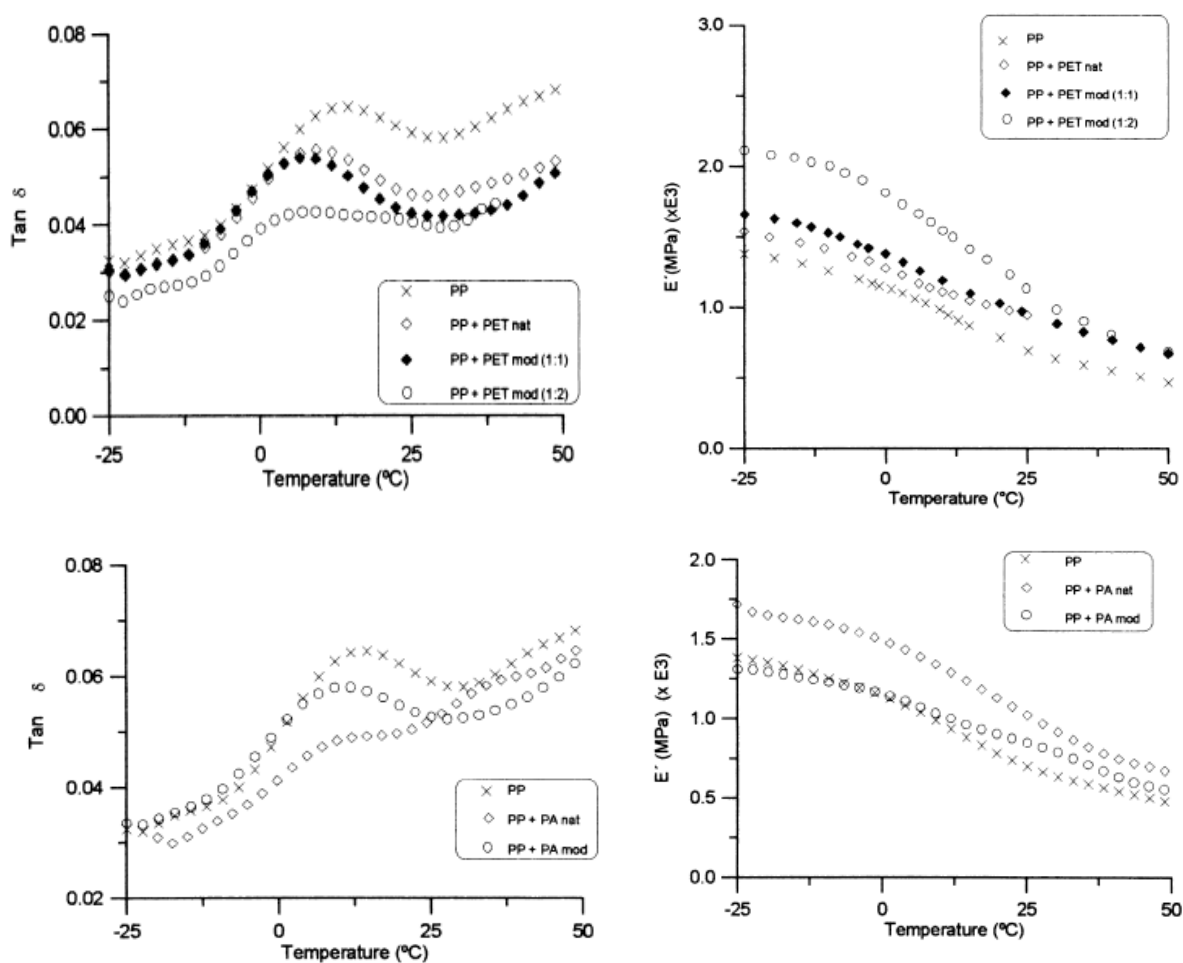


Figure III.2 Variations de Tan et du module E' du PP et des composites PP/fibre de PA et PP/fibre de PET en fonction de la température [75].

D'autre part, *Saujanya et al.* [76] 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 $15\mu\text{m}$, 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.

Les composites ont été réalisés de la manière suivante. La poudre de PP a été précipitée en jetant une solution de PP dans le xylène, dans de l'acétone. Après filtration et séchage sous vide pendant 24 heures, cette poudre a été mélangée avec des fibres de PET. Le composite obtenu est ensuite chauffé jusqu'à 200°C pour assurer une parfaite mouillabilité des fibres par le polymère fondu. De la même manière, la poudre de PP a été fondue avec 5, 10 et 15 % d'anhydride maléique pour obtenir du PP-g-MA auquel des fibres de PET ont été ajoutées. L'étude de la cristallisation du PP en présence de fibres, avec et sans anhydride maléique a été

réalisée à différentes températures et la croissance des sphérolites a été suivie par les microscopies optique à lumière polarisée.

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 $14,2^\circ$ est la plus élevée. Or, quand la concentration de fibres PET augmente, le pic à $16,7^\circ$ caractéristique du plan 040 devient le plus intense, et montre un maximum à 7% de fibre. De même, le pic à 2θ de $21,7^\circ$, 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 extensive 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 III.3**. 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.

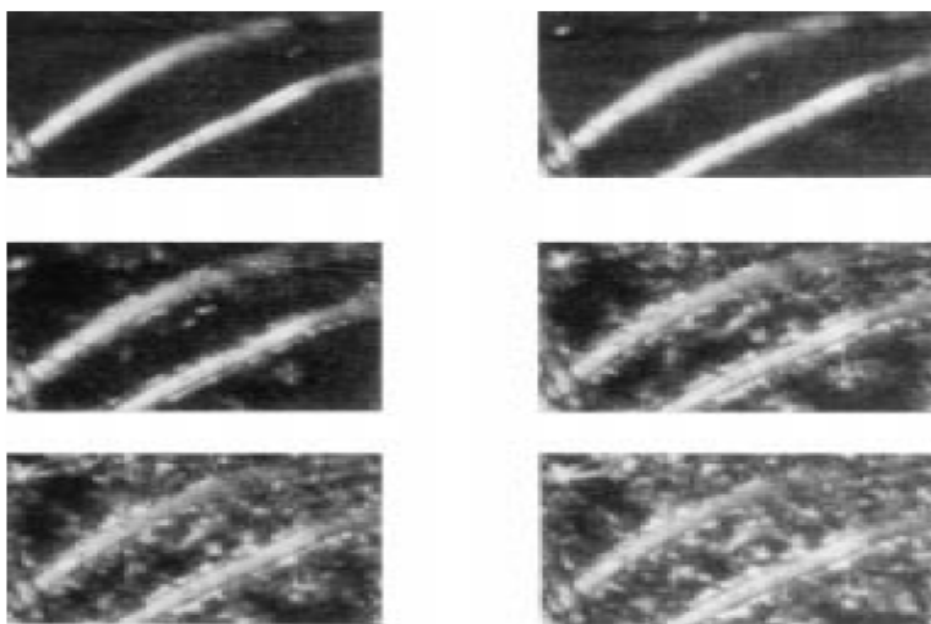


Figure III.3 Micrographies optiques du PP contenant 10% de fibres PET à différentes étapes de sa cristallisation à 105°C [76].

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 ya 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. De même, les composites PP/fibre de PET ont aussi exhibé de très bonnes propriétés mécaniques à cause de la zone transcristalline, et de la bonne adhésion renfort/matrice [76].

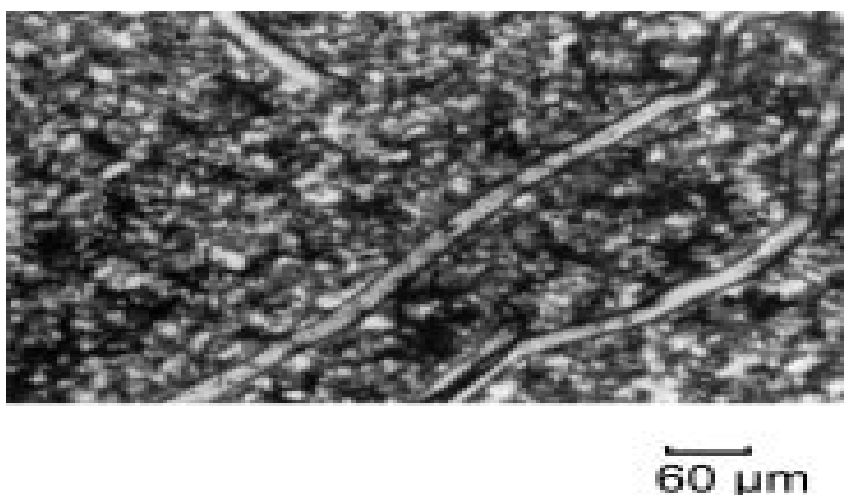


Figure III.4 Microphotographies optiques du PP-g-MA à 10% d'anhydride maléique et 7% de fibre PET cristallisé isothermiquement à 115°C [76].

III.3 Compatibilisation des composites à fibres PET

En s'appuyant sur les résultats précédents, *Manchado et al.* [77] 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 III.5**).

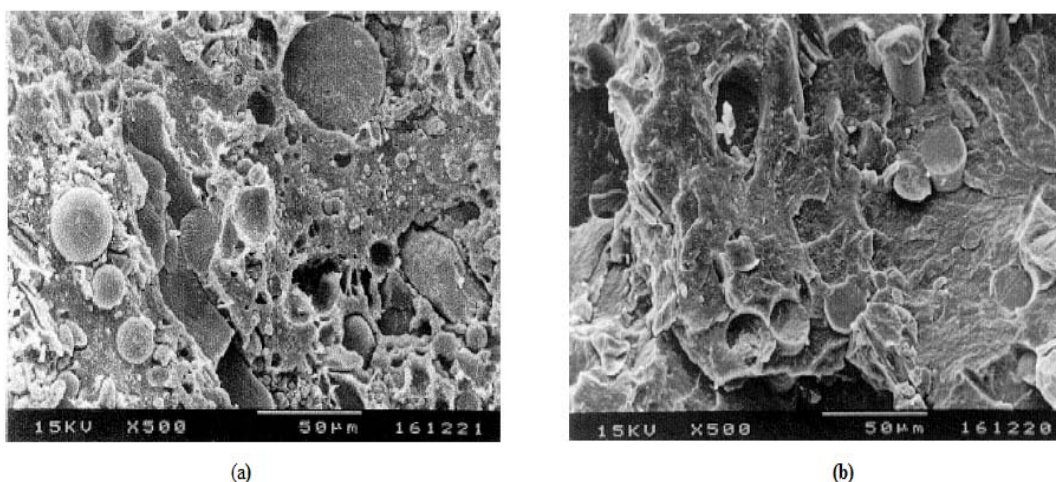


Figure III.5 Microphotographies des surfaces de fracture des composites PP/copolymère éthylène octène (a) (75/25) et (b) (25/75) contenant 10% de fibre PET [77].

III.4 Composites hybrides à fibres PET

Fouyou Ke et al. [78] 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%.

L'analyse dynamique mécanique DMA a été réalisée entre -50 et -140°C et à une fréquence égale à 1Hz. Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés dans l'intervalle 6 à 50°, balayé à une vitesse de 10°/min. Les thermogrammes de DSC ont été effectués en chauffant les composites de la température ambiante à 270 °C à une vitesse de 60°C/min,

suivi d'un recuit pendant 3 min, après les échantillons ont été refroidis à différentes vitesses, notamment 40, 20, 15, 10 et 5°C/min pour la mesure de la cristallinité.

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. [78]** ont élaboré des composites binaires (PP/CaCO₃) et (PP/fibre PET), et ternaire (PP/CaCO₃/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/CaCO₃, 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/CaCO₃, les propriétés mécaniques ont été améliorées après l'ajout de la fibre. Ceci laisse supposer que la nanocharge CaCO₃ 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 III.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.

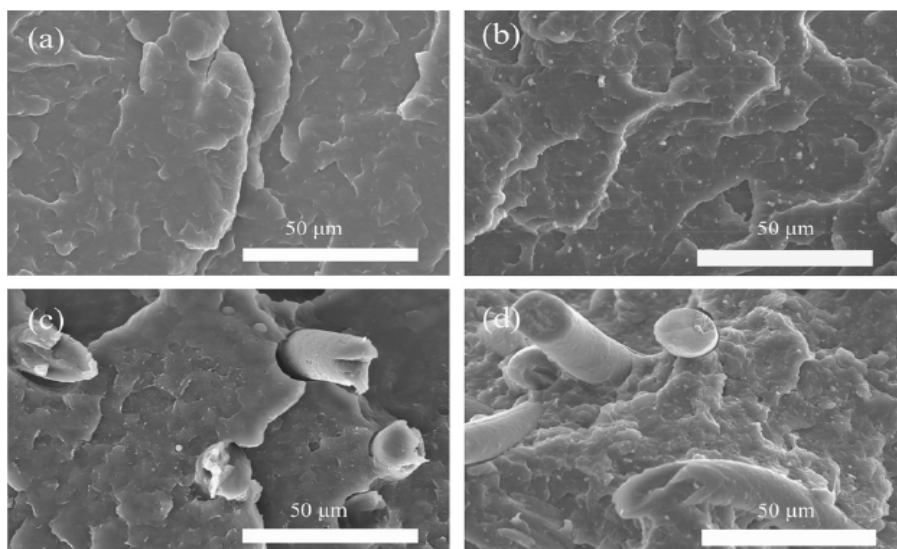


Figure III.6 Microphotographies du PP et de ses composites: (a) PP, (b) PP/CaCO₃, (c) PP/fibre PET, (d) PP/ CaCO₃/fibre PET [78].

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 III.7.

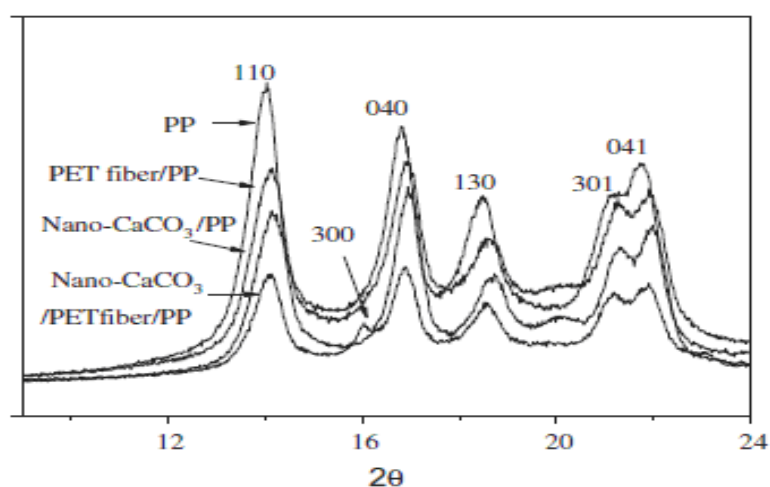


Figure III.7 Diffractogrammes du PP et ses composites [78].

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 CaCO_3/PP diminue la cristallinité, car elles empêchent les chaînes de PP de s'arranger convenablement, contrairement aux nanoparticules de CaCO_3 dont la présence au sein de la matrice PP augmente la cristallinité.

III.5 Composites résines thermodurcissables/fibres PET

Shanju et al. [79] 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 dibenzoyl (BPO), qui a été incorporé avec une concentration de 1%. Par ailleurs, les fibres PET, ayant une longueur et un diamètre moyens de l'ordre de 5mm et 15 μm , respectivement, ont été incorporées avec des taux de 5 et 12%. Les nanocristaux de wollastonite ont un diamètre moyen compris entre 3,5 et 10 μm et ont été ajoutés avec des taux variant de 5,5 à 47%.

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 collaborateurs [80] 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 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 doublée, 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.

III.6 Renforcement du caoutchouc naturel par les fibres PET

Kondo et al. [81] 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) tetrasulfane (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 le **schéma III.1**.

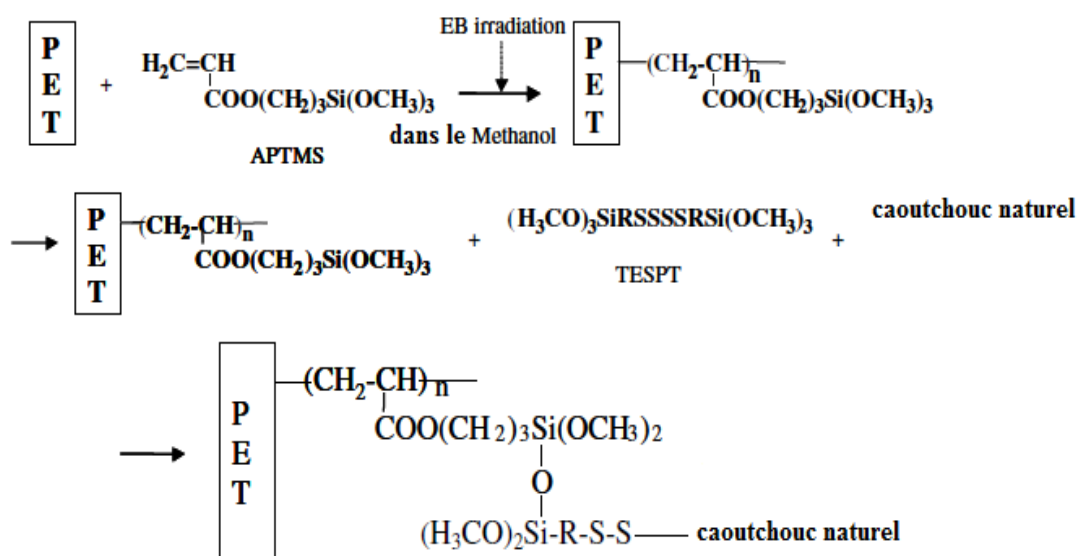


Schéma III.1 Modèles proposés pour le greffage du silane sur la fibre PET et des interactions entre la fibre traitée et le caoutchouc naturel [81].

Après séchage, les fibres ainsi traitées ont été incorporées au caoutchouc naturel avec le reste des réactifs nécessaires à la vulcanisation, la silice et le TESPT. Par ailleurs des composites ont aussi été préparés avec comme seule charge la silice et la TESPT comme agent surfactant. L'incorporation de la silice, avec des taux de 5, 10 et 20 pcr, induit une augmentation notable

du module de Young. Les courbes contrainte-déformation des composites à 5 et 20 pcr de silice et renforcés par les fibres PET ont montré que le traitement de surface a permis d'accroître sensiblement les valeurs de la contrainte et de la déformation à la rupture du caoutchouc naturel. Cette amélioration du comportement mécanique, relativement aux composites ne contenant que de la silice, pourrait résulter des réactions de réticulation des chaînes greffées sur la fibre PET soit avec le caoutchouc naturel ou avec les particules de silice en présence de réactifs de réticulation. Afin de clarifier les interactions possibles entre les différents composants, les systèmes à fibres traitées et non traitées ont été comparés. Ainsi, dans le cas du composite à fibres non traitées, le polymère est caractérisé par de faibles contraintes, même quand le taux de fibre augmente, et ce à cause de leur effet lubrifiant. Or, quand la fibre est greffée par le silane, la contrainte et le module de Young augmentent à cause de la bonne adhésion fibre/matrice, engendrée par la réticulation des groupements liés à la fibre et les atomes de soufre portés par les chaînes du caoutchouc. Une autre réaction possible est celle entre les groupes alcoxy de la chaîne greffée sur la fibre et la silice contenue dans la matrice, comme l'illustre le **schéma III.2**.

