

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SÉTIF1-  
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

## THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Domaine : Sciences et Technologie

Option: Génie des Polymères

Par

**BELKOUICEM Khalida**

**Effet des agents de nucléation et de la fibre végétale  
sur les propriétés du polypropylène isotactique et  
ses composites**

Soutenue le 11/7/2021 devant le Jury:

<b>BENANIBA Mohamed Tahar</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Président</b>
<b>KRACHE Rachida</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>DADACHE Derradji</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. M.B.Ibrahimi BBA</b>	<b>Examineur</b>
<b>REFFAS Abdel Baki</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Mohamed Boudiaf Msila</b>	<b>Examineur</b>

## *Remerciements*

Avant tout, je remercie Allah le tout puissant, pour m'avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé, en partie, au niveau du Laboratoire Des Matériaux Multiphasiques (L.M.P.M) sous la direction du Pr. D. BENACHOUR à qui je voudrais exprimer une vive gratitude.

Ma plus grande gratitude sincère et profonde s'adresse à ma directrice de thèse Mme le Professeur **Rachida KRACHE**, pour sa patience, sa compréhension, son important apport, pour ses conseils utiles, sa supervision, ses encouragements, son appui, son aide et son encadrement efficace tout au long de la réalisation de ce travail.

Je remercie tous les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail avec bienveillance:

J'adresse mes plus sincères remerciements au Professeur **Mohamed Tahar BENANIBA** de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1 qui a accepté de présider ce jury de thèse.

J'aimerais remercier Monsieur **Derradji DADACHE**, Professeur à l'université Med El Bachir Al Ibrahimi de Bordj Bou-Arreidj, d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

De même, je voudrais exprimer toute ma gratitude à Monsieur **Abdelbaki REFFAS**, Professeur à l'Université Mohamed Boudiaf de M'Sila pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur **Hacène BENAMRANI**,  
Professeur à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, pour ses encouragements  
permanents, sa tolérance et son soutien inconditionnel.

Des remerciements spéciaux vont à Monsieur A. REDJACHTA directeur  
du laboratoire de contrôle de qualité et de l'emballage et de la répression des  
fraudes ainsi qu' à tous les employés pour leur accueil  
et leur aide sans manquer de préciser Monsieur A. BERTAL pour sa  
contribution et sa disponibilité, et bien sur mon amie de toujours et pour  
toujours Amel BENMESSAOUD pour son aide et son soutien pendant de  
longues années.

Un grand "Merci" à toutes mes amies de parcours et précisément Nour  
el houda BELKHAM, à qui je souhaite une bonne continuation, et Saliha  
CHAOUI pour leur apport précieux à ce travail.

Bien sur, je ne manquerai pas de remercier mon cher mari Kamel  
KASSALI pour son aide précieuse pour l'élaboration de cette thèse et ses  
encouragements

Une grande reconnaissance et un grand "Merci" à Messieurs  
A.BENMEKIDECHE et M.KHITAS et à mesdames F.HEDNA et S.BENSALEM  
pour leur aide et leur disponibilité.

Que toutes ces personnes trouvent ici l'expression de ma grande  
gratitude.

## SOMMAIRE

Remerciements	
Sommaire	
Listes des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

### Chapitre I

#### Le Polypropylène Et Sa Cristallisation

I.1. Le polypropylène .....	5
I.1.1. Polymérisation du polypropylène .....	6
I.1.1.1. La polymérisation Ziegler-Natta.....	6
I.1.1.2. Les catalyseurs Métallocène .....	6
I.1.2. Les phases du polypropylène .....	7
I.1.2.1. La phase ( $\alpha$ ) monoclinique .....	7
I.1.2.2. La phase ( $\beta$ ) hexagonale .....	8
I.1.2.3. La phase ( $\gamma$ ) triclinique .....	9
I.1.2.4. La phase smectique .....	10
I.1.3. Différents types de polypropylènes .....	10
I.1.4. Propriétés du polypropylène .....	10
Propriétés physiques.....	10
Propriétés mécaniques.....	10
Propriétés électriques .....	11
Propriétés thermiques.....	11
Propriétés chimiques .....	11
I.1.5. Avantages et inconvénients du polypropylène .....	12
I.1.6. Les applications de polypropylène.....	12
I.2. Cristallisation du polypropylène .....	12
I.2.1. La croissance.....	13
I.2.2. La nucléation.....	13
I.2.2.1. Les agents de nucléation .....	14
I.2.3. Structure semi-cristalline du polypropylène .....	18
I.2.4. Traitement thermique des polymères semi-cristallins .....	19
I.2.4.1. Influence des traitements thermiques.....	19