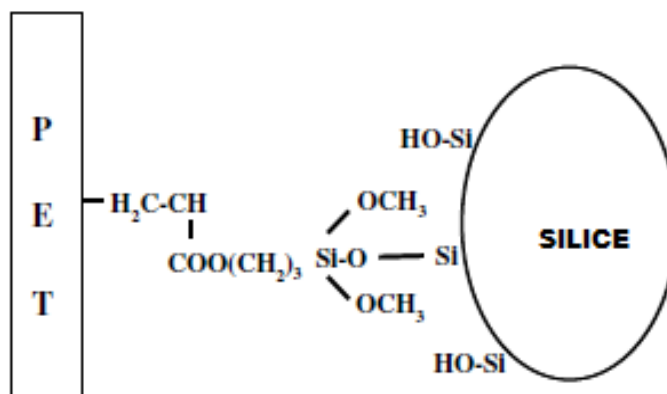


Schéma III.2 Réaction entre la chaîne de APTMS greffée sur la fibre PET et la silice en présence de l'agent de couplage TESPT [81].

Chapitre IV

**Matériaux et techniques
expérimentales**

Chapitre IV Matériaux et techniques expérimentales

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux qui ont été utilisés pour la réalisation des composites à base d'une matrice thermoplastique, le polyéthylène haute densité, la fibre PET et la montmorillonite organophile. On y a décrit, également, les techniques d'élaboration utilisées et présenté par la suite les principales techniques de caractérisation des matériaux préparés.

Notre méthodologie de travail comporte une première étape qui est le traitement de surface des fibres PET par le NaOH afin d'augmenter l'affinité des fibres pour la matrice. Par la suite, nous avons procédé à l'élaboration des composites PEHD/fibres PET, puis des nanocomposites hybrides PEHD/fibres PET/montmorillonite organophile. La caractérisation des matériaux, ainsi réalisés, a été effectuée, essentiellement, par l'étude des propriétés thermiques par ATG et DSC, rhéologique par le traitement des variations du couple de malaxage, mécaniques par les essais de traction et de choc, et enfin par les analyses structurales en utilisant la diffraction des RX et l'analyse infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).

IV.1 Présentation des matériaux utilisés

IV.1.1 Le polyéthylène haute densité

Le PEHD utilisé dans cette étude est du type ExxonMobil HYA 800, fabriqué par la firme Chemical Company. Ses principales caractéristiques sont données dans le **tableau IV.1**.

Tableau IV.1 Principales caractéristiques du PEHD ExxonMobil HYA 800 [82].

Propriétés	Méthode ASTM	Unité	Valeur
Densité	-	g/cm ³	0,961
Indice de fluidité (190°C, 2,16 kg)	D1238	g/10 min	0,70
Contrainte au seuil d'écoulement (50 mm/min)	D638	MPa	29
Déformation à la rupture (50mm/min)	D638	%	>100
Température Vicat	D1525	°C	129
Module d'élasticité (50mm/min)	D638	MPa	1200
Dureté Shore D	D2240	—	64

IV.1.2 Les renforts

IV.1.2.1 La fibre PET

La fibre PET utilisée dans ce travail, nous a été fournie par l'entreprise RET-PLAST, située dans la région de Mezloug (Sétif), spécialisée dans la régénération des bouteilles post-consommation en PET, sous forme de fibre.

Le PET est la principale matière recyclée dans le monde, notamment sous forme de fibres pour des applications textiles. La production de la fibre 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, puis un séchage très rigoureux par cristallisation, dans une enceinte appelée tank, à une température de 130-150°C. Le PET séché est extrudé et transféré à un système de filtres qui purifient la matière fondue envoyée, ensuite, sous pression sur une plaque filière pour obtenir des fibres dont le refroidissement est assuré par une soufflerie [70]. Les fibres de PET ont été tout d'abord découpées à une longueur moyenne de 5 mm, afin de préparer les composites avec différents taux.



Figure IV.1 Fibre PET découpée.

IV.1.2.2 La montmorillonite organophile

L'argile utilisée est une montmorillonite organophile fournie par la firme Nanocor sous le nom commercial **Nanomer 1.34TCN**. C'est une montmorillonite modifiée par un taux de 25-30% en poids d'alkylammonium du type **méthyl dihydroxyéthyl tallow ammonium**, dont la structure chimique est donnée par le schéma IV.1. C'est une poudre blanche dont les agrégats ont une taille moyenne inférieure à 20 μm [83].

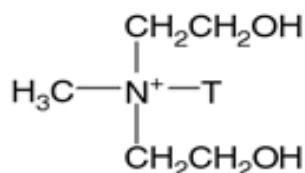


Schéma IV.1 Structure chimique de l'agent surfactant méthyl dihydroxyéthyl tallow ammonium.

IV.1.3 Agent de traitement de surface

Le traitement de surface de la fibre PET a été effectué par une solution de NaOH, dont les caractéristiques sont les suivantes :

Masse molaire : 40,00g/mol.

Point d'ébullition : 1390°C.

Point de fusion : 318°C.

Densité : 2.13.

Solubilité dans l'eau : 1090 g/l.

IV.2 Traitements de surface des fibres PET

Le traitement d'*alcalinisation* a été réalisé en plongeant la fibre PET dans un erlen contenant un litre d'une solution à 4% en poids de NaOH 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, l'eau de rinçage contenant l'excès de NaOH est neutralisée par quelques gouttes d'acide acétique. La solution est ensuite filtrée pour rincer la fibre une autre fois avant de la faire sécher à l'air libre pendant 48 heures [84].



Figure IV.2 Montage du traitement des fibres PET.

IV.3 Préparation des composites (PEHD/Fibre PET/OMMT)

La réalisation des formulations à matrice PEHD chargée de fibres PET non traitées notées (PEHD/FNT), de fibres PET traitées par le NaOH notées (PEHD/FT), de PEHD chargée de montmorillonite organophile (OMMT) notées (PEHD/OMMT) et de PEHD chargée de ces deux renforts notées (PEHD/FNT/OMMT ou PEHD/FT/OMMT), a été effectuée sur un plastographe du type **Brabender**, couplé à un ordinateur pour visualiser les variations du couple de malaxage en fonction du temps. En assurant le renouvellement continu de l'interface, ce mode de malaxage pourrait permettre de fournir l'effort nécessaire pour garantir une bonne dispersion de la fibre et de la montmorillonite dans la matrice.

Selon la composition de la formulation à préparer, des lots de fibre PET ont été soigneusement étuvés à 50°C pendant 24 heures puis introduits simultanément avec la proportion correspondante de PEHD dans la chambre du plastographe chauffée à une température de 190°C. Le malaxage a été effectué à 25 trs/min pendant une durée de 15

minutes et ce en présence de taux variables de PET et/ou de montmorillonite, par rapport à la masse totale du composite. Les formulations, ainsi préparées, ont été broyées dans un broyeur **Controlab** pour réaliser les essais de caractérisation.

Les formulations réalisées sont :

- Composites PEHD/Fibre PET (PEHD/FNT et PEHD/FT) : 10, 20 et 30% de fibres non traitées et traitées.
- Nanocomposites PEHD/OMMT : 3, 5 et 7% de MMT.
- Nanocomposites hybrides PEHD/20% FNT/OMMT : 3, 5, 7% et PEHD/ 5%OMMT/FNT : 10, 20 et 30%.
- Nanocomposites hybrides PEHD/20% FT/OMMT : 3, 5, 7% et PEHD/ 5%OMMT/FT : 10, 20 et 30%.

IV.4 Caractérisations des composites

IV.4.1 Etude des propriétés rhéologiques

IV.4.1.1 Variations du couple de malaxage

L'enregistrement des profils du couple de malaxage en fonction du temps a eu pour objectif de mettre l'accent sur les effets du taux de fibre PET et de son traitement et du taux de montmorillonite sur la viscosité des composites.

IV.4.1.2. Mesure de l'indice de fluidité

Le principe de cet essai consiste à mesurer la masse de la matière thermoplastique fondue traversant une filière pendant un certain temps sous l'action d'une charge définie appliquée sur le piston. L'indice de fluidité exprimé en g/10min donne un renseignement sur la viscosité du polymère et donc sur sa masse moléculaire.

Les mesures de l'indice de fluidité (IF) des différents composites ont été effectuées sur un fluidimètre du type **Melt-Indexer modèle 5**, à une température de 190°C et sous une charge de 5 Kg selon la procédure standard ASTM D1238 qui permet le calcul d'IF selon l'expression:

$$(IF)_{(T, M)} (g/10min) = (m \cdot t_{(réf)}) / t \quad (\text{éq. IV.1})$$

Où: **T**: la température d'essai;

M: la masse correspondant à la force appliquée;

t_(réf): le temps de référence en secondes;

m: la masse moyenne des extrudats retenus;

t: l'intervalle de temps entre deux coupes d'extrudats.

IV.4.2 Analyse structurale des composites

IV.4.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

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

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

IV.4.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

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

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil **Bruker D8**, en utilisant la raie 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. Tous les essais ont été exécutés jusqu'à $2\theta = 40^\circ$. Les échantillons ont été préparés sous la forme de films de 1 mm d'épaisseur environ, par compression dans une presse manuelle à 190°C.

Cette technique est utilisée, essentiellement, pour identifier les distances interlamellaires notée d , et ce grâce à la formule de Bragg donnée comme suit [85]:

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

Où :

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

Comme on peut déterminer la taille des cristaux à partir de la loi de Bravais [85]

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

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

IV.4.3 Essais mécaniques

IV.4.3.1 Préparation des éprouvettes par compression pour les essais mécaniques

Les éprouvettes destinées aux essais de choc et de traction ont été réalisées par moulage par compression dans une presse du type **Carver**. Le processus de moulage des échantillons d'une épaisseur égale à 3 mm, a été effectué à une température de 200°C et sous une pression égale 16 tonnes. La durée du moulage a été de 15 minutes dont 7 minutes pour le préchauffage et 8 minutes pour la compression et le dégazage. A leur sortie de la presse, les échantillons ont été refroidis à l'air libre puis extraits délicatement du moule.

IV.4.3.2 Essai de traction

L'essai de traction, effectué sur des éprouvettes rectangulaires ayant les dimensions (125 x 12 x 4) mm³, a été réalisé à une vitesse de déplacement de 5 mm/min sur une machine du type **dynamomètre WDT -20KN**. A partir des courbes donnant les variations de la contrainte en fonction de la déformation, nous avons pu évaluer les caractéristiques en traction des composites élaborés, notamment, la contrainte à la rupture σ_r , la déformation à la rupture ϵ_r et le module d'élasticité E.

IV.4.3.3 Essai de choc Izod

L'essai de résistance au choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse de percussion avec une énergie élevée, engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de déduire dans des conditions expérimentales données, la fragilité ou la ductilité du matériau.

Les essais ont été réalisés sur un appareil du type **Resil Impactor**, consistant en un pendule portant à son extrémité libre un marteau, un support pour éprouvette et un dispositif de lecture de l'énergie de rupture, sur des éprouvettes entaillées (profondeur de l'entaille de 1mm), ayant les dimensions (80/12/ 4) mm³, selon la norme **ISO180**. Le choc est donné au centre de l'éprouvette au moyen d'un marteau de 7,5 Kg. L'énergie de fracture ou résilience a_k est calculée, pour les barreaux entaillés selon l'équation suivante :

$$a_k = \frac{A_k}{e(l-p)} \quad (\text{éq. IV. 4})$$

A_k est l'énergie cinétique en joule absorbée par l'éprouvette au moment de l'impact alors que l , e et p sont, respectivement, la largeur, l'épaisseur de l'éprouvette et la profondeur de l'entaille.

IV.4.4 Caractérisations thermiques des composites

IV.4.4.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Cet essai a été effectué au laboratoire de l'unité « Maprogaz » d'El Eulma, en utilisant un appareil DSC 200 de marque **Netzsch**. L'analyse thermique a été effectuée en chauffant l'échantillon de 25 °C jusqu'à 200°C à une vitesse de 10°C/min, sous atmosphère inerte. A partir des thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température, il a été possible de prélever la température de fusion T_f des composites et d'évaluer leurs taux de cristallinité χ_c selon l'équation suivante [86]:

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

Avec :

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

ΔH_f^0 : l'enthalpie de fusion d'un PEHD 100% cristallin à la température d'équilibre thermodynamique.

Une valeur de ΔH_f^0 de l'ordre de 276 J/g pour le PEHD [33].

IV.4.4.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer la perte de masse ou les variations de phase lorsque le matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde.

L'appareil utilisé est un analyseur thermogravimétrique de type **Perkin Elmer TGA 4000**. Un balayage de gaz inerte est assuré dans le compartiment balance, afin de protéger le mécanisme effectuant les pesées de tout risque d'oxydation. Le four contrôle l'atmosphère et la température de l'échantillon. Dans cette étude, les mesures ont été réalisées selon un balayage en température allant de l'ambiante jusqu'à 600°C, à une vitesse de 10°C / min, sous atmosphère inerte (azote). A partir des thermogrammes TG donnant les variations de la perte de masse en fonction de la température et DTG donnant la dérivée de la perte de masse par rapport au temps, nous avons déterminé les températures de début, de fin et la température

maximale de décomposition, notées respectivement, T_{dd} , T_{fd} et T_{dmax} ainsi que la masse résiduelle m_{res} . Nous avons aussi calculé la perte de masse correspondant à T_{dmax} ainsi que la vitesse de décomposition.

IV.4.5 Mesure de la densité des composites

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 :

- Préparer le pycnomètre
- Tarer la balance
- Prendre un échantillon dont le poids varie de 1 à 5g
- Mettre l'échantillon sur la corbeille, et enregistrer la masse W_a
- Tarer la balance à nouveau puis immerger l'échantillon dans le liquide d'immersion
- Enregistrer la valeur de la poussée hydrostatique W_{fl}
- Calculer la masse volumique selon la formule suivante :

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

Où :

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

$\rho(fI)$: la masse volumique du liquide d'immersion exprimée en g/cm^3

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

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

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

Chapitre V

Résultats et discussions

Chapitre V Résultats et discussions

V.1 Résultats de l'analyse infrarouge

V.1.1 Analyse infrarouge de la fibre PET avant et après traitement

Le spectre IRTF de la fibre PET non traitée (FNT) est représenté par la **figure V.1** qui montre les vibrations d'élongation des groupements hydroxyyles entre 3600 et 3200 cm^{-1} , ainsi que celles des liaisons C-H des noyaux aromatiques entre 3080 et 3030 cm^{-1} et symétrique et asymétrique des C-H du groupement -CH_2 aliphatique à 2925 et 2850 cm^{-1} . D'autre part, on remarque aussi une forte bande vers 1738 cm^{-1} caractéristique du groupement carbonyle du PET et les bandes de vibrations du cycle aromatique dans l'intervalle 1600 et 1470 cm^{-1} . La bande se trouvant à 1050 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation de la liaison C-O du polyester [87].

D'autre part, nous remarquons que le spectre de la fibre traitée par le NaOH (FT) est identique 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 hydroxyyles responsables de la forte absorption d'eau par la fibre PET.

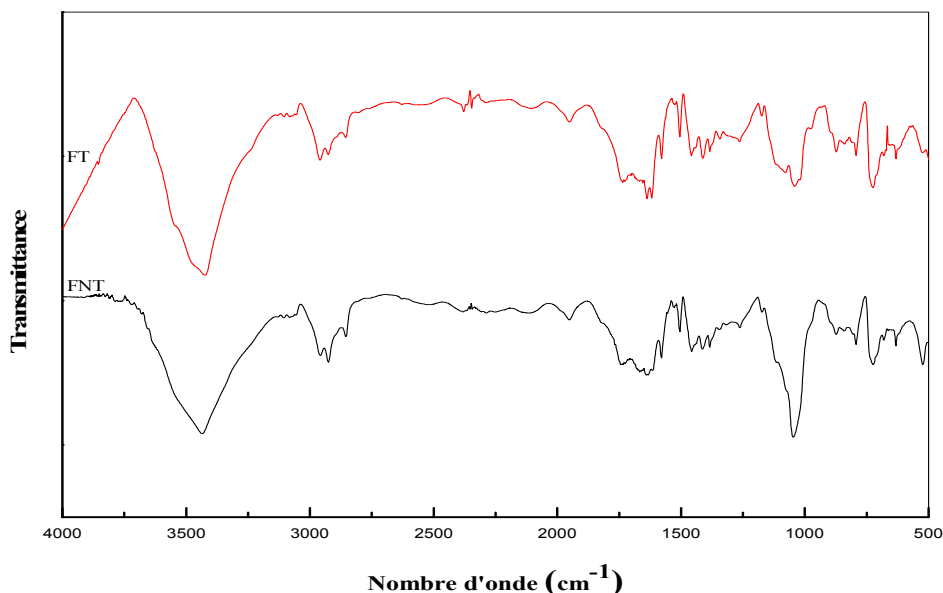


Figure V.1 Spectres infrarouge des fibres PET non traitées et traitées par le NaOH.

En même temps, 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. 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 [87].

V.1.2 Analyse infrarouge des composites PEHD/fibre PET

La **figure V.2** regroupe les spectres IRTF du PEHD et des composites PEHD/FNT et PEHD/FT. Le spectre IRTF du PEHD 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.

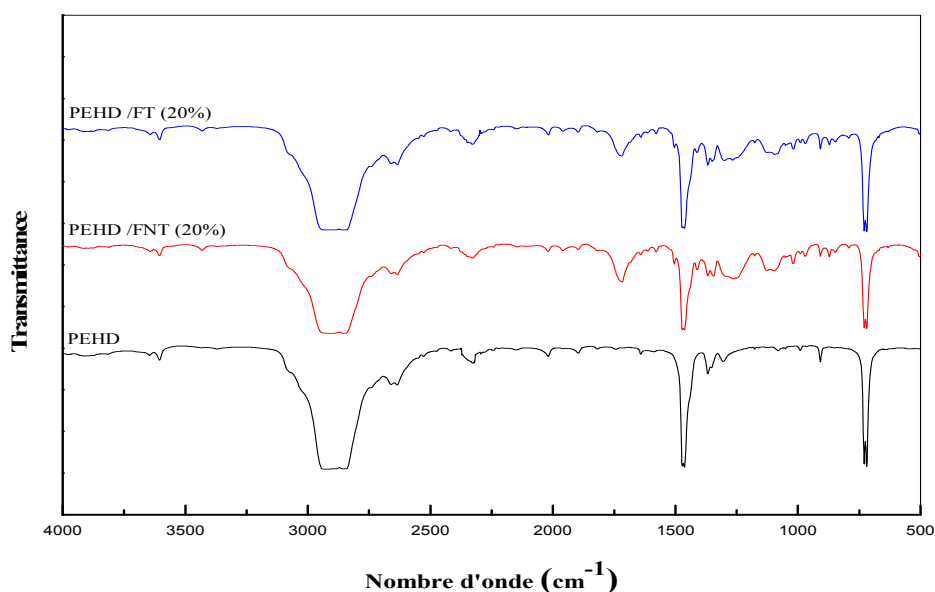


Figure V.2 Spectres infrarouge du PEHD et des composites PEHD/FNT et PEHD/FT à (20%) de fibre PET.

Par ailleurs, les spectres IRTF des composites rassemblent les bandes caractéristiques du PEHD et du 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} [87].

V.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 V.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, 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.

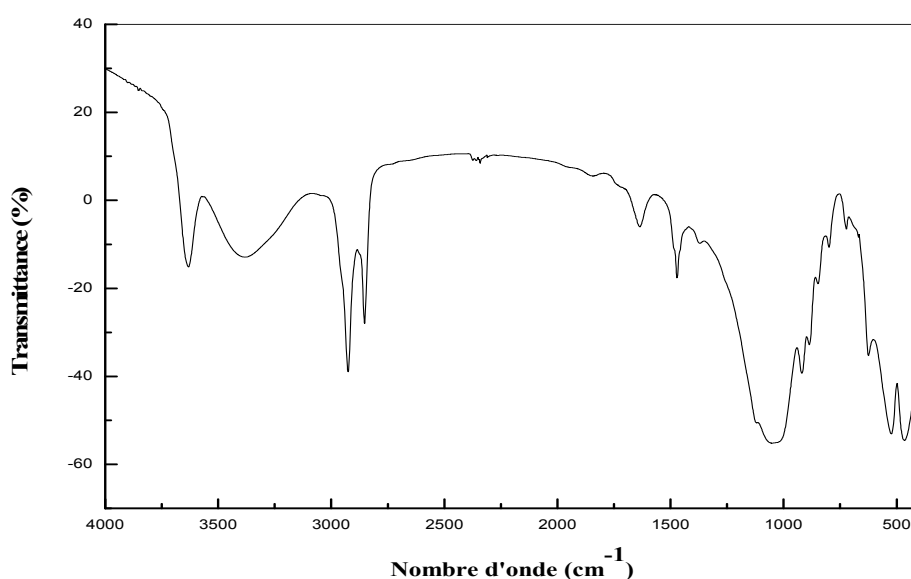


Figure V.3 Spectre infrarouge de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN.