La trempe (Quenching) et son effet.....	19
Le recuit (Annealing) et son effet .....	20
Références bibliographiques .....	22

## **Chapitre II**

### **Composites Et Optimisation De L'interface Farine De Bois/Matrice**

II.1. Introduction .....	27
II.2. Définition et intérêt des composites .....	27
II.3. Différents avantages des composites .....	27
Grande diffusion.....	28
Hautes performances .....	28
II.4. Constituants des matériaux composites .....	29
II.4.1. Matrice.....	29
II.4.2. Les thermodurcissables.....	30
II.4.3. Les thermoplastiques .....	30
II.5. Le composant bois du WPC/ Fibre végétale .....	32
II.5.1. Introduction .....	32
II.5.2. Quelques généralités sur le matériau bois .....	32
II.5.3. Anatomie du bois/ fibre végétale.....	33
II.5.4. Composition chimique du bois/ fibre végétale .....	34
II.5.4.1. La cellulose.....	35
II.5.4.2. Les hémicelluloses (polyoses) .....	35
II.5.4.3. La lignine.....	36
II.5.4.4. La pectine .....	36
II.5.4.5. La cire .....	37
II.5.4.6. Les extractibles .....	37
II.5.4.7. Les composés minéraux.....	38
II.5.5. Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales.....	38
II.5.6. Principales applications des composites à base des charges végétales .....	39
II.5.7. Les farines de bois .....	39
II.5.8. Les particularités des fibres de bois.....	41
II.5.9. Inconvénients de la fibre de bois .....	42
II.5.10. Avantages des fibres de bois .....	42
II.6. Optimisation de l'interface farine de bois/matrice.....	42
II.6.1. Notion d'adhésion.....	42

II.6.2. Interface bois /polymère thermoplastique .....	42
II.6.3. Modification de la surface par les méthodes physiques .....	43
II.6.4. Modifications physico-chimiques.....	43
II.6.4.1. Irradiation par rayonnement Ultra-Violet.....	43
II.6.4.2. Traitements par décharge électrique (plasma, corona).....	44
II.6.5. Modifications chimiques .....	44
II.6.5.1. Traitement alcalin .....	44
II.6.5.2. Traitement par le permanganate de potassium .....	45
II.6.5.3. Les agents de couplage .....	46
II.6.5.4. Agents de couplage silane .....	46
II.6.5.5. Anhydrides maléïques .....	48
II.7. Elaboration de matériaux composites.....	50
II.7.1. Influence de la nature, la forme, la taille et du taux du renfort .....	50
II.7.2. Méthodes de préparation des composites plastique/bois.....	52
II.7.2.1. L'extrusion.....	52
II.7.2.2. L'injection .....	53
Références bibliographiques .....	54

### **CHAPITRE III**

#### **Effet Des Différents Agents De Nucléation Sur La Structure Et Les Propriétés Du Polypropylène Isotactique**

##### **Partie A: Sélection De L'agent De Nucléation Le Plus Approprié**

III.A.1. Introduction .....	59
III.A.2. Matériaux et méthodes utilisés .....	59
III.A.2.1. Mesures DSC.....	60
III.A.2.2. Diffusion des rayons X grand angle .....	60
III.A.2.3. Analyse DMTA .....	60
III.A.2.4. Test de micro-dureté.....	60
III.A.2.5. Observation au microscope optique .....	60
III.A.3. Résultats et discussion.....	61
III.A.4. Quelques travaux de recherche.....	66
Références bibliographiques .....	70

##### **Partie B: Effet De L'agent De Nucléation Sur Les Propriétés Du Polypropylène Isotactique**

III.B.1. Matériaux et techniques utilisés .....	71
---	----

III.B.2. Préparation des échantillons de PP .....	71
III.B.3. Caractérisation des polymères .....	72
III.B.3.1. Mesures DSC .....	72
III.B.3.2. Diffusion des rayons X grand angle .....	72
III.B.3.3. Analyse DMTA .....	72
III.B.3.4. Essai de traction .....	72
III.B.3.5. Test de micro-dureté .....	72
III.B.3.6. Test de la résistance aux chocs (Izod) .....	73
III.B.3.7. Observation au microscope optique .....	73
III.B.4. Résultats et discussion .....	74
III.B.4.1. Propriétés thermiques (DSC) et structurales (WAXS) .....	74
III.B.4.2. Propriétés mécaniques (DMA), Traction, Micro-dureté et Résistance aux chocs .....	74
III.B.4.3. Propriétés morphologiques par microscope optique .....	86
III.B.4. Conclusion .....	88
Références bibliographiques .....	89

## **Chapitre IV**

### **Elaboration Des Composites Polypropylène /Farine De Bois**

IV.1. Matériaux utilisés et techniques expérimentales .....	90
IV.1. Objectif .....	90
IV.2. Matériaux utilisés .....	90
IV.2.1. Polypropylène (PP) .....	90
IV.2.2. Les charges végétales (la farine de bois) .....	90
IV.2.3. Produits chimiques utilisés .....	90
IV.2.3.1. L'acétone .....	90
IV.2.3.2. Le méthanol .....	90
IV.2.3.3. L'acide acétique .....	91
IV.2.3.4. La soude caustique (hydroxyde de sodium) .....	91
IV.2.3.5. Le vinyltriméthoxysilane .....	91
IV.2.4. Protocole du traitement de la charge .....	91
IV.2.4.1. Prétraitement de la farine de bois .....	91
IV.2.4.2. Traitement alcalin de la farine de bois .....	91
IV.2.4.3. Traitement au vinyltriméthoxysilane .....	92
IV.3. Préparation des composites .....	92

IV.4. Préparation des échantillons (éprouvettes et films) .....	92
IV.5. Techniques expérimentales .....	92
IV.5.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	92
IV.5.2. Test de la résistance aux chocs (Izod).....	93
IV.5.3. Test de traction.....	94
IV.6. Résultats et discussion .....	94
IV.6.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	94
IV.6.3. Test de la résistance aux chocs .....	96
IV.6.4. Test de traction.....	97
Références bibliographiques .....	102
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>103</b>
<b>Perspectives</b> .....	<b>105</b>
<b>Annexes</b>	

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I

#### Le polypropylène et sa cristallisation

<b>Figure I.1:</b> Structure chimique du polypropylène isotactique.....	6
<b>Figure I.2:</b> Structure cristalline de phase $\alpha$ . .....	8
<b>Figure I.3:</b> Représentation schématique de la disposition des hélices iPP dans la phase $\beta$ .....	8
<b>Figure I.4:</b> Structure cristalline de phase $\gamma$ . .....	9
<b>Figure I-5:</b> Sphérolite en cours de croissance. ....	13