D'autre part, les spectres révèlent 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 [88].

V.1.4 Analyse infrarouge des nanocomposites PEHD /montmorillonite organophile

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

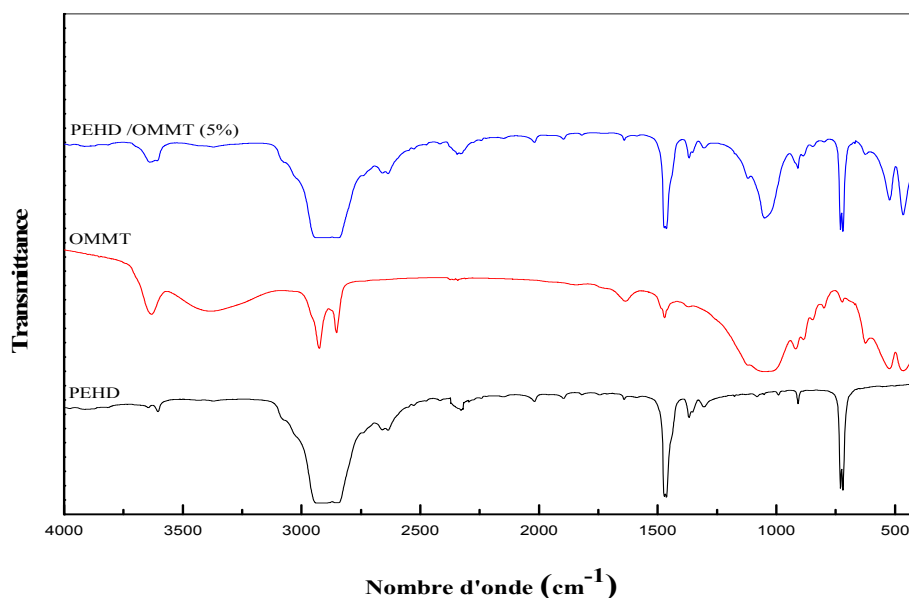


Figure V.4 Spectres IRTF du PEHD, de l'OMMT et du nanocomposite PEHD/OMMT (5%).

V.1.5 Analyse infrarouge des nanocomposites hybrides PEHD /fibre PET/OMMT

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

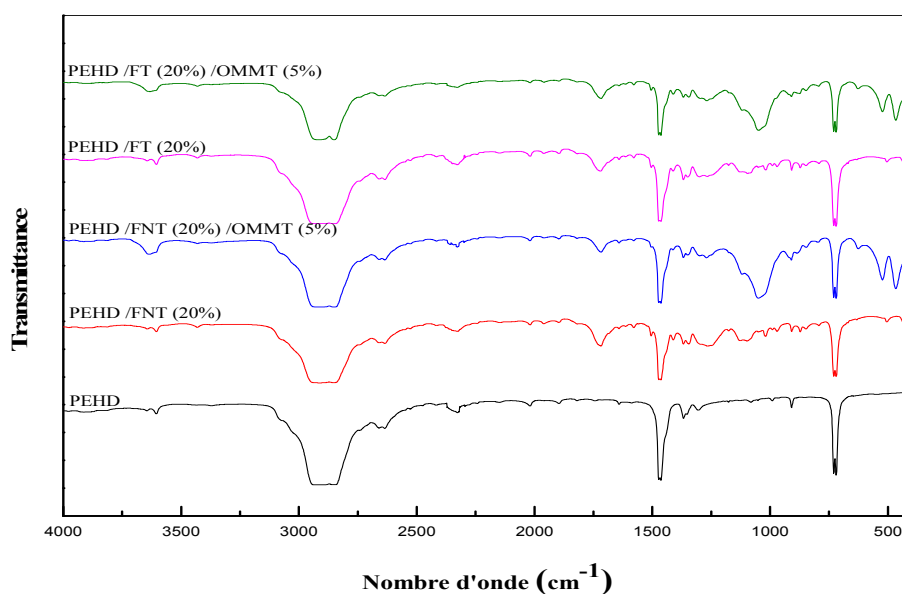


Figure V.5 Spectres infrarouge du PEHD et des nanocomposite hybrides PEHD/fibre PET à (20%) de fibre traitée et non traitée et avec et sans montmorillonite.

V.2 Résultats de la diffraction des rayons X

V.2.1 Diffractogrammes RX de la fibre PET avant et après traitement

La caractérisation par DRX des fibres PET non traitées et modifiées par le NaOH a donné les diffractogrammes représentés par la **figure V.6**. Le diffractogramme de la fibre non traitée exhibe trois raies principales aux valeurs de 2θ égales à $13,89^\circ$, $16,67^\circ$ et $25,27^\circ$ caractéristique de la structure du PET dont la structure cristalline s'organise selon une maille triclinique [76].

La comparaison du spectre DRX de la fibre traitée 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.

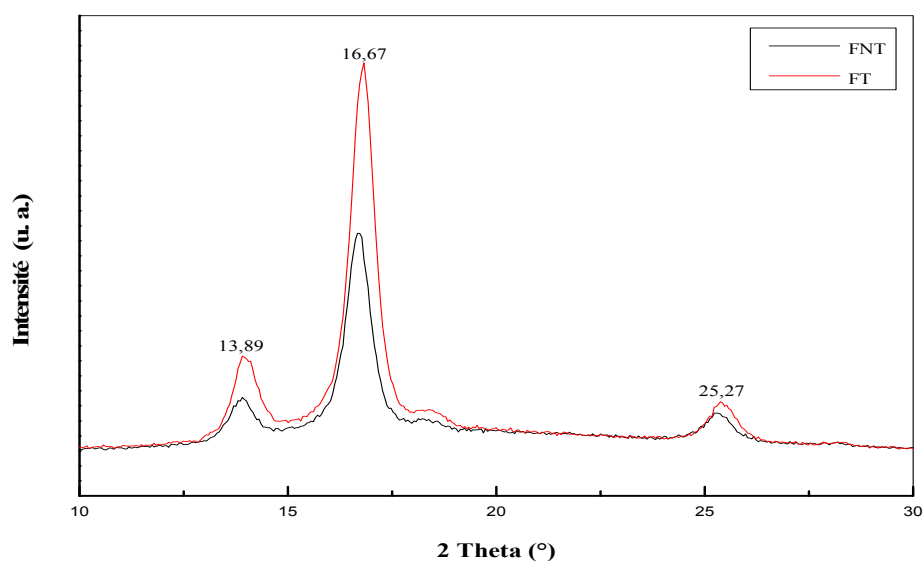


Figure V.6 Diffractogrammes RX de la fibre PET avant et après traitement par le NaOH.

Ces résultats sont illustrés par le **tableau V.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 V.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	16,80	5,27	15

V.2.2 Diffractogrammes RX des composites PEHD/fibre PET

Le diffractogramme RX du PEHD révèle une maille cristalline orthorhombique en exhibant les pics de diffraction caractéristiques aux valeurs 2θ suivantes: $21,75^\circ$ et $24,16^\circ$ spécifiques aux plans réticulaires hkl ayant les indices 110 et 200, respectivement [78]. La superposition du spectre DRX du PEHD 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 du PEHD, comme l'illustre la **figure V.7**. La maille cristalline orthorhombique caractérisée par les deux pics précédemment cités est conservée. Les diffractogrammes comportent aussi, en plus des raies du PEHD, les pics de la fibre PET situés à $16,67^\circ$ et $25,27^\circ$.

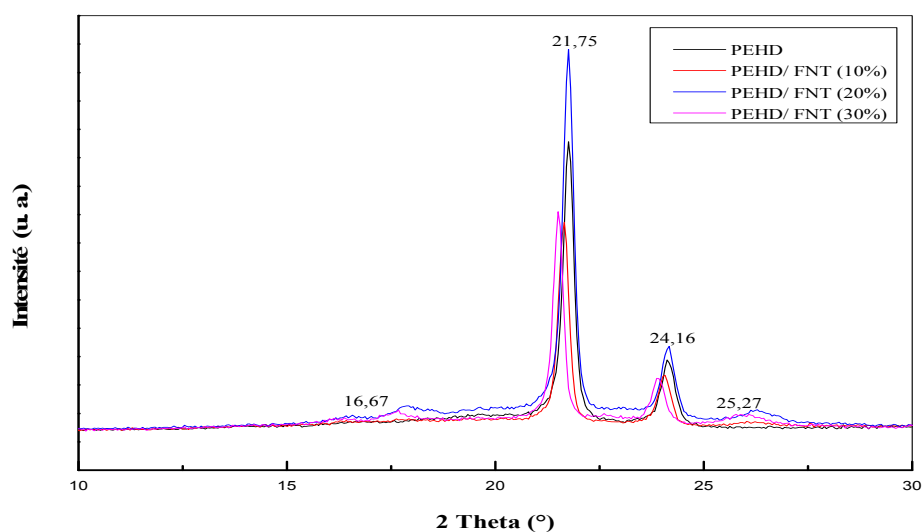


Figure V.7 Diffractogrammes RX des composites PEHD/FNT à différents taux de fibre PET.

V.2.3 Diffractogrammes RX de la montmorillonite organophile

Le diffractogramme de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN est reporté sur la **figure V.8**. Il exhibe les pics de diffraction caractérisés par les valeurs **2θ** suivantes: 4,78°, 19,66°, 24,60°, 29,52° et 35,08°. La raie se trouvant à 4,78° 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 inter-lamellaire par l'application de la loi de Bragg permet d'avoir une distance d_{001} égale à 18,46 Å, valeur supérieure à celle de la montmorillonite brute et qui est de l'ordre de 12 Å.

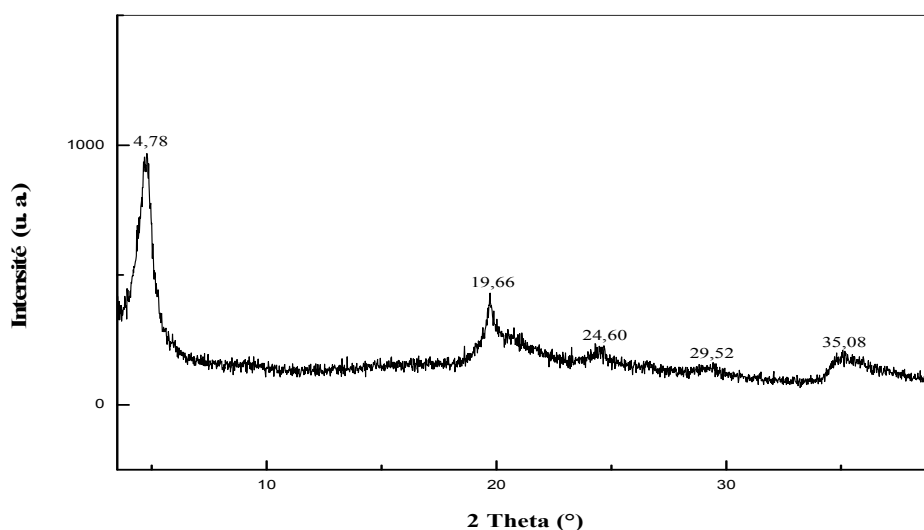


Figure V.8 Diffractogramme RX de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN.

V.2.4 Diffractogrammes RX des nanocomposites PEHD/montmorillonite organophile

La superposition du spectre DRX du PEHD avec ceux des nanocomposites contenant des taux croissants de montmorillonite organophile montre que le taux de nanocharge incorporé ne semble pas affecter le processus de cristallisation du PEHD, comme l'illustre la **figure V.9**. La maille cristalline orthorhombique caractérisée par les deux pics du PEHD précédemment cités est maintenue. Aussi, les diffractogrammes des nanocomposites montrent que la raie de l'OMMT n'a pas été déplacée de sa valeur initiale qui est de $4,78^\circ$, ce qui suggère que le malaxage effectué lors de l'élaboration des formulations étudiées n'a pas été suffisamment intense pour casser les interactions inter-feuillets et augmenter l'espace basal de l'OMMT. De plus, les interactions, relativement faibles entre le PEHD et l'OMMT ne sont pas favorables à l'obtention d'une dispersion optimale de l'argile dans le polymère.

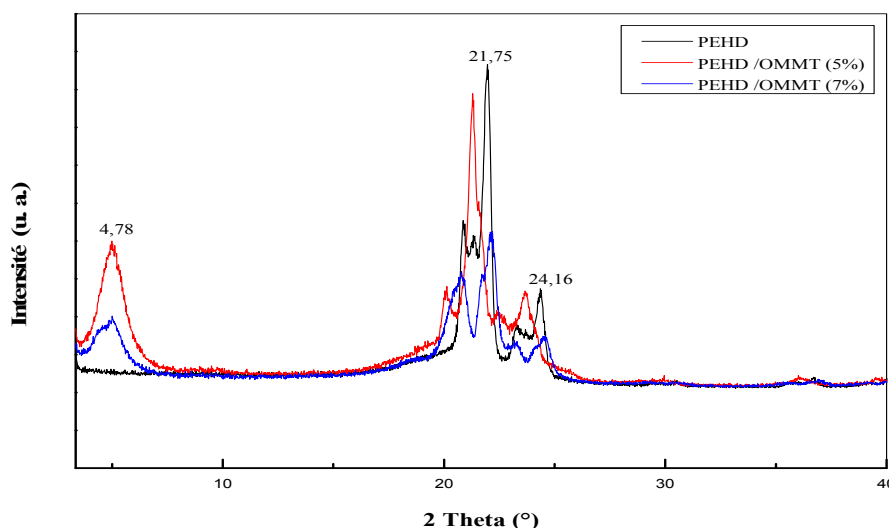


Figure V.9 Diffractogrammes RX des nanocomposite PEHD/OMMT à différents taux de montmorillonite.

V.2.5 Diffractogrammes RX des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT

La **figure V.10** illustre les diffractogrammes des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT. Les diffractogrammes rassemblent les pics de diffraction caractéristiques du PEHD, de la fibre PET et de la montmorillonite organophile. Comme dans le cas des systèmes PEHD/OMMT, nous remarquons qu'après l'ajout de la fibre PET, les positions des pics de diffraction ne sont pas affectées sauf celui de l'OMMT à $4,78^\circ$ qui se trouve légèrement déplacée vers une valeur 2θ plus faible. Ceci suggère qu'en présence de la fibre PET, une légère amélioration de la dispersion de l'argile est obtenue, sans que la forme et la taille des cristaux de la matrice PEHD ne soient affectées.

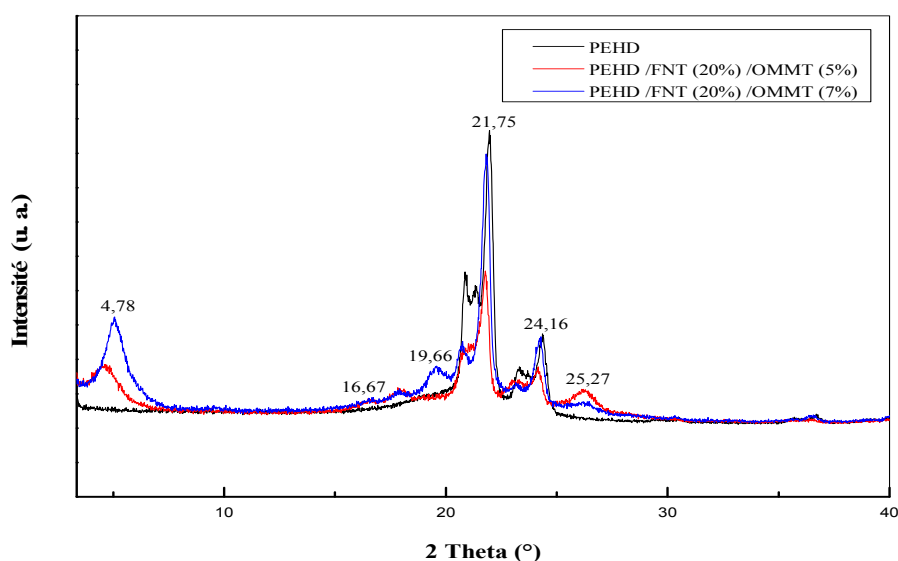


Figure V.10 Diffractogrammes RX des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT.

Les valeurs reportées dans le **tableau V.2** permettent de conclure que la distance inter-lamellaire du plan 110 et la taille des cristaux du PEHD 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 V.2 Positions des pics et valeurs des distances inter-lamellaires et des tailles des cristaux du PEHD avant et après ajout de la fibre et/ou de la montmorillonite.

Formulation	2 θ (°)	d ₁₁₀ (Å)	L (nm)
PEHD	21,75	4,08	22
PEHD/FNT (10%)	21,60	4,10	21
PEHD/FNT (20%)	21,70	4,09	21
PEHD/FNT (30%)	21,50	4,12	23
PEHD/OMMT (5%)	21,75	4,08	22
PEHD/OMMT (7%)	21,93	4,05	20
PEHD/FNT (20%)/OMMT (5%)	21,70	4,09	21

V.3 Résultats des essais rhéologiques

V.3.1 Variations du couple de malaxage en fonction du taux de fibre et d'OMMT

Les **figures V.11 à V.14** représentent les variations du couple de malaxage des composites en fonction du taux de fibre PET et préparés sans ou en présence de montmorillonite. 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 PEHD seule.

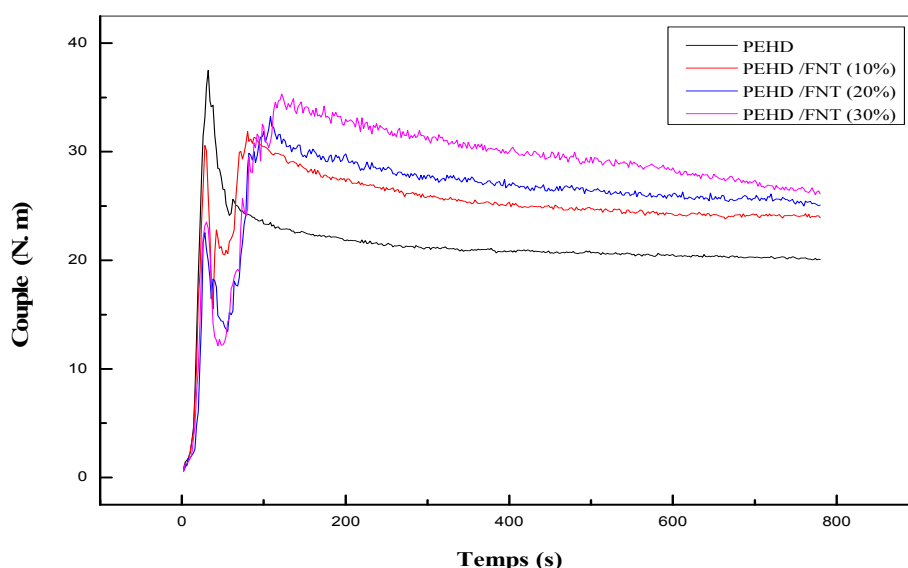


Figure V.11 Variations du couple de malaxage des composites PEHD/FNT en fonction du temps et du taux de fibre.

Les **figures V.12 et V.13** illustrent les rhéogrammes des nanocomposites PEHD/OMMT et des nanocomposites hybrides PEHD/FNT/OMMT. Nous remarquons que les couples de malaxage de ces deux types de matériaux ne sont pas affectés par la montmorillonite, du fait de son faible taux dans la matrice, et de sa taille nanométrique. Ainsi en augmentant le taux de OMMT de 3 à 7%, nous avons constaté que le couple de stabilité est resté inchangé et du même ordre que celui du PEHD seul. Par ailleurs, les rhéogrammes montrent un effet plus significatif de la fibre PET qui augmente sensiblement le couple de malaxage. En effet, en

maintenant le taux d'OMMT constant, nous constatons que le couple de malaxage est d'autant plus élevé que le taux de fibre PET est important.

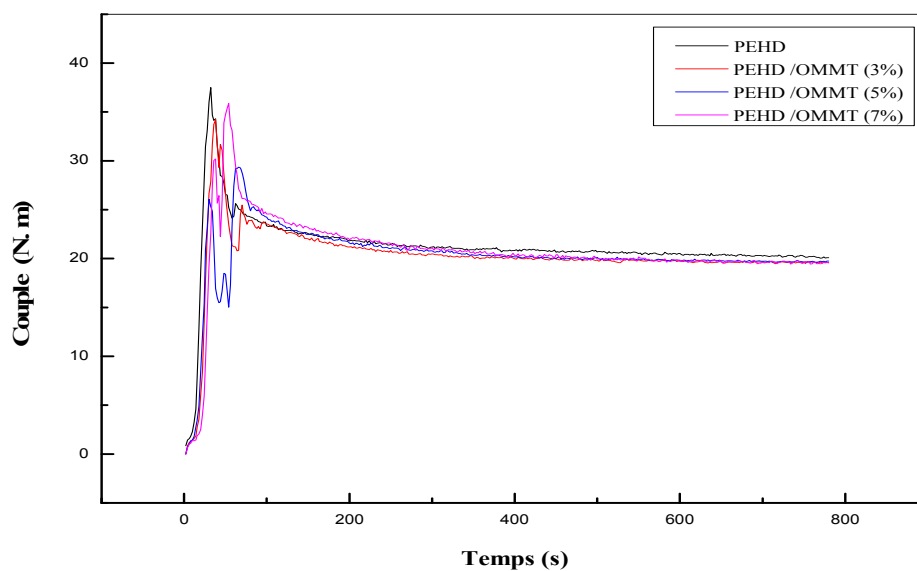


Figure V.12 Variations du couple de malaxage des nanocomposites PEHD/OMMT en fonction du temps et du taux de montmorillonite.

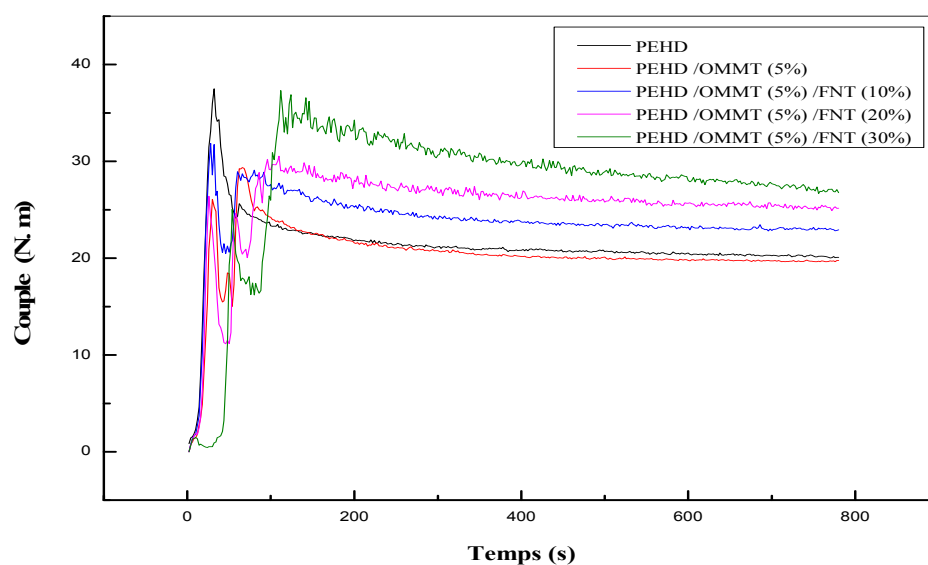


Figure V.13 Variations du couple de malaxage des nanocomposites hybrides PEHD/FNT/OMMT (5%) en fonction du temps et du taux de fibre.

La **figure V.14** illustre les variations du couple de malaxage des composites PEHD/OMMT (5%), PEHD/FNT/OMMT (5%), et PEHD/FT/OMMT (5%) en fonction du temps et pour un taux de fibre de 20%. Les rhéogrammes montrent que le couple de malaxage de ces formulations n'est conditionné que par le taux de fibre dans les composites, contrairement à la montmorillonite et au traitement de surface par le NaOH qui n'exercent aucun effet notable.

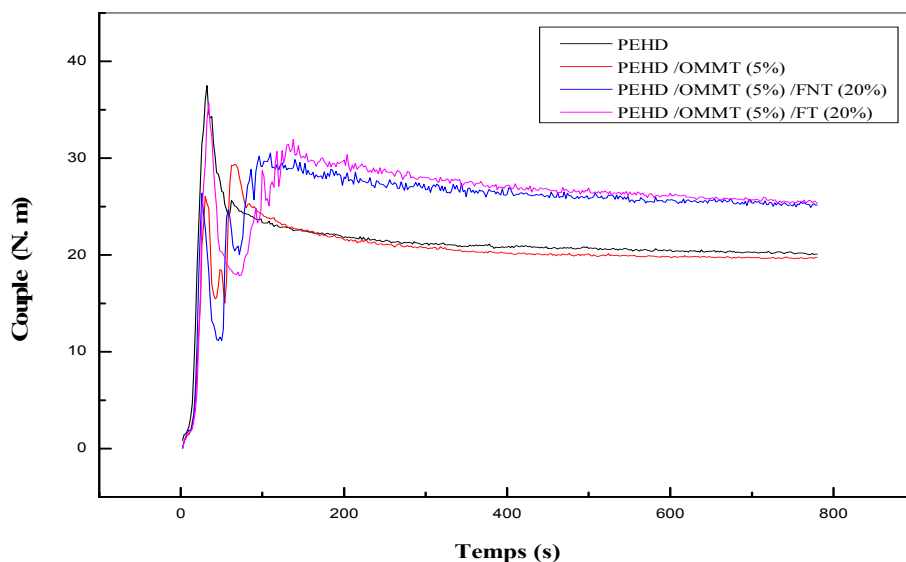


Figure V.14 Variations du couple de malaxage des composites PEHD/OMMT (5%) préparés en présence de fibres PET traitées et non traitées à (20%) en fonction du temps.

Les **figures V.15** et **V.16** décrivant les variations du couple de malaxage à la stabilité, pris après un temps de mélange de 15 minutes, en fonction du taux de fibre, du traitement et/ou de montmorillonite organophile, permettent de mettre en évidence l'étroite dépendance du couple de malaxage du taux de fibre.

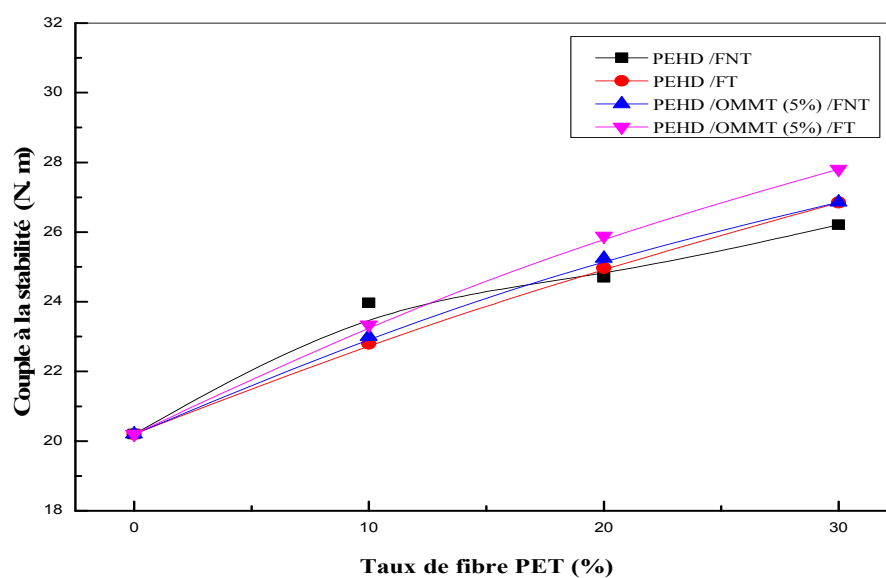


Figure V.15 Variations du couple de malaxage à la stabilité des composites et des nanocomposites hybrides en fonction du taux de fibre PET avant et après traitement.

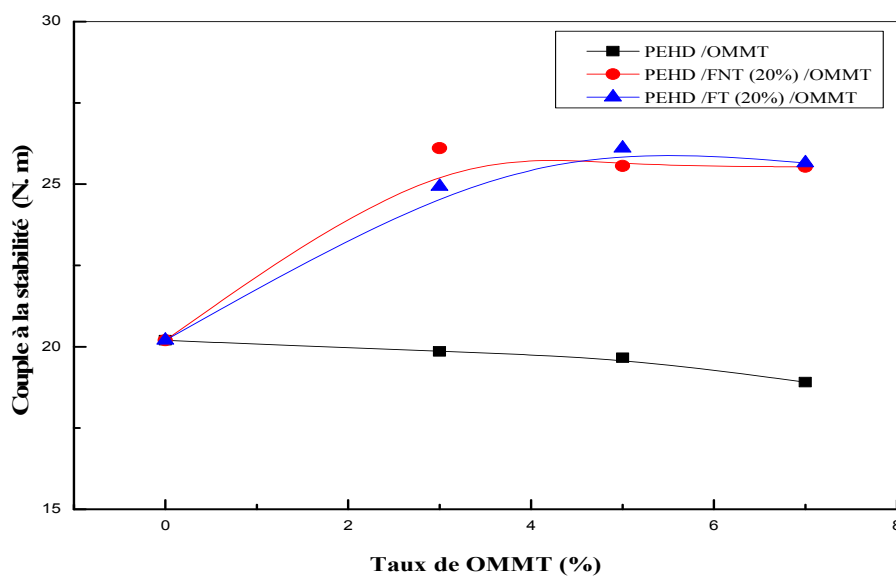


Figure V.16 Variations du couple de malaxage à la stabilité des composites hybrides à (20%) de fibre PET avec et sans traitement en fonction du taux de montmorillonite.

V.3.2 Variations de l'indice de fluidité en fonction du taux de fibre et d'OMMT

Les **figures V.17** et **V.18** expriment les variations de l'indice de fluidité des systèmes PEHD/fibre PET (non traitée et traitée) avec et sans montmorillonite en fonction du taux de fibre. D'après l'allure générale des courbes, 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 au mélange et à l'écoulement, ce qui a été à l'origine de l'augmentation du couple de malaxage et de l'abaissement de l'indice de fluidité.

Aussi, les valeurs de l'indice de fluidité sont légèrement affectées par la présence de la montmorillonite par suite à la formation des agrégats. Cependant, pour un taux donné de fibre, le traitement superficiel des fibres par le NaOH n'induit aucune variation sur l'indice de fluidité des composites.

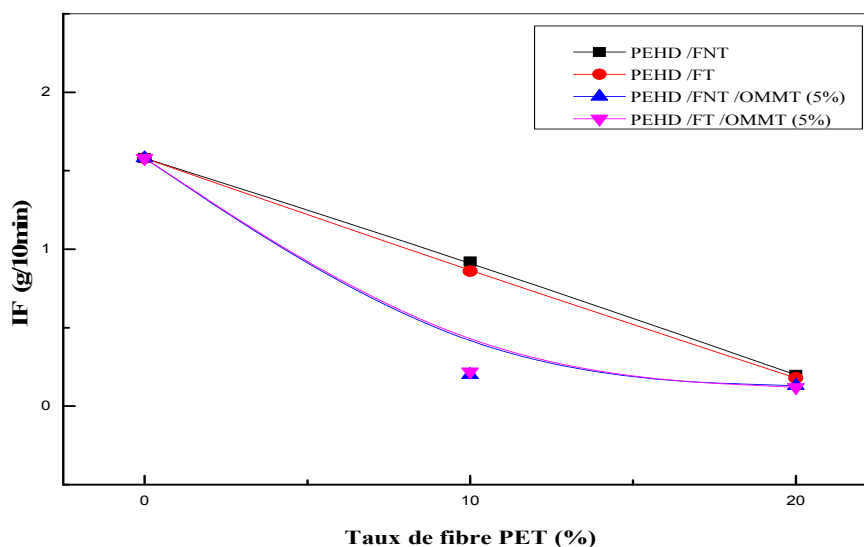


Figure V.17 Variations de l'indice de fluidité des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET /OMMT en fonction du taux de fibre.

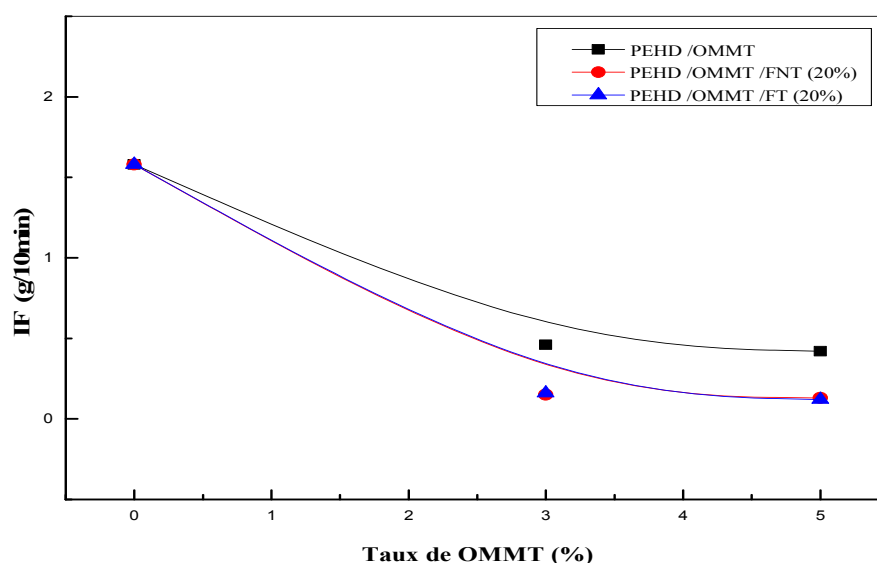


Figure V.18 Variations de l'indice de fluidité des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/ OMMT en fonction du taux de montmorillonite.

V.4 Résultats des essais mécaniques

V.4.1 Résultats de l'essai de traction

L'essai de traction a été réalisé pour évaluer les propriétés à la rupture des composites après l'introduction de la fibre PET traitée et non traitée et de la montmorillonite organophile au sein de la matrice. La matrice PEHD a montré une contrainte au seuil d'écoulement de l'ordre de 22 MPa, une contrainte à la rupture de l'ordre de 16 MPa, une déformation à la rupture de 132 % et un module de Young ayant une valeur de 800 MPa. Les variations des caractéristiques en traction (contrainte et déformation à la rupture, module d'élasticité) en fonction du taux de fibre (avant et après traitements) et du taux de montmorillonite, sont représentées par les **figures V.19 à V.24**.

D'après la **figure V.19** donnant les variations de la contrainte à la rupture en fonction du taux de fibre et du traitement, nous avons noté une faible augmentation pour les taux de fibre de 10% et 20% suivie d'une diminution pour le taux de 30%. En effet le caractère organique et flexible de la fibre PET ne permet pas de promouvoir la contrainte à la rupture d'une 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'une croissance discrète de

la contrainte. Or, lorsque le taux de fibre est supérieur, la dispersion devient difficile et favorise l'emmêlement des fibres qui présentent un caractère flexible. Les sites formés engendrent des zones de concentration de contraintes qui favorisent la rupture des composites à des valeurs de contraintes plus faibles.

L'effet du traitement de la fibre PET sur la contrainte à la rupture est faible, mais apparent. Par suite à l'induction d'une certaine fibrillation à la surface de la fibre et par conséquent la promotion de l'accrochage fibre/matrice, une légère augmentation de la contrainte à la rupture a été constatée pour les composites PEHD/FT.

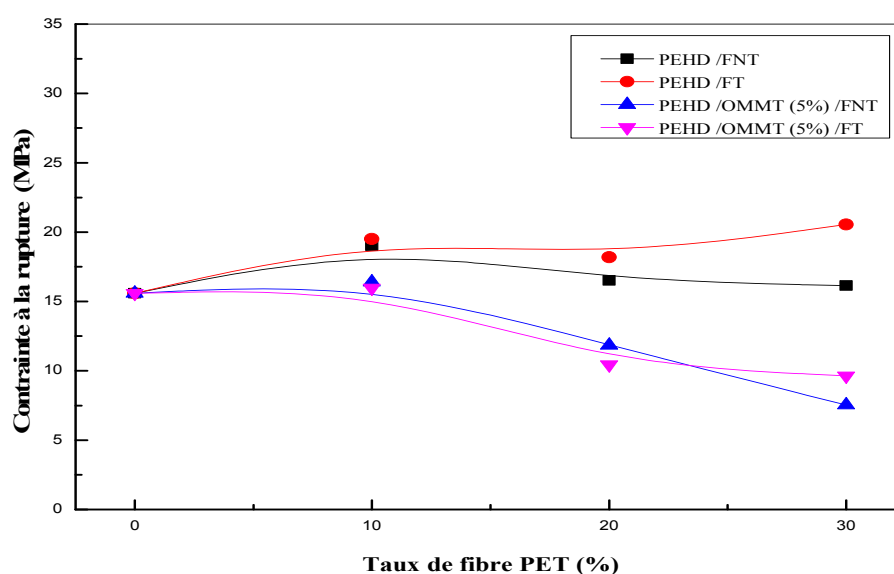


Figure V.19 Variations de la contrainte à la rupture des composites avec et sans OMMT en fonction du taux de fibre PET et du traitement.

Or, l'ajout de la nanocharge OMMT semble induire un effet antagoniste en diminuant la contrainte à la rupture des nanocomposites hybrides. Ce comportement a pu être engendré par la présence d'agrégats d'argile au sein de la matrice, ce qui a provoqué sa rupture précoce, comme le montre les **figures V.19** et **V.20**.

En effet, la **figure V.20** donnant les variations de la contrainte à la rupture des nanocomposites PEHD/OMMT et des nanocomposites hybrides PEHD/ fibre PET/OMMT en fonction du taux de montmorillonite montre qu'en présence de OMMT seul, une légère amélioration est obtenue. Mais quand un taux de 20% de fibre traitée ou non traitée est ajouté, la performance se détériore. Ceci ne peut être expliqué que par le fait que lorsque les deux

renforts sont ajoutés ensemble dans la matrice, une mauvaise dispersion est obtenue. Ceci est à l'origine d'une mauvaise adhésion et par conséquent de la détérioration des propriétés mécaniques, causée essentiellement par la présence de la fibre avec un taux aussi élevé.