### Chapitre II

#### Composites Et Optimisation De L'interface Farine De Bois/Matrice

<b>Figure II-1:</b> Directions principales dans une pièce de bois. ....	33
<b>Figure II-2:</b> Différentes échelles d'observation d'un bois de résineux: les tissus, la cellule et la paroi cellulaire. ....	34
<b>Figure II-3:</b> Représentation schématique d'une fibre de bois.....	34
<b>Figure II-4:</b> Structure chimique de la cellulose .....	35
<b>Figure II-5:</b> Structure de la chaîne de xyloglucanes .....	36
<b>Figure II-6:</b> Structure chimique de l'unité précurseur de la lignine .....	36
<b>Figure II-7:</b> (a) Le réseau de pectine, (b) L'interaction de calcium avec la pectine.....	37
<b>Figure II-8:</b> Représentation schématique de l'agencement des différents composants des fibres végétales à l'échelle micrométrique.....	37
<b>Figure II-9:</b> Les constituants chimiques du bois .....	40
<b>Figure II-10:</b> Dégradation du PE-TiO par rayonnement Ultra-Violet .....	44
<b>Figure II-11:</b> Effet "Corona" (activation de la surface d'un polymère par oxydation).....	44
<b>Figure II-12:</b> Schéma de la réaction entre la fibre végétale et NaOH .....	45
<b>Figure II-13:</b> Schéma de la réaction entre la fibre et le permanganate de potassium.....	45
<b>Figure II-14:</b> Schéma de la réaction entre la fibre végétale et le silane.....	47
<b>Figure II-15:</b> Schéma de la réaction entre la fibre et l'anhydridemaléique .....	48

### CHAPITRE III

#### Effet Des Différents Agents De Nucléation Sur La Structure Et Les Propriétés Du

#### Polypropylène Isotactique

<b>Figure III-A-1:</b> Courbes DSC correspondant à la cristallisation du m-PP contenant 0,3% d'agents de nucléation $\alpha$ et $\beta$ .....	62
---	----

<b>Figure III-A-2:</b> Courbes de diffraction des rayons X du mPP dopé avec les agents de nucléation $\alpha$ et $\beta$ (0.3 % en poids du nucléant) .....	62
<b>Figure III-A-3:</b> Résultats DMTA du mPP dopé avec les agents de nucléation $\alpha$ et $\beta$ (0.3 % en poids du nucléant), à 3Hz .....	63
<b>Figure III-A-4:</b> Observation au microscope électronique dumPP dopé avec les agents de nucléation $\alpha$ et $\beta$ (0.3 % en poids du nucléant) .....	64
<b>Figure III-A-5:</b> Courbes de diffraction des rayonsX du mPP dopé avec 6 et 10% en poids du nucléant $\beta$ .....	65
<b>Figure III-A-6:</b> Courbes de DSC correspondant à la cristallisation du mPP dopé avec 6 et 10% en poids du nucléant $\beta$ .....	65
<b>Figure III-A-7:</b> Résultats DMTA du mPP dopé avec 6 et 10% en poids du nucléant $\beta$ , à 3Hz .....	66
<b>Figure III-A-8:</b> Observation au microscope électronique dumPP dopé avec 10% en poids de l'agent de nucléation $\beta$ .....	66
<b>Figure III-A-9:</b> Effet du taux d'agent de nucléation sur le module de flexion et les degrés de cristallinité du i-PP .....	67
<b>Figure III-A-10:</b> Effet de différents taux d'agent de nucléation sur différentes propriétés mécaniques du i-PP .....	69
<b>Figure III-B-1:</b> Courbes de fusion DSC pour les échantillons indiqués dans la figure avec les différents traitements thermiques. Les courbes correspondent à la première fusion à 20°C/min	
<b>Figure III-B-2:</b> Courbes DSC correspondant à la première fusion f1 et deuxième f2 et la cristallisation cr pour le polypropylène métallocène obtenue avec le traitement thermique de la trempe Q (m-iPP-Q) à 20°C/min .....	75
<b>Figure III-B-3:</b> Diffractogrammes des rayons X, à température ambiante, pour les différents échantillons.....	75
<b>Figure III-B-4:</b> Diffractogrammes des rayons X correspondant aux trois modifications des cristaux purs. Les indices Miller sont indiqués .....	76
<b>Figure III-B-5:</b> Variations de la tangente de perte et du module de stockage E' des différents échantillons en fonction de la température. Fréquence de mesure: 3 Hz .....	78
<b>FigureIII-B-6:</b> Les courbes de contrainte-déformation des différents échantillons de polypropylène Ziegler Natta.....	80
<b>FigureIII-B-7:</b> Les courbes de contrainte-déformation des différents échantillons de polypropylène métallocène .....	82