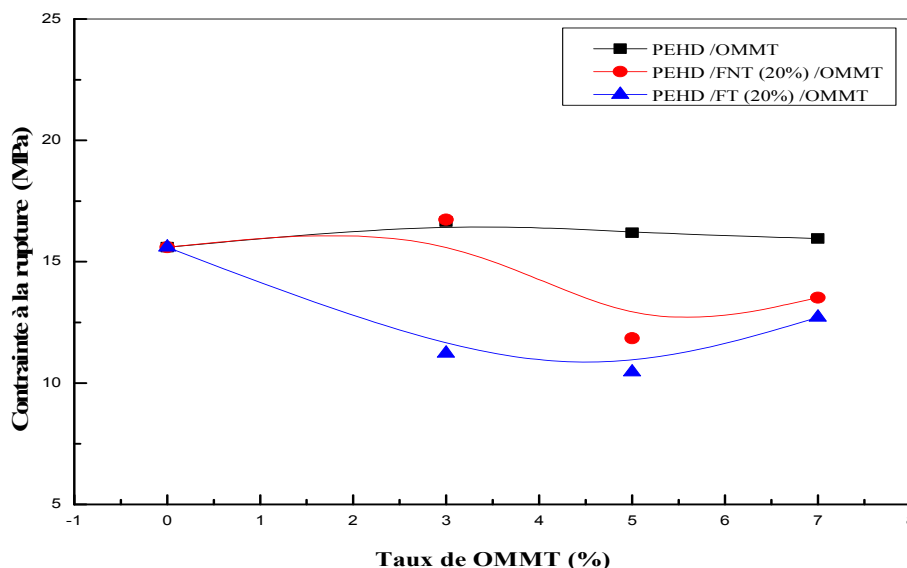


Figure V.20 Variations de la contrainte à la rupture des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT en fonction du taux de montmorillonite.

Par ailleurs, la **figure V.21**, 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 leur manque de mouillabilité par la matrice s'accroissent, causant ainsi la diminution de la déformation à la rupture. Aussi, par analogie avec la contrainte à la rupture, nous remarquons que le traitement de la fibre par le NaOH augmente la déformation à la rupture, relativement aux autres composites contenant le même taux de fibre non traitée.

D'autre part, l'ajout de la montmorillonite organophile diminue aussi la déformation à la rupture du PEHD, mais d'une manière aussi sévère que dans le cas de la fibre PET, comme c'est représenté par la **figure V.22**. Mais, 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 **V.21** et **V.22**.

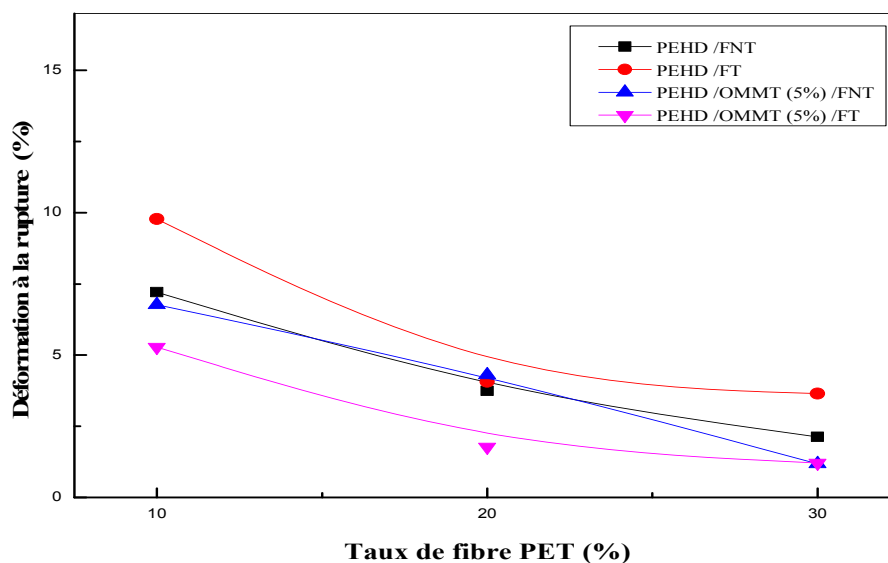


Figure V.21 Variations de la déformation à la rupture des composites avec et sans montmorillonite en fonction du taux de fibre PET et du traitement.

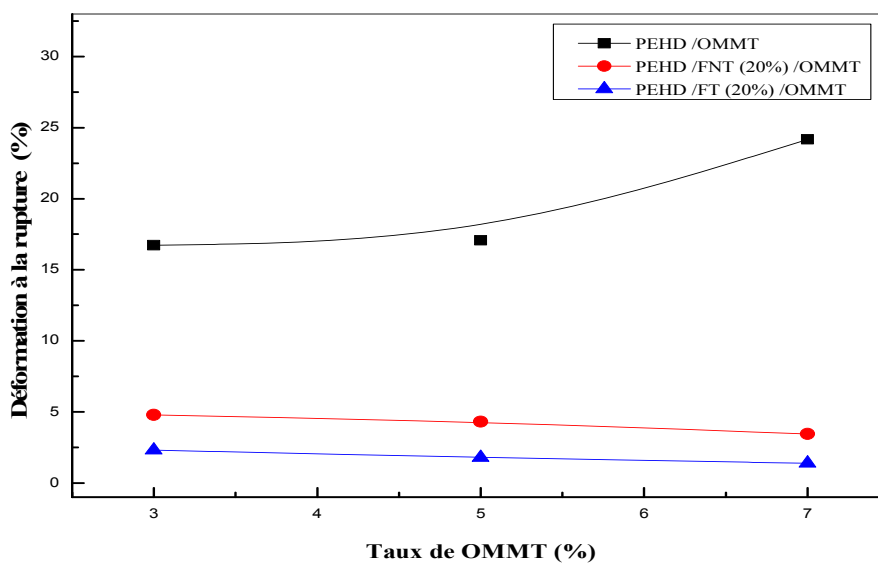


Figure V.22 Variations de la déformation à la rupture des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT en fonction du taux de montmorillonite.

Enfin, la **figure V.23**, 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 avec un taux assez important, la fibre induit une certaine rigidité qui s'est traduite par la diminution de la déformation à la rupture.

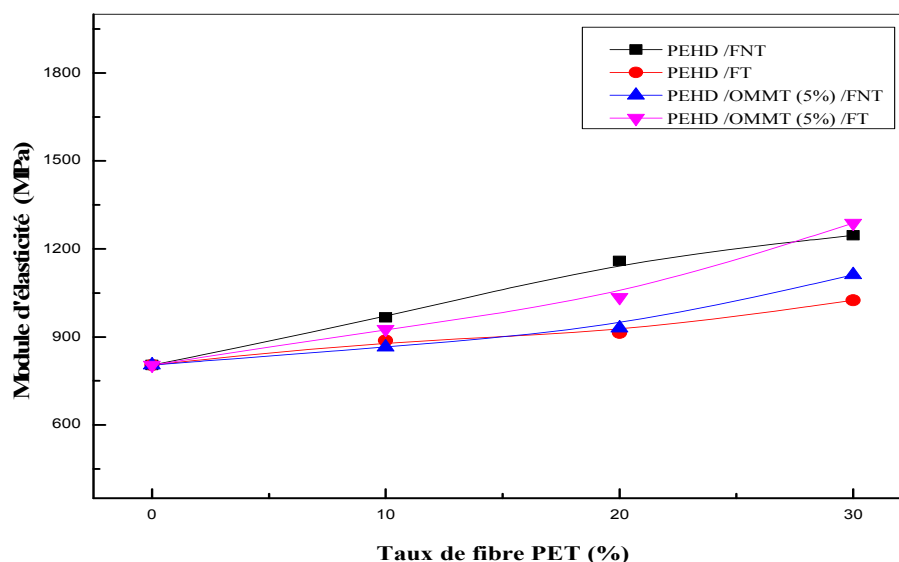


Figure V.23 Variations du module d'élasticité des composites avec et sans montmorillonite en fonction du taux de fibre PET et du traitement.

En ce qui concerne les valeurs du module d'élasticité des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT, nous avons aussi constaté une augmentation par rapport à la matrice (**figure V.24**).

A partir de ces résultats, il semble logique de constater que le comportement à la rupture est dicté essentiellement par le taux de fibre PET. En effet, plus celui-ci est important, plus la formation de sites d'enchevêtrement, responsables de la rupture prématurée et de l'augmentation du module des composites, est favorisée. En incorporant la fibre PET avec des taux allant jusqu'à 30%, l'effet de la OMMT a totalement été estompé.

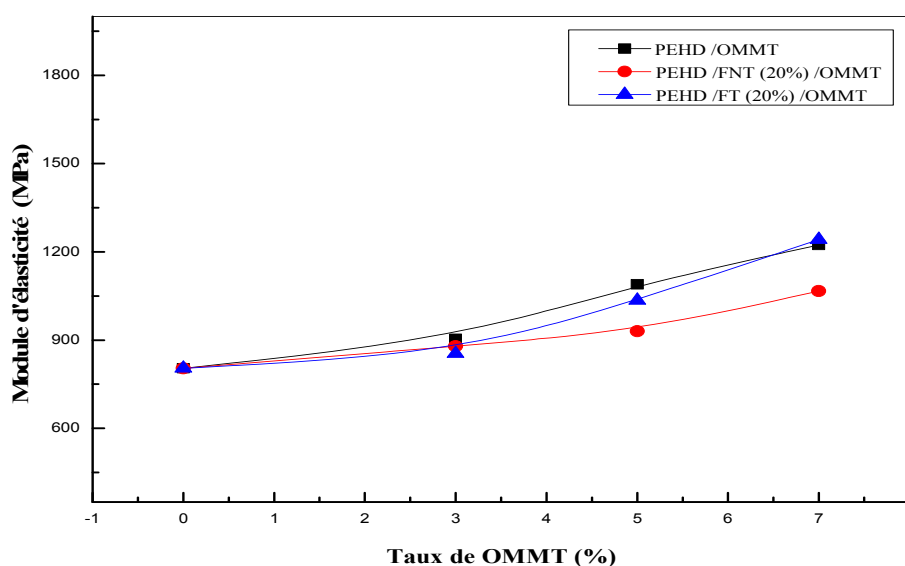


Figure V.24 Variations du module d'élasticité des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT en fonction du taux de montmorillonite.

V.4.2 Résultats de l'essai de choc

Les variations de la résistance au choc izod avec entaille, des composites PEHD/fibre PET (traitée et non traitée) avec et sans montmorillonite en fonction des taux de fibre et de montmorillonite sont représentées par les **figures V.25** et **V.26**.

D'après la **figure V.25**, qui donne les variations de la résilience en fonction du taux de fibre et du traitement, nous remarquons que l'incorporation de la fibre PET au sein du PEHD 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 des sites de concentrations de contraintes considérés comme des défauts initiateurs de la rupture catastrophique des composites.

Pour ce qui est des composites contenant la fibre traitée par le NaOH, nous remarquons que l'influence du traitement n'est pas apparente et que ces composites exhibent des résiliences proches de celles des formulations contenant le même taux de fibre non traitée. Ceci nous entraîne à conclure que l'effet du taux de fibres domine sur celui du traitement qui ne peut se révéler à cause de la rupture précoce des composites au niveau des zones d'agrégation des fibres PET. En d'autres termes, il apparaît que la rupture, initiée par les agrégats de fibres, survient bien avant que la fibre ne puisse mettre à l'épreuve ses sites d'adhésion à la matrice.

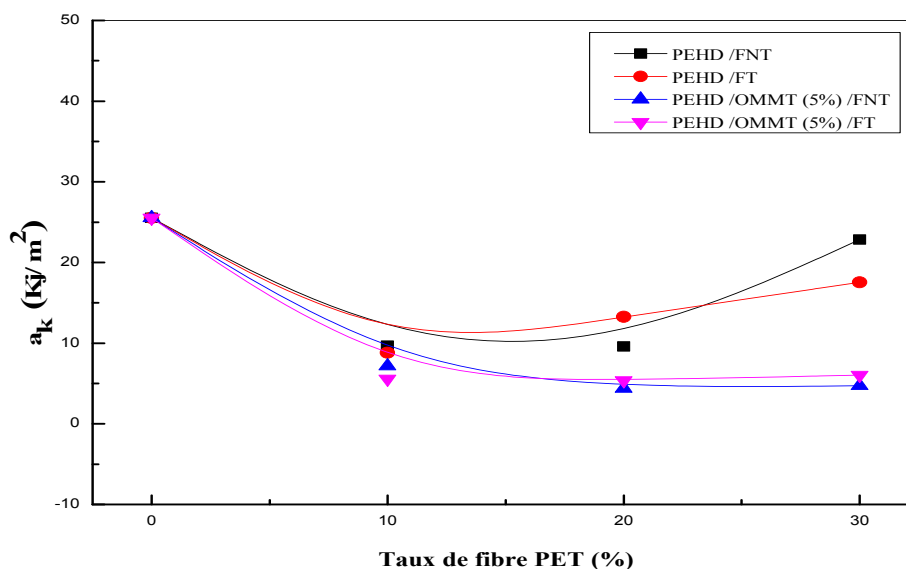


Figure V.25 Variation de la résilience des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT en fonction du taux de fibre et du traitement.

La **figure V.26** donne les variations de la résilience en fonction du taux de montmorillonite. Les courbes montrent clairement une diminution de la résilience après l'incorporation de l'argile. L'introduction d'une phase minérale dans une matrice polymère augmente la rigidité du matériau. Ce mode de renfort provoque également 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 la montmorillonite, ce qui engendre une diminution de la tenue aux chocs des composites. Cette décroissance de la résistance à l'impact est également expliquée aussi par les faibles interactions entre la matrice et la charge et donc la mauvaise adhésion entre ces deux composants.

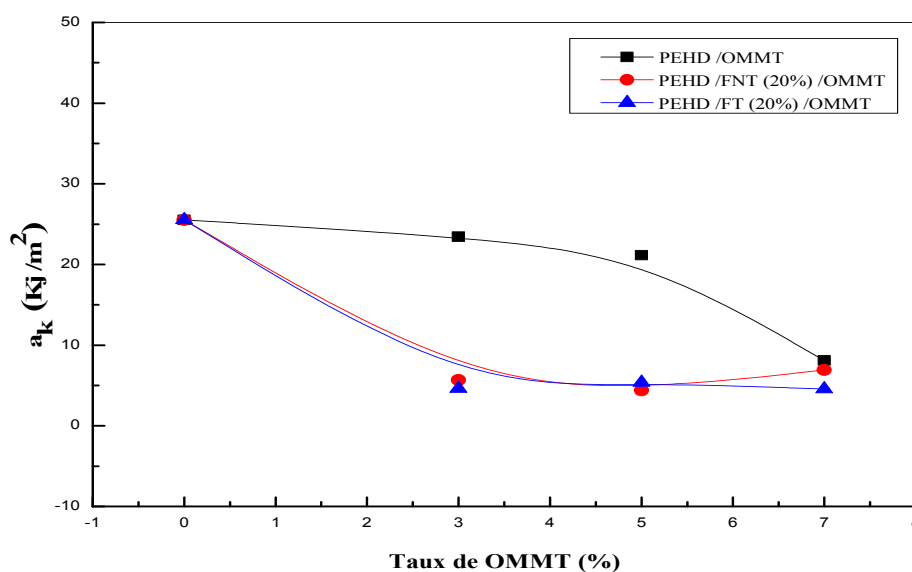


Figure V.26 Variation de la résilience des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT en fonction du taux de montmorillonite.

V.5 Mesure de la densité des composites hybrides

Les variations de la densité des composites hybrides à base de PEHD en fonction du taux de fibre PET et de montmorillonite sont données par les **figures V.27** et **V.28**, respectivement. Nous remarquons que la densité des composites hybrides est restée constante malgré le taux de fibre élevé et l'ajout de l'argile modifiée avec de faibles taux. 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.

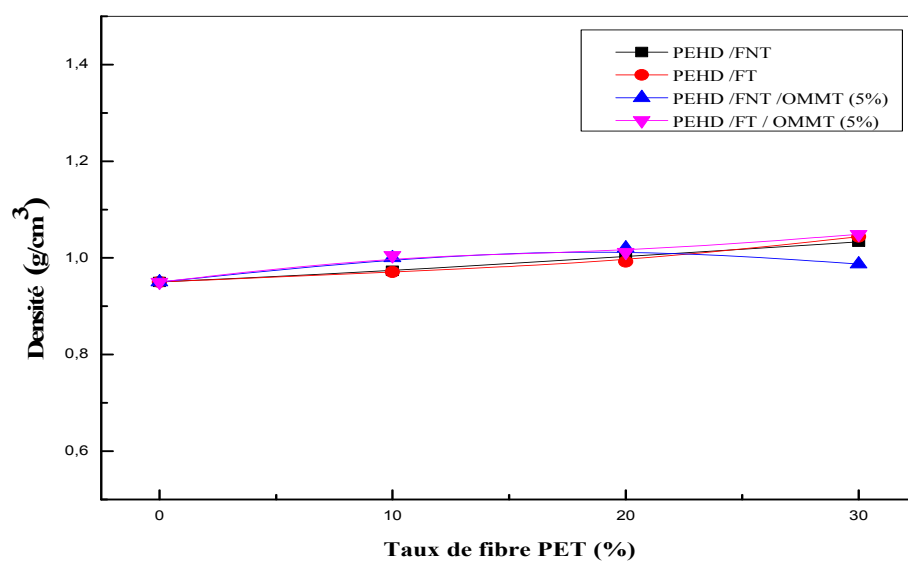


Figure V.27 Variation de la densité des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT en fonction du taux de fibre PET.

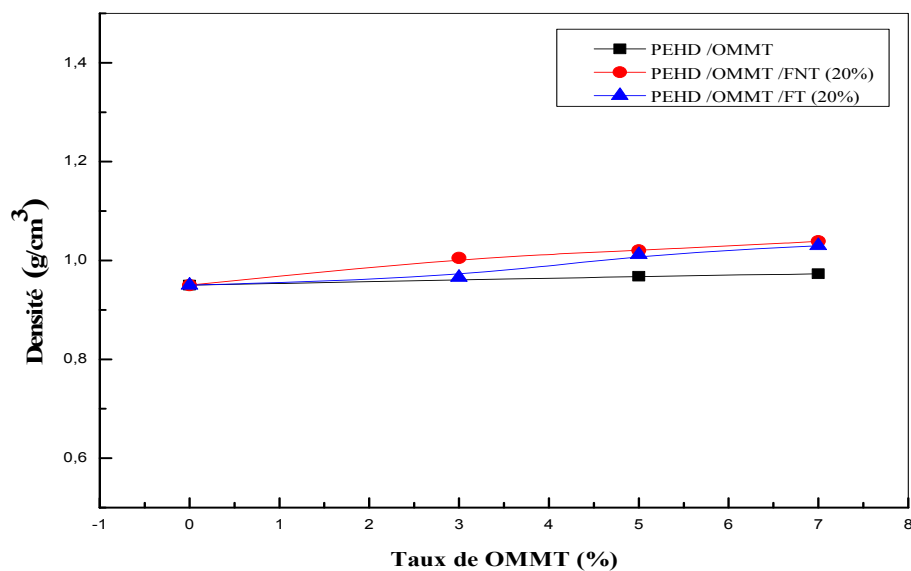


Figure V.28 Variation de la densité des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT en fonction du taux de montmorillonite.

V.6 Étude des propriétés thermiques des composites hybrides

V.6.1 Résultats de l'analyse thermogravimétrique

V.6.1.1 Stabilité thermique de la fibre PET avant et après traitement

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée pour la matrice PEHD non chargée et les systèmes composites PEHD/fibre PET à fibres traitées et non traitées, élaborés avec et sans montmorillonite. Les résultats obtenus sont donnés par les **figures V.29, V.30**, sous forme de thermogrammes TG et DTG qui expriment, respectivement, les variations de la perte de masse et de la dérivé de la perte de masse par rapport au temps en fonction de la température.

La superposition des courbes TG et DTG de la fibre PET a permis de conclure que le traitement de surface ne provoque pas d'effet notable sur la stabilité thermique de la fibre. En effet, nous remarquons que les deux types de fibre montrent un seul stade de perte de masse, qui débute aux alentours de 380 °C, devient maximal à 445 °C et se termine vers 485 °C. Les paramètres de décomposition de la fibre PET avant et après traitement sont reportés dans le **tableau V.3**.

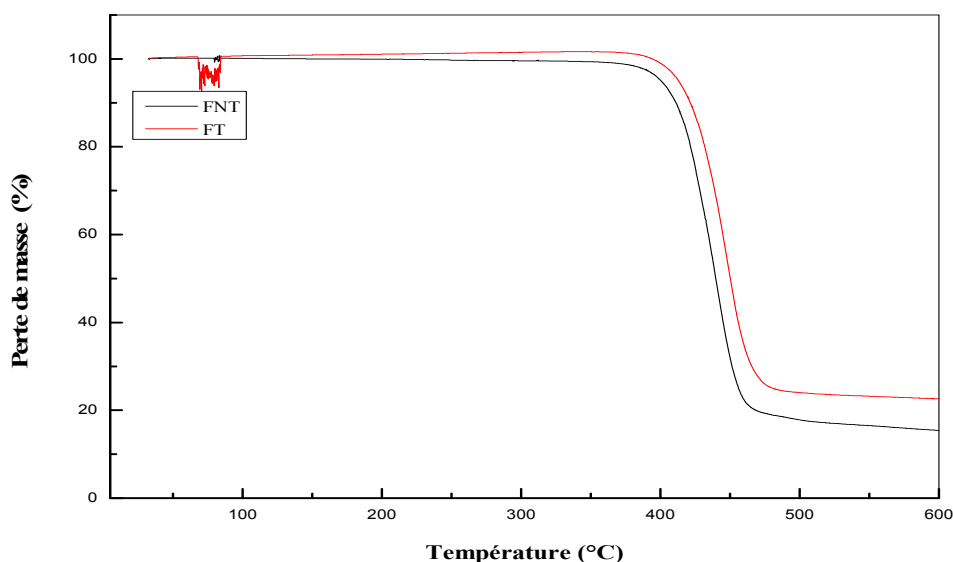


Figure V.29 Thermogrammes TG des fibres PET non traitées et traitées.

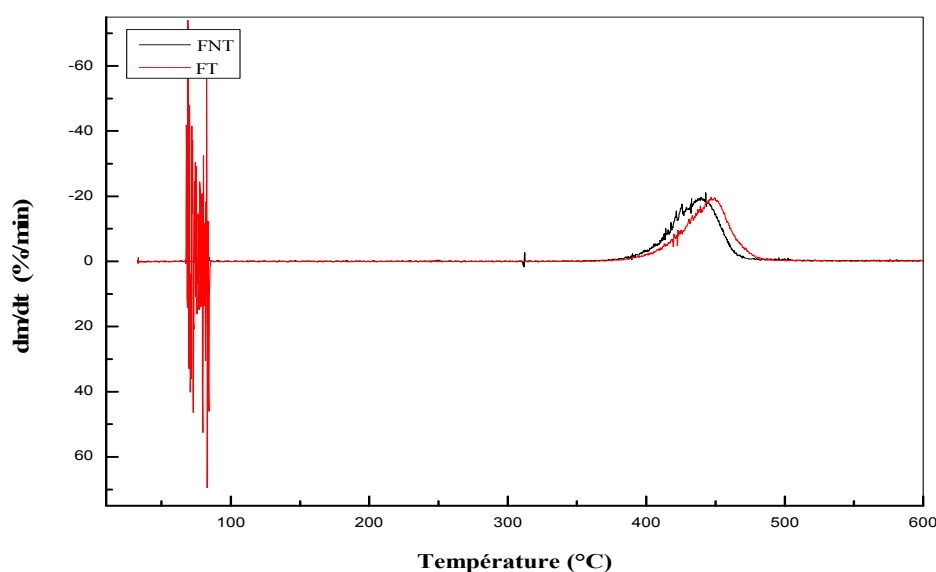


Figure V.30 Thermogrammes DTG des fibres PET non traitées et traitées.

Tableau V.3 Valeurs des paramètres de décomposition thermique des fibres PET non traitées et traitées par le NaOH.

Paramètres	T_{dd} (°C)	T_{fd} (°C)	T_{dmax} (°C)	V_d (%/min)	Perte de masse à T_{dmax} (%)	$m_{rés}$ (%)
composites						
FNT	380	485	442	1,70	57	18,61
FT	380	485	446	2,02	42	24,39

V.6.1.2 Effets du taux et du traitement sur la stabilité thermique des composites

La **figure V.31**, donnant le thermogramme du PEHD, montre que ce polymère est thermiquement stable aux températures inférieures à 426°C qui marque le début de sa décomposition. La dégradation thermique du PEHD se fait en une seule étape qui s'étend de 426°C à 511°C qui représente la température de fin de décomposition. La perte de masse à la température maximale de décomposition, se trouvant aux alentours de 488 °C, est de 41 %.

Les thermogrammes des composites contenant 20 et 30 % de fibre PET non traitée suggèrent que l'incorporation de la fibre leur attribut une stabilité thermique inférieure à celle de la matrice et ce à cause de son caractère organique. En effet, le **tableau V.4**, qui regroupe les paramètres de décomposition de la matrice et des nanocomposites hybrides révèle

qu'indépendamment du taux de fibre PET incorporé, la température du début de décomposition diminue alors que la température maximale et celle caractéristique de la fin de décomposition ne sont pas affectées.

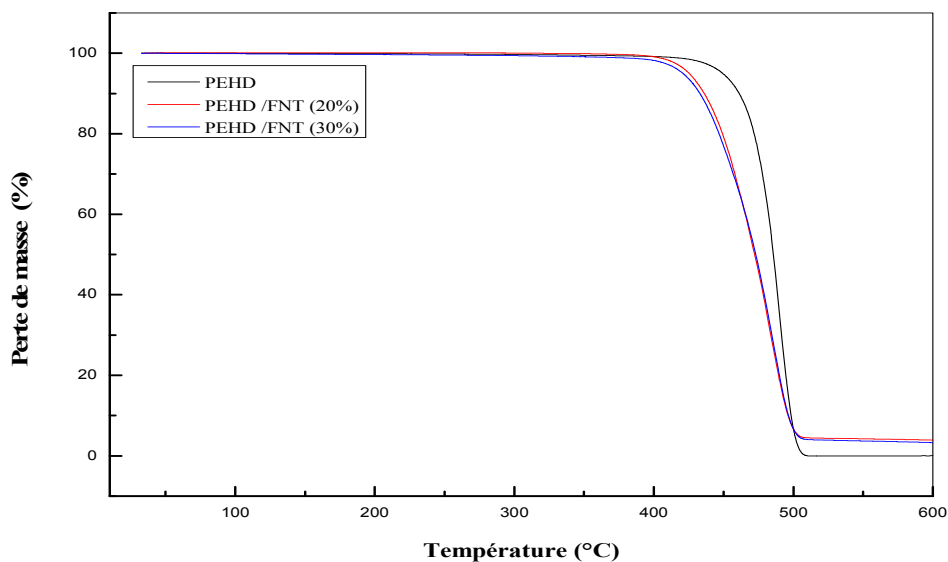


Figure V.31 Thermogrammes TG du PEHD et des composites PEHD/FNT à (20) et (30%) de fibres PET.

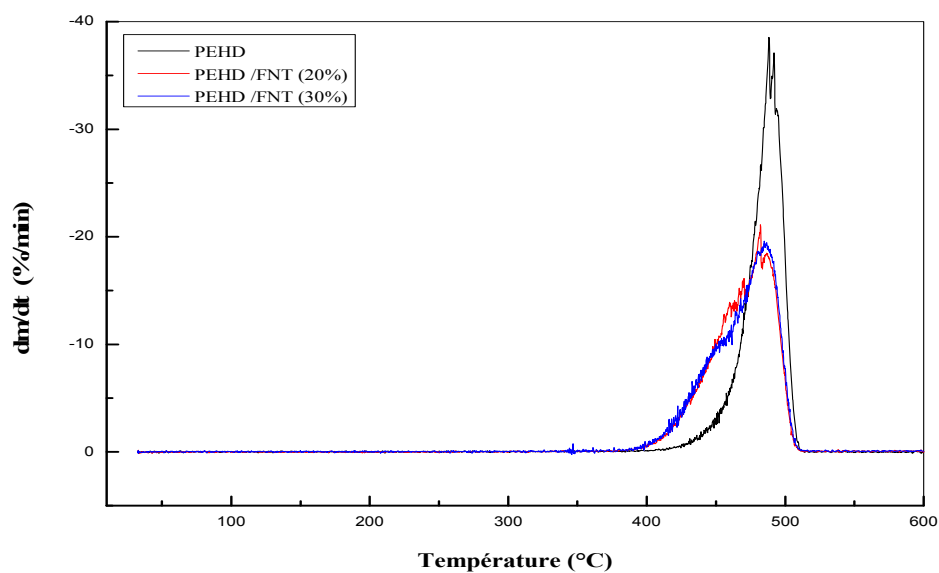


Figure V.32 Thermogrammes DTG du PEHD et des composites PEHD/FNT à (20) et (30%) de fibres PET.

D'autre part, l'effet du traitement de surface de la fibre PET ne semble pas avoir une influence sur la stabilité thermique des composites, étant donné son caractère organique similaire à celui de la matrice. Par conséquent, nous pouvons conclure, d'après les thermogrammes proposés par les **figures V.33 à V.36**, que malgré le traitement imposé à la fibre, la stabilité thermique des composites PEHD/FT est identique à celle des composites, à fibres non traitées car est liée à la nature de la fibre.

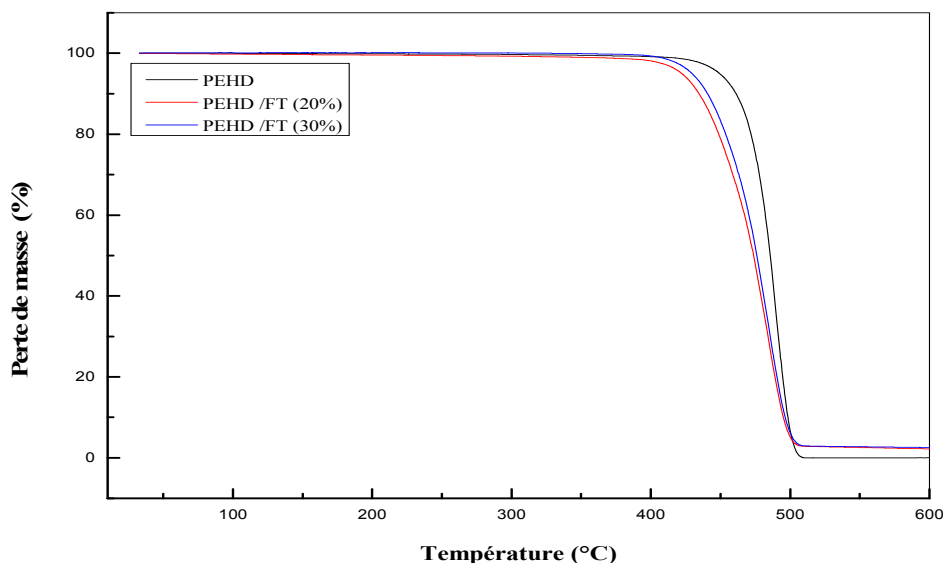


Figure V.33 Thermogrammes TG du PEHD et des composites PEHD/FT à (20) et (30%) de fibres PET.

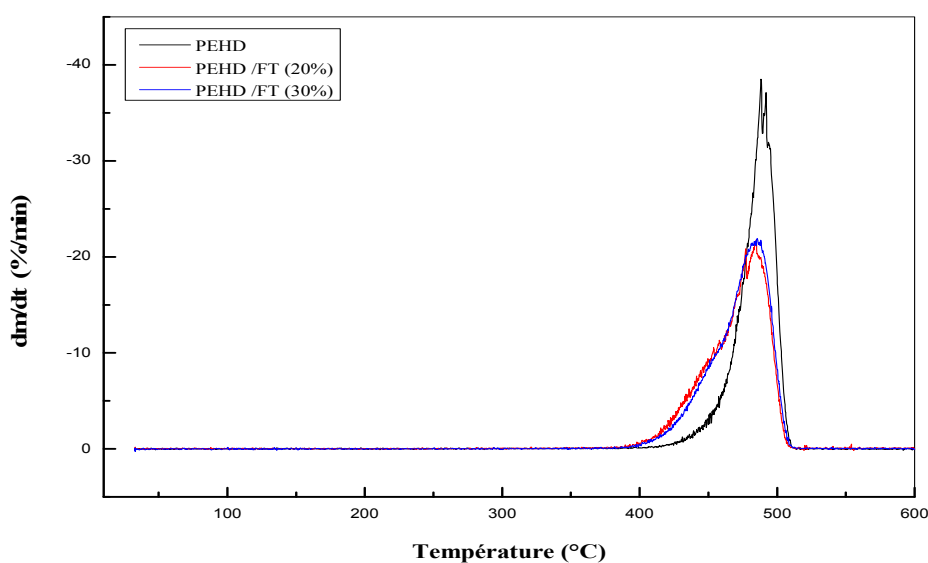


Figure V.34 Thermogrammes DTG du PEHD et des composites PEHD/FT à (20) et (30%) de fibres PET.

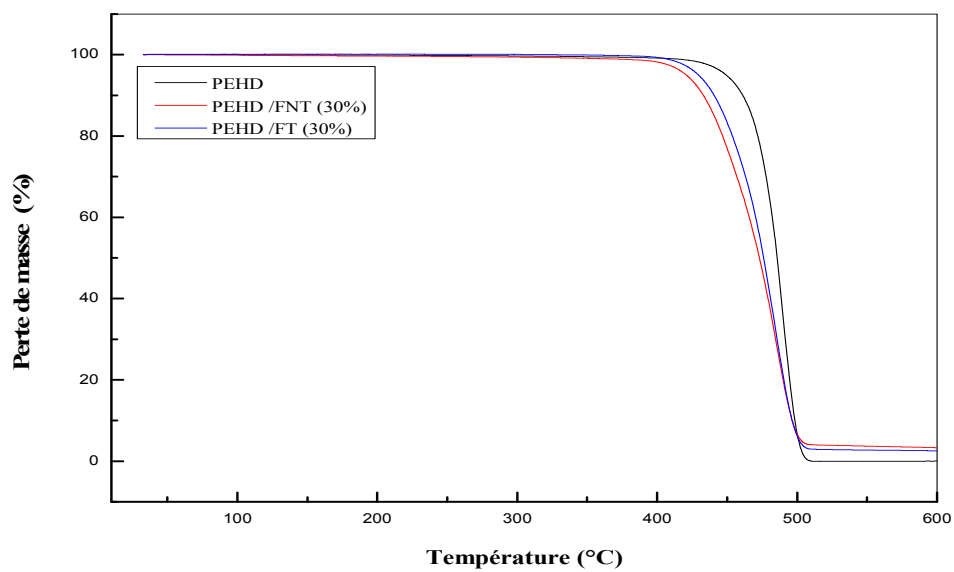


Figure V.35 Thermogrammes TG des composites PEHD/FNT et PEHD/FT à (30 %) de fibres PET.

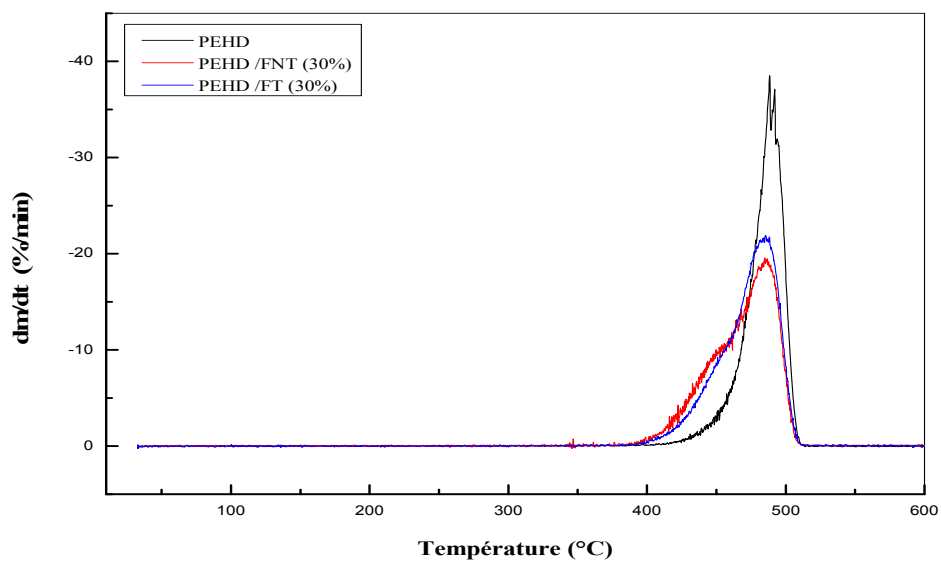


Figure V.36 Thermogrammes DTG des composites PEHD/FNT et PEHD/FT à (30 %) de fibres PET.

V.6.1.3 Effets de la montmorillonite sur la stabilité thermique des nanocomposites

Les nanocomposites contenant 5 et 7 % de montmorillonite organophile, et dont les thermogrammes sont présentés par les **figures V.37** et **V.38** ont montré une stabilité thermique légèrement inférieure à celle de la matrice et ce à cause de la présence de l'agent surfactant dans l'espace interfoliaire de l'argile.

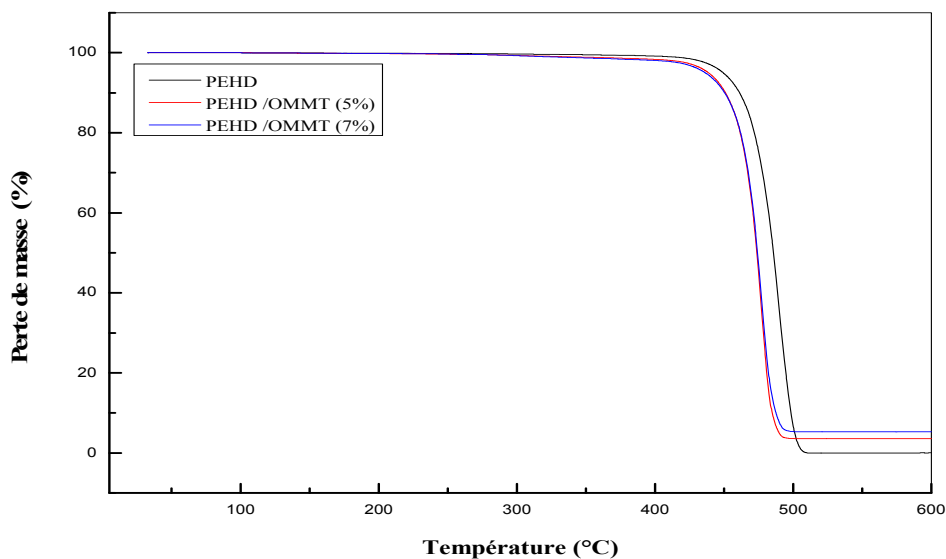


Figure V.37 Thermogrammes TG du PEHD et des nanocomposites PEHD/OMMT à (5) et (7%) de montmorillonite.

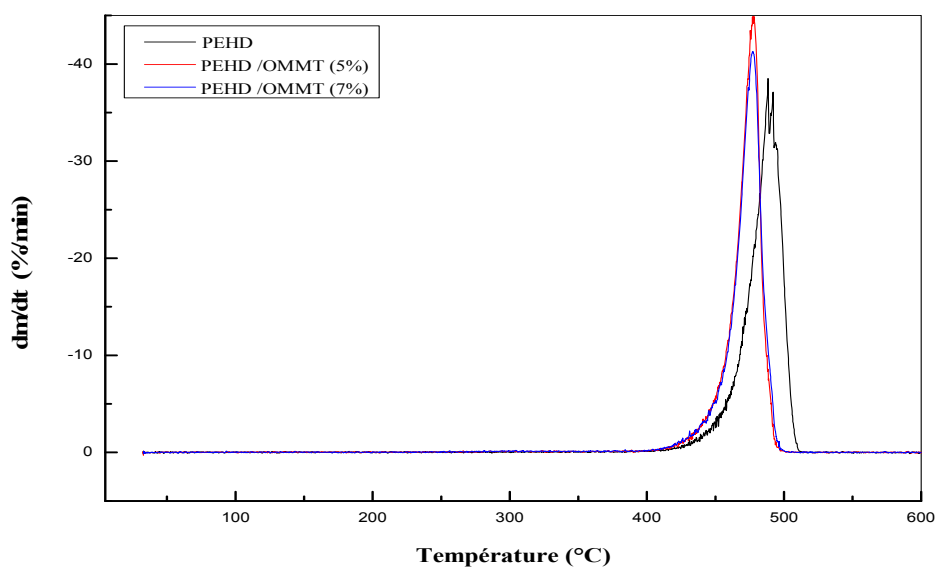


Figure V.38 Thermogrammes DTG du PEHD et des nanocomposites PEHD/OMMT à (5) et (7%) de montmorillonite.

Le **tableau V.4**, qui regroupe les paramètres de décomposition de la matrice et des composites, révèle qu'indépendamment du taux de montmorillonite incorporé, la température du début de décomposition, la température maximale et celle caractéristique de la fin de décomposition diminuent.

V.6.1.4 Effets de la fibre PET et de la montmorillonite sur la stabilité thermique des nanocomposites hybrides

Les thermogrammes des nanocomposites hybrides PEHD/FNT/OMMT et PEHD/FT/OMMT à 20% de fibres PET, représentés par les **figures V.39** et **V.40**, suggèrent que l'incorporation des deux types charges confère aux matériaux une stabilité thermique inférieure à celle de la matrice PEHD et des nanocomposites PEHD/OMMT. En effet, le processus de dégradation thermique de l'ensemble des nanocomposites hybrides étudiés débute vers 372°C, présente un maximum aux alentours de 490°C, température à laquelle la perte de masse est de l'ordre de 66%, et enfin s'achève vers 514°C.

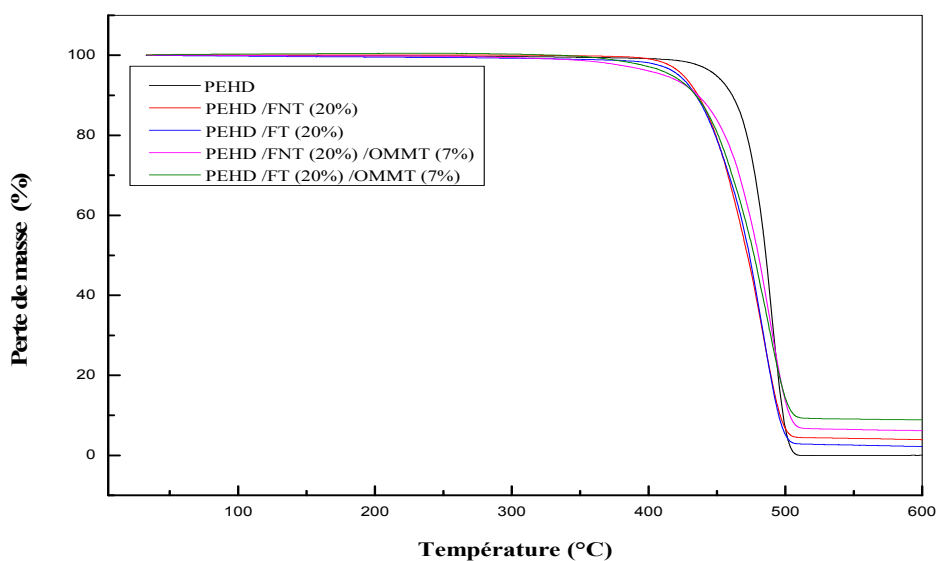


Figure V.39 Thermogrammes TG des nanocomposites hybrides PEHD/FNT/OMMT et PEHD/FT/OMMT à (20%) de fibres PET.

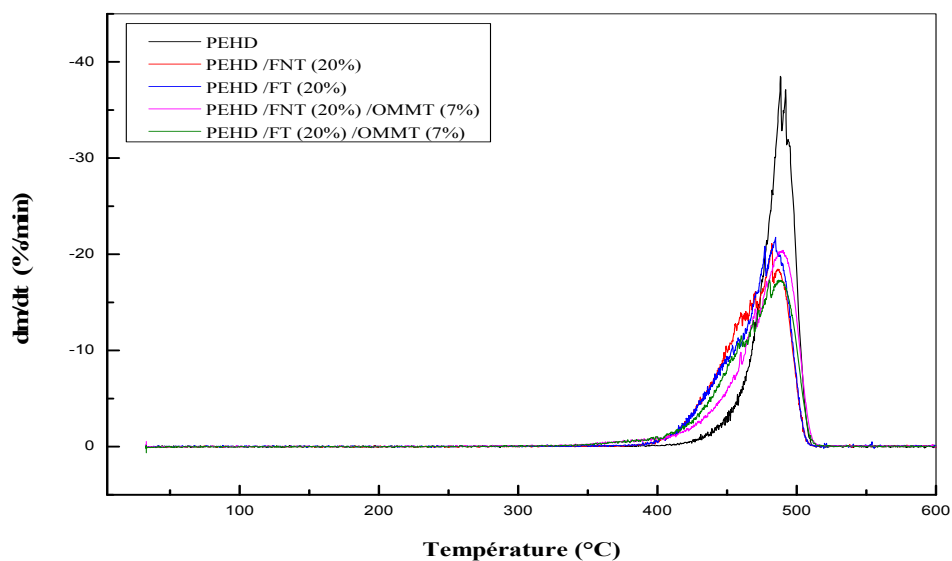


Figure V.40 Thermogrammes DTG des nanocomposites hybrides PEHD/FNT/OMMT et PEHD/FT/OMMT à (20%) de fibres PET.

Tableau V.4 Valeurs des paramètres de décomposition thermique du PEHD, des composites PEHD/fibre PET et des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT.

Paramètres	T_{dd} (°C)	T_{fd} (°C)	T_{dmax} (°C)	V_d (%/min)	Perte de masse à T_{dmax} (%)	$m_{rés}$ (%)
composites						
PEHD	426	511	488	3,06	51	0,50
PEHD/FNT (20%)	385	511	482	1,61	68	4,24
PEHD/FNT (30%)	390	511	484	1,71	71	3,93
PEHD/FT (20%)	394	511	484	1,64	71	2,42
PEHD/FT (30%)	397	511	485	2,07	71	2,82
PEHD/OMMT (5%)	420	498	477	2,91	51	3,49
PEHD/OMMT (7%)	418	497	477	1,38	51	5,49
PEHD/FNT (20%)/OMMT (7%)	373	510	490	1,60	66	6,11
PEDH/FT (20%)/OMMT (7%)	372	514	487	1,40	68	8,96

V.6.2 Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle

V.6.2.1 Effets du taux et du traitement de la fibre sur la cristallinité des composites

L'évaluation des propriétés thermiques du PEHD, des composites PEHD/fibre PET et des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT 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 PEHD à partir de son thermogramme, représenté par la **figure V.41**, a donné des valeurs approximatives de 76 % et de 139 °C, respectivement.

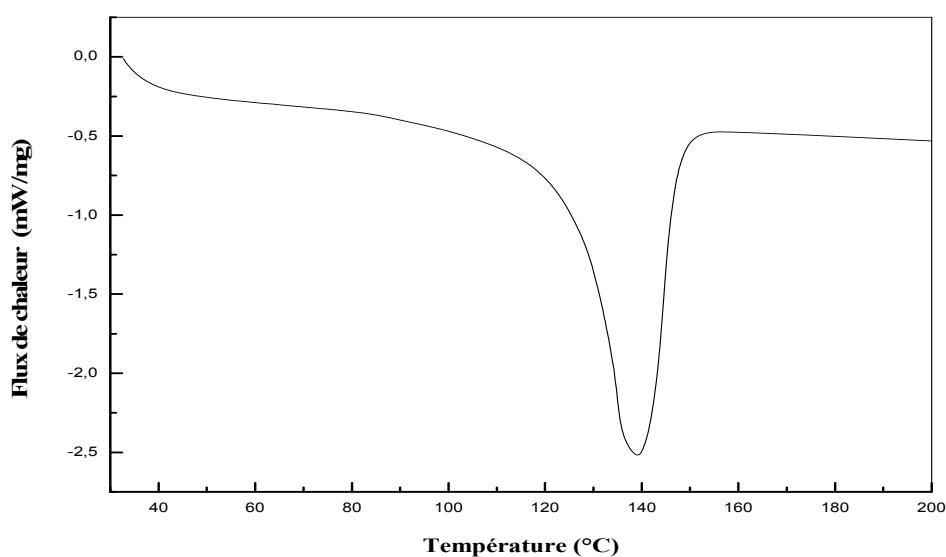


Figure V.41 Thermogramme du PEHD.

Les thermogrammes représentés par la **figure V.42** donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température pour les composites PEHD/fibre PET montrent la diminution de l'aire du pic endothermique avec l'augmentation du taux de fibres non traitées, comme c'est illustré par les valeurs reportées dans le **tableau V.5**. Cette décroissance de la surface du pic endothermique, synonyme de la diminution de la cristallinité, est attribué au fait que la présence de la fibre impose des restrictions aux mouvements des chaînes du polymère et ne leur permet pas de s'arranger convenablement pour former des cristaux aussi parfaits que ceux formés lorsque le polymère n'est pas chargé.

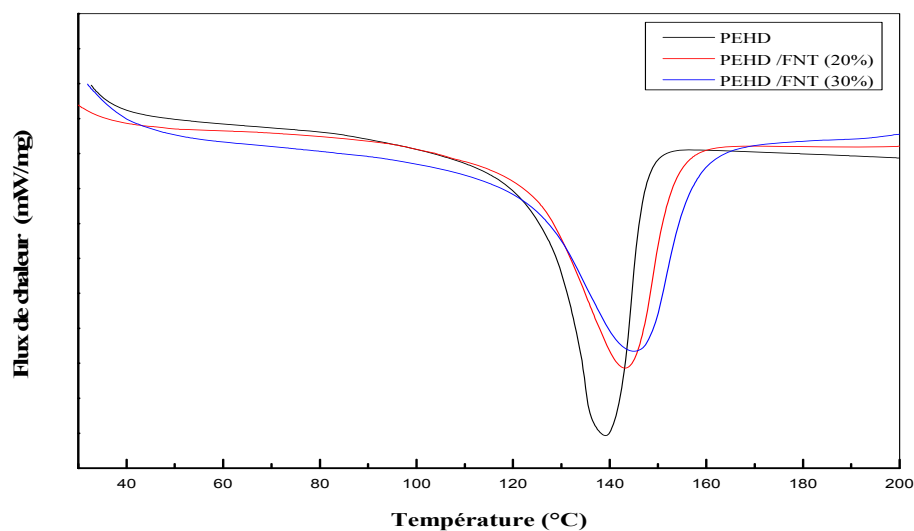


Figure V.42 Thermogrammes du PEHD et des composites PEHD/FNT à (20%) et (30%) de fibre PET.

Aussi, nous remarquons que les pics endothermiques des composites sont plus larges que celui du PEHD, ce qui suggère qu'en présence des fibres PET, la cristallisation des chaînes du polymère conduit à la formation de population cristallines présentant une distribution plus importante de taille et de degrés de perfectionnement et dont la fusion s'étale, ainsi, sur un intervalle de température plus large.

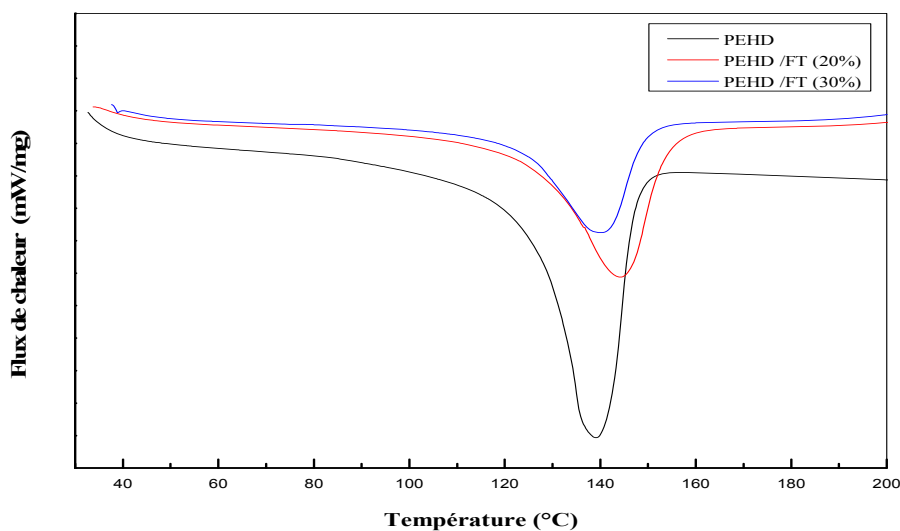


Figure V.43 Thermogrammes du PEHD et des composites PEHD/FT à (20%) et (30%) de fibre PET.

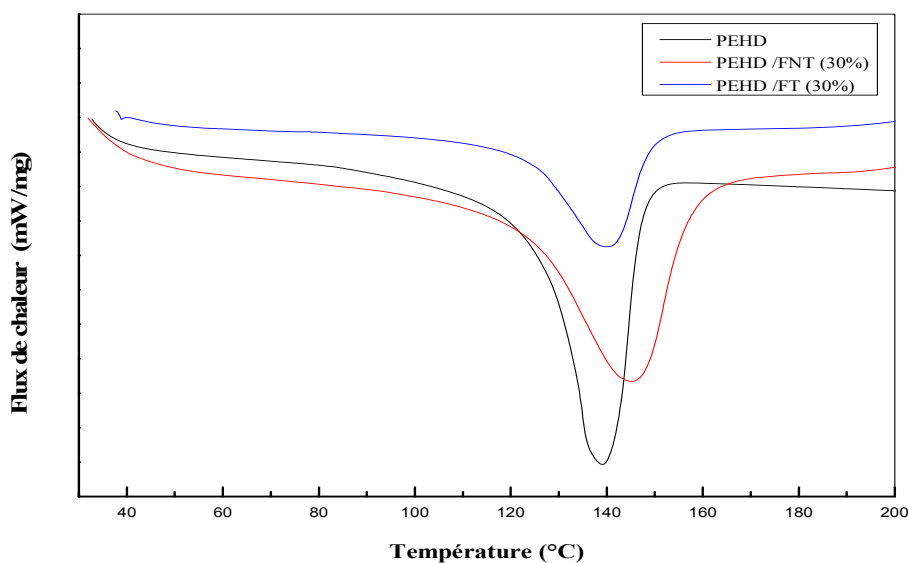


Figure V.44 Thermogrammes du PEHD et des composites PEHD/fibre PET à (30%) de fibre non traitée et traitée par le NaOH.

Le traitement de surface de la fibre PET affecte d'une manière notable le taux de cristallinité du composite, dont la valeur est sensiblement dictée par le taux de fibre, tel qu'il est bien illustré par les valeurs reportées dans le **tableau V.5**.

V.6.2.2 Effet de la montmorillonite sur la cristallinité des composites

Les thermogrammes représentés par la **figure V.45** donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température des nanocomposites PEHD/OMMT, montre que la cristallinité diminue avec l'augmentation du taux d'argile, comme c'est illustré par les valeurs reportées dans le **tableau V.5**. La décroissance de la surface du pic endothermique, synonyme de la diminution de la cristallinité, suggère que la présence de la montmorillonite inhibe partiellement la croissance des cristaux de PEHD.

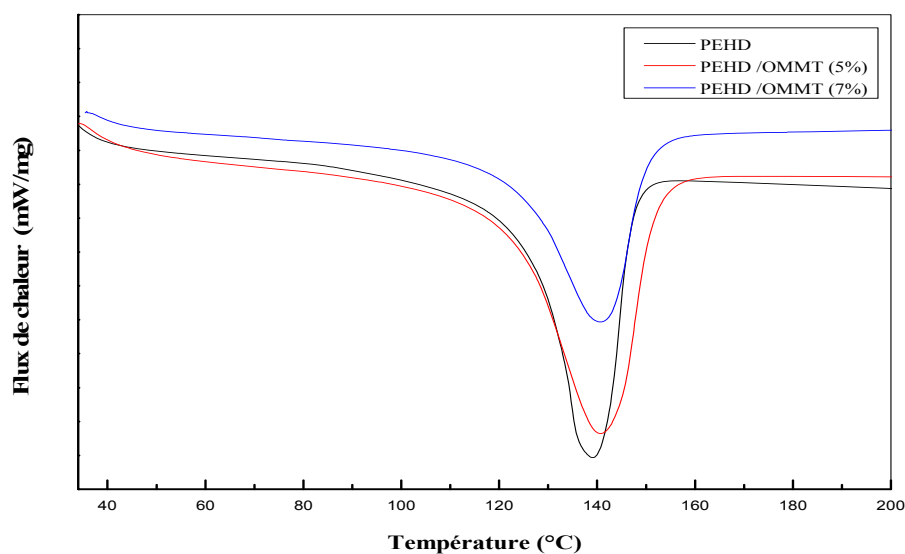


Figure V.45 Thermogrammes du PEHD et des nanocomposites PEHD/OMMT à (5) et (7%) de montmorillonite.

Les thermogrammes représentés par la **figure V.46** donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température pour les nanocomposites hybrides PEHD /fibre PET/OMMT, mettent en évidence une décroissance notable de la cristallinité, relativement aux nanocomposites PEHD/OMMT. En effet, les valeurs de la cristallinité des composites hybrides sont proches de celles des composites PEHD/fibre PET ayant le même taux de fibre, ce qui semble suggérer que le processus de cristallisation de la matrice est principalement dicté par la fibre PET, et ce même en présence de la montmorillonite organophile.

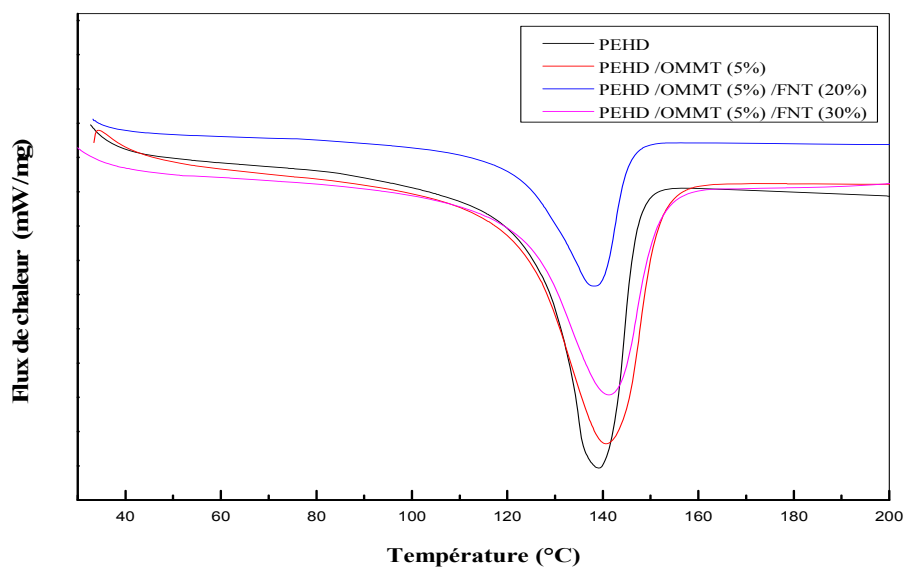


Figure V.46 Thermogrammes du PEHD et des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT à (5%) de montmorillonite et à (20) et (30%) de fibre.

Tableau V.5 Caractéristiques thermiques déterminées par DSC des composites PEHD/fibre PET, PEHD/OMMT et des nanocomposites hybrides PEHD/fibre PET/OMMT.

	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	χ_c (%)
PEHD	139	212	76
PEHD/FNT (20%)	143	217	62
PEHD/FNT (30%)	145	215	54
PEHD/FT (20%)	143	209	60
PEHD/FT (30%)	140	137	35
PEHD/OMMT (5%)	140	211	72
PEHD/OMMT (7%)	140	210	70
PEHD/OMMT (5%)/FNT (20%)	138	212	40
PEHD/ OMMT (5%)/ FNT (30%)	141	210	49

Conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le présent travail 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 alcalin 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 pas eu une influence notable sur la stabilité des composites et des nanocomposites hybrides. L'analyse calorimétrique différentielle a révélé une diminution du taux de cristallinité avec l'augmentation des taux des charges.

PERSPECTIVES

A partir des conclusions dégagées du présent mémoire et pour une poursuite potentielle de ce travail, nous avons formulé les perspectives suivantes :

- ✓ L'utilisation d'agents compatibilisants, comme le polyéthylène à haute densité greffé par l'anhydride maléique, afin d'améliorer les interactions entre la matrice et les renforts,
- ✓ La caractérisation des nanocomposites par microscopie électronique à transmission pour mettre en évidence l'état de dispersion de la nanocharge et de la fibre au sein de la matrice,
- ✓ La réalisation de composites avec de plus faibles taux de fibres PET.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. E. G. MERDAS. *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] A. LOISEAU. *Elaboration et caractérisation de nanocomposites modèles Laponite/Polyoxyde d'Éthylène*. Thèse Doctorat. Maine (Le Mans) : Université du Maine, 2006, 211 p.
- [4] N. T. DINTCHEVA, F. P. LA MANTIA, V. MALATESTA. *Effect of different dispersing additives on the morphology and the properties of polyethylene-based nanocomposite films*. Express Polymer Letters, 2011, Vol. 5, pp. 923–935.
- [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, 2010, Vol. 32, pp. 232–240.
- [6] 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, 2010, Vol. 55, pp. 34–52.
- [7] P. JACQUINET. *Utilisation des matériaux composites*. Paris : Hermès, 1991, pagination multiple.
- [8] Z. MASSOT. *Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche : Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux*. Thèse Doctorat. Toulouse : Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004, 278 p.
- [9] B. RINGUETTE. *Matériaux composites à base de fibres de chanvre*. Mémoire de maître ès sciences. Québec : Université de Laval, 2011, 126 p.
- [10] A. BOUDENNE. *Étude expérimentale et théorique des propriétés thermophysiques de matériaux composites à matrice polymère*. Thèse Doctorat. Créteil : Université Paris XII – Val de Marne, 2003, 196 p.
- [11] J. M. BERTHELOT. *Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures*. 4^{ème} édition. Paris : TEC & DOC - Lavoisier, 2005, pagination multiple.
- [12] M. REYNE. *Composites : Aspects économiques*. In : Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, Paris : Techniques de l'Ingénieur, Vol. AM 5002, 1998, pp. 1–6.

- [13] C. BATHIAS. **Matériaux composites**. 2^{ème} édition. Paris : L'usine nouvelle-DUNOD, 2005, pagination multiple.
- [14] D. GUILLON. **Fibres de verre de renforcement**. In : Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, Paris : Techniques de l'Ingénieur, Vol. A 2 110, 1995, pp. 1–15.
- [15] D. GAY. **Matériaux composites**. 5^{ème} édition révisée. Paris : Hermès-Science-Lavoisier, 2005, pagination multiple.
- [16] F. FOURNE. **Synthetic fibers: Machines and equipment, manufacture, properties**. Munich: Hanser Publishers, 1998, pagination multiple.
- [17] J. LUYCKX. **Fibres de carbone**. In : Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, Paris : Techniques de l'Ingénieur, Vol. A 2 210, 1994, pp. 1–15.
- [18] R. PINZELLI. **Fibres aramides pour matériaux composites**. In : Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, Paris : Techniques de l'Ingénieur, Vol. A 3 985, 1995, pp. 1–12.
- [19] V. GABARA, J. D. HARTZLER, K. S. LEE, D. J. RODINI and H.H. YANG. **Aramid fibers**. In : *Handbook of fiber chemistry, international fiber science and technology series*. 3rd edition. New York : Menachem Lewin Inc., 2007, p. 975–1025.
- [20] P. PROMBUT. **Caractérisation de la propagation de délaminage des stratifiés composites multidirectionnels**. Thèse Doctorat. Toulouse : Université Toulouse III Paul Sabatier, 2007, 318 p.
- [21] H. C. ASHTON. **The Incorporation of Nanomaterials into Polymer Media**. In : R. K. GUPTA, E. KENNEL, K. J. Kim. **Polymer Nanocomposites Handbook**. New York : CRC Press - Taylor and Francis Group, 2010, pp. 22–44.
- [22] N. CÉLINI. **Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère**. Thèse Doctorat. Maine (Le Mans) : Université du Maine, 2004, 215 p.
- [23] M. J. VITORINO. **Polymérisation de l'Isoprène par catalyse terres rares en présence de dérivés inorganiques : Accès à des nouveaux élastomères composites**. Thèse Doctorat. Lille : Université des Sciences et Technologies de Lille, 2010, 225 p.
- [24] S. HIBON. **Elaboration de formulation polyuréthane/nonocharges minérales : Influence des charges sur la synthèse des prépolymères et sur les propriétés des produits finaux**. Thèse Doctorat. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées, 2006, 201 p.

- [25] Y. H. JIN, H. J. PARK, S. S. IM, S. KWAK. *Polyethylene/clay nanocomposite by in-situ exfoliation of montmorillonite during Ziegler-Natta polymerization of ethylene* *Macromol. Rapid. Commun.* 2002, Vol. 23, pp. 135–140.
- [26] M. H. AVILA. *Étude de mélanges ternaires Époxyde/PMMA/Montmorillonite: Elaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés*. Thèse Doctorat. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées, 2007, 151 p.
- [27] K. H. WANG, M. H. CHOI, C. M. KOO, Y. S. CHOI, I. J. CHUNG. *Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites*. *Polymer*, 2001, Vol. 42, pp. 9819–9826.
- [28] N. OUIS. *Synthèses et caractérisations du polystyrène et du polytétrahydrofurane catalysées par le kaolin de Tamazert, Synthèses et étude des propriétés électriques des nanocomposites polyaniline-maghnite*. Thèse Doctorat. Oran : Université d’Oran ES-Senia, 2009, 199 p.
- [29] B. FRIEDERICH. *Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l’environnement*. Thèse Doctorat. Metz: Université Paul Verlaine de Metz, 2011, 202 p.
- [30] V. OJIO, S. S. RAY. *Nano-biocomposites based on synthetic aliphatic polyesters and nanoclay*. *Progress in Materials Science*, 2014, Vol. 62, pp. 1–57.
- [31] S. PAVLIDOU, C. D. PAPASPYRIDES. *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. *Progress in Polymer Science*, 2008, Vol. 33, pp. 1119–1198.
- [32] S. S. RAY, M. OKAMOTO. *Polymer-layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing*. *Progress in Polymer Science*, 2003, Vol. 28, pp. 1539–1641.
- [33] S. T. BEE, A. HASSAN, C. T. RATNAM, T. T. TEE, L. T. SIN, D. HUI. *Dispersion and roles of montmorillonite on structural, flammability, thermal and mechanical behaviours of electron beam irradiated flame retarded nanocomposite*. *Composites: Part B*, 2014, Vol. 61, pp. 41–48.
- [34] D. M. LINCOLN, R. D. VAIA, Z. G. WANG, B. S. HSIAO, R. KRISHNAMOORTI. *Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6/ montmorillonite nanocomposites*. *Polymer*, 2001, Vol. 42, pp. 9975–9985.
- [35] X. LIU, Q. WU. *Non - isothermal crystallization behaviors of polyamide 6 / clay nanocomposites*. *European polymer journal*, 2000, Vol. 38, pp. 1383–1389.
- [36] X. LIU, Q. WU. *PP/Clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation*. *Polymer*, 2001, Vol. 42, pp. 10013–10019.

- [37] R. A. VAIA, H. ISHII, E. P. GIANNELIS. ***Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates***. Chemistry of materials, 1993, Vol. 5, pp. 1694–1696.
- [38] T. AGAG, T. TAKEICHI. ***Polybenzoxazine-montmorillonite hybrid nanocomposites: Synthesis and characterization***. Polymer, 2000, Vol. 41, pp. 7083–7090.
- [39] A. TABTING, S. LUMLONG, R. A. VENABLES. ***The influence of preparation method upon the structure and relaxation characteristics of poly (methyl methacrylate)/clay nanocomposites***. European polymer journal, 2000, Vol. 36, pp. 2559–2568.
- [40] M. ALEXANDRE, P. DUBOIS. ***Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials***. Materials Science and Engineering, 2000, Vol. 28, pp. 1–63.
- [41] A. ILLAIK. ***Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / Hydroxydes Houblés Lamellaires (HDL)***. Thèse Doctorat. Clermont-Ferrand : Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2008, 165 p.
- [42] N. HASEGAWA, M. OKAMOTO, M. KATO, A. USUKI. ***Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrid based on modified polypropylene and organophilic clay***. Journal of Applied Polymer Science, 2000, Vol. 78, pp. 1918–1922.
- [43] P. MENEGHETTI, S. QUTUBUDDIN. ***Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites***. Thermochemica Acta, 2006, Vol. 442, pp. 74–77.
- [44] A. BLUMSTEIN. ***Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay-polymer complex***. Journal of Polymer Science : Part A, 1965, Vol. 3, pp. 2653–2664.
- [45] P. KILIARIS, C. D. PAPASPYRIDES. ***Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy***. Progress in Polymer Science, 2010, Vol. 35, pp. 902–958.
- [46] P. J. YOON, T. D. FORMES, D. R. PAUL. ***Thermal Expansion Behavior of Nylon 6 Nanocomposites***. Polymer, 2002, Vol. 43, pp. 6727–6741.
- [47] A. SALMI. ***Synthèse et propriétés de matériaux nanocomposites à renforts graphitiques et cellulosiques***. Thèse Doctorat. Batna : Université El Hadj Lakhdar, 2008, 152 p.
- [48] S. S. RAY, M. BOUSMINA. ***Biodegradable polymer/layered silicate nanocomposites***. In : Y. W. MAI, Z. Z. YU. ***Polymer nanocomposites***. Cambridge : Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2006, pp. 57–117.

- [49] 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.
- [50] S. BENDOUE. *Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture*. Mémoire de Magistère. Boumerdes : Université M'hamed Bougara, 2009, 82 p.
- [51] 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.
- [52] J. F. AGASSANT, P. AVENAS, J. P. SERGENT, B. VERGNES et M. VINCENT. *La Mise en forme des matières plastiques*. 3^{ème} édition. Paris : Technique et Documentation - Lavoisier, 1996.
- [53] P. BORDES. *Nano-Biocomposites : Etude de systèmes structurés à base de polyhydroxyalcanoates et montmorillonites*. Thèse Doctorat. Strasbourg : Université Louis Pasteur- Strasbourg I, 2007, 246 p.
- [54] F. ASSASSI. *Synthèses et caractérisations des nanocomposites polypyrrole / montmorillonite organomodifiée à stabilité thermique améliorée*. Mémoire de Magister. Oran : Université Mohammed Boudiaf, 2010, 72 p.
- [55] 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.
- [56] R. K. GUPTA, S. N. BHATTACHARYA. *Polymer-clay Nanocomposites: Current status and challenges*. Indian chemical engineer copyright, 2008, Vol. 50, n° 3, pp. 242–267.
- [57] M. A. RAGOUILIAUX. *Étude rhéophysique de systèmes émulsions inverses / argile organophile. Applications aux boues de forage pétrolier*. Thèse Doctorat. Paris : Université Pierre et Marie Curie, 2007, 166 p.
- [58] S. SOLARSKI. *Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites*. Thèse Doctorat. Lille : Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 2006, 212 p.
- [59] 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.
- [60] C. DUVAL. *Matières plastiques et environnement : Recyclage, valorisation, biodégradation, écoconception*. Paris : Dunod, 2004, pagination multiple.

- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] S. R. SHUKLA, A. M. HARAD, L. S. JAWALE. *Chemical recycling of PET waste into hydrophobic textile dyestuffs*. Polymer Degradation and Stability, 2009, Vol. 94, pp. 604–609.
- [64] V. CHAFFRAIX. *Étude de l'extrusion du polyéthylène téréphtalate et de ses mélanges non-compatibilités avec le polyéthylène haute densité, application au recyclage*. Thèse Doctorat. Paris : Ecole des Mines de Paris, 2002, 195 p.
- [65] J. J. ROBIN. *Recyclage des thermoplastiques*. In : Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, Paris : Techniques de l'Ingénieur, Vol. AM 3 832, 2003, pp. 1–16.
- [66] 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.
- [67] F. WELLE. *Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview*. Resources, Conservation and Recycling, 2011, Vol. 55, pp. 865–875.
- [68] F. AWAJA, D. PAVEL. *Recycling of PET*. European Polymer Journal, 2005, Vol. 41, pp. 1453–1477.
- [69] J. M. R. HERRERA. *Les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques*. Thèse Doctorat. Paris : École Nationale des Mines de Paris, 2004, 159 p.
- [70] F. SALHI, M. SALHI. *Étude et optimisation de quelque paramètre de valorisation des bouteilles en polyéthylène téréphtalate (PET) en fibres de polyester*. Mémoire de Master. Bejaia : Université Abderrahmane Mira, 2012, 68 p.
- [71] J. RENARD. *Élaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère*. Paris : Lavoisier, 2005, 376 p.
- [72] T. OCHI, S. OKUBO, K. FUKUI. *Development of recycled PET fiber and its application as concrete-reinforcing fiber*. Cement & Concrete Composites, 2007, Vol. 29, pp. 448–455.
- [73] 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.

- [74] M. A. L. MANCHADO, M. ARROYO. *Crystallization kinetics of polypropylene Part 4: Effect of unmodified and azide-modified PET and PA short fibres*. Polymer, 1999, Vol. 40, pp. 487–495.
- [75] M. A. L. MANCHADO, M. ARROYO. *Thermal and dynamic mechanical properties of polypropylene and short organic fiber composites*. Polymer, 2000, Vol. 41, pp. 7761–7767.
- [76] C. SAUJANYA, S. RADHAKRISHNAN. *Structure development and properties of PET fiber filled PP composites*. Polymer, 2001, Vol. 42, pp. 4537–4548.
- [77] 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, 2001, Vol. 42, pp. 6557–6563.
- [78] 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, 2012, Vol. 72, pp. 574–579.
- [79] 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, 2002, Vol. 62, pp. 3–8.
- [80] F. TEH, T. LIU, L. WANG, C. HE. *Fracture behaviour of poly(ethylene terephthalate) fiber toughened epoxy composites*. Composites: Part A, 2005, Vol. 36, pp. 1167–1173.
- [81] 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, 2008, Vol. 44, pp. 1567–1576.
- [82] Chemical Company. *Polyéthylène haute densité : ExxonMobil HYA 800*. Fiche Technique.
- [83] SIGMA-ALDRICH. *Montmorillonite organophile : Nanoclay 682640*. Fiche Technique.
- [84] 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, 2013, Vol. 264, pp. 61–69.
- [85] 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, 1997, Vol. 38, pp. 1091–1100.

- [86] Y. LEI, Q. WU. **Wood plastic composites based on microfibrillar blends of high density polyethylene/poly(ethylene terephthalate)**. Bioresource Technology, 2010, Vol. 101, pp. 3665–3671.
- [87] R. M. SILVERSTEIN, F. X. WEBSTER, D. J. KIEMLE. **Identification spectrométrique de composés organiques**. 2^{ème} édition. Bruxelles : De Boeck, 2007, pagination multiple.
- [88] A. DURMUS, M. WOO, A. KASGOZ, C. W. MACOSKO, M. TSAPATSIS. **Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: Structural, mechanical and barrier properties**. European Polymer Journal, 2007, Vol. 43, pp. 3737–3749.

Résumé: Le travail exposé dans ce mémoire porte sur l'élaboration et la caractérisation des systèmes composites hybrides polyéthylène à haute densité/fibre PET/montmorillonite organophile (PEHD/fibre PET/OMMT) à différents taux de fibre traitée et non traitée superficiellement et de montmorillonite. L'étude s'est essentiellement focalisée sur la mise en évidence des effets de la composition en fibre PET et en OMMT et du traitement de surface par mercerisation sur les propriétés structurales, mécaniques, thermiques et rhéologiques des composites. L'analyse des nanocomposites élaborés par la diffraction des rayons X (DRX) a montré que les distances inter-lamellaires et la taille des cristaux du PEHD ne sont pas influencées par l'ajout des charges, et ce quelque soit leurs concentrations dans le composite hybride. Les résultats de l'étude des propriétés mécaniques des composites hybrides a révélé que le comportement de rupture est principalement gouverné par le taux de fibre PET et que l'effet du traitement de surface est relativement faible. Les résultats des essais thermiques par l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) ont mis en évidence une diminution du taux de cristallinité du PEHD après l'ajout de la fibre et de la montmorillonite. Finalement, il a été constaté que le traitement de surface de la fibre n'affecte pas la stabilité thermique de la matrice PEHD.

Mots clés : Polyéthylène haute densité, Fibre PET, Traitement de surface, Composites hybrides, montmorillonite organophile.

Abstract: The work exposed in this memory concerns the development and the characterization of hybrid composite systems high density polyethylene/PET fiber/organophilic montmorillonite (HDPE/ PET fiber /OMMT) to various percentages of untreated and surface treated fiber and montmorillonite. The study has focused, essentially, on the investigation of the effects of PET fiber and montmorillonite rates and of the fiber surface treatment by mercerization on the structural, mechanical, thermal and rheological properties of the composites. The analysis of the elaborated hybrid composites by X-ray diffraction (XRD) showed that the inter-lamellate distances and the crystal size of HDPE are not influenced by the addition of the reinforcements independently of their concentrations in the hybrid composite. 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. The results of the thermal analysis by the differential scanning calorimetry (DSC) showed a reduction of HDPE crystallinity with the addition of PET fiber and montmorillonite. Finally, it was found that the surface treatment of PET fiber does not affect the thermal stability of the HDPE matrix.

Key words: High density polyethylene, Recycled PET fiber, Surface treatment, hybrid composites, organophile montmorillonite.

ملخص: يتركز موضوع هذا البحث على تحضير وتشخيص المركبات الهجينة المكونة من متعدد البولي إيثيلان عالي الكثافة وألياف البولي إيثيلان ترفتلات والموموريونيت المحبة للمواد العضوية بنسب مختلفة للألياف المعالجة سطحيا وغير المعالجة والموموريونيت. وقد ركزت الدراسة أساسا على إظهار آثار المكونات من الياف البولي إيثيلان ترفتلات والموموريونيت والمعالجة السطحية للألياف بواسطة المرسرة على الخصائص الهيكلية والميكانيكية والحرارية والريولوجية للمركبات. تحليل مركبات النانو المحضرة بواسطة الأشعة السينية أظهر ان المسافات بين الرفائق وحجم الكريستالات للبولي إيثيلان عالي الكثافة لا يتأثران بإضافة الحشو، ومهما كانت تراكيزها في المركب الهجين. كشفت نتائج دراسة الخواص الميكانيكية للمركبات الهجينة أن سلوك الكسر يخضع أساسا لنسبة ألياف البولي إيثيلان ترفتلات و ان تأثير المعالجة السطحية نسبيا منخفض. وأظهرت نتائج الاختبار الحراري انخفاضا في درجة تبلور البولي إيثيلان عالي الكثافة بعد إضافة الألياف والموموريونيت. أخيرا، وجد أن المعالجة السطحية للألياف لا تؤثر على الاستقرار الحراري للمصفوفة بولي إيثيلان عالي الكثافة.

الكلمات المفتاحية: البولي إيثيلان ذو كثافة عالية ، ألياف البولي إيثيلان ترفتلات ، المعالجة السطحية، المصفوفة الهجينة ، الموموريونيت المحبة للمواد العضوية.