<b>Figure III-B-8:</b> Effet des différents traitements thermiques et de l'agent de nucléation sur la résistance aux chocs des polypropylènes ziegler-natta et métallocène .....	83
<b>Figure III-B-9:</b> Variations de la résistance aux chocs des polypropylènes Ziegler-Natta et métallocène en fonction de l'ajout de l'agent de nucléation .....	86
<b>Figure III-B-10:</b> Observation au microscope optique du polypropylène Ziegler-Natta pur (a) et nucléé (b) cristallisé à 130°C pendant 90 minutes .....	87
au microscope optique du polypropylène métallocène pur (a) et nucléé (b, c) cristallisé à 115°C pendant 90 minutes .....	88

## **Chapitre IV**

### **Elaboration des composites polypropylène /farine de bois**

<b>Figure IV-1:</b> Courbes DRX des composites à base de z-iPP .....	95
<b>Figure IV-2:</b> Courbes DRX des composites à base de m-iPP .....	96
<b>Figure IV-3:</b> Variations de la résistance aux chocs en fonction du taux de farine de bois ajouté .....	97
<b>Figure IV-4:</b> Zone de rupture d'une éprouvette à 20% d'ajout de farine de bois .....	98
<b>Figure IV-5:</b> Zone de rupture d'une éprouvette à 40% d'ajout de farine de bois .....	99
<b>Figure IV-6:</b> Variations du module de Young en fonction du taux de farine de bois ajouté .....	
<b>Figure IV-7:</b> Variations de la déformation à la rupture en fonction du taux de farine de bois ajouté .....	100
<b>Figure IV-8:</b> Variations de la contrainte à la rupture en fonction du taux de farine de bois ajouté .....	101

**LISTE DES TABLEAUX**

**Tableau I-1:** Propriétés du polypropylène ..... 11

**Tableau I-2:** Avantages et inconvénients du polypropylène ..... 12

**Tableau II-1:** Structure moléculaire de quelques polymères industriels ..... 31

**Tableau II-2:** Propriétés de quelques matières thermoplastiques ..... 32

**Tableau II-3:** Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales ..... 38

**Tableau II-4:** Comparaison des principales caractéristiques des fibres de renfort ..... 40

**Tableau II-5:** Avantages et inconvénients des traitements chimiques des fibres végétales .....

**Tableau III-A-1 :** Effet des agents de nucléation sur la cristallinité, les propriétés thermiques et la micro-dureté du polypropylène métallocèneisotactique..... 61

**Tableau III-B-1:** Caractéristiques des échantillons (i-PP)..... 71

**Tableau III-B-2:** Le taux global de cristallinité déterminé par rayons X, le pourcentage de chaque modification, l'enthalpie totale de fusion normalisée, le degré de cristallinité déterminé par DSC et l'enthalpie correspondant au cristal parfait (100) en considérant la cristallinité par diffraction des rayons X (WAXS)..... 77

**Tableau III-B-3:** Résultats DMTA, le module de stockage E' des différents échantillons et traitements thermiques ..... 81

**Tableau III-B-4:** Micro-dureté MH et résultats de traction: le module de Young E, la contrainte  $\sigma_b$  et la déformation  $\varepsilon_b$  à la rupture des différents échantillons et traitements thermiques ..... 84

# *Introduction générale*

## **Introduction générale**

Le polypropylène (PP) est parmi les polyoléfines les plus importantes en raison de son faible coût, de sa rigidité et de sa résistance aux chocs, de sa facilité de traitement, de sa recyclabilité et de sa polyvalence d'utilisation comme produit de base d'ingénierie. Il a été largement utilisé comme résine ou comme matrice composite, car ses propriétés physiques dépendent du degré de cristallinité et de la morphologie. [Jan.01],[Bru..91] Pendant la cristallisation, le PP semi-cristallin développe une structure partiellement ordonnée à partir de l'état fondu désordonné, la compréhension de la relation entre les conditions de traitement, structure cristalline et propriétés finales est très nécessaire pour les applications pratiques du polypropylène. [Bot.02]

En particulier, l'application de divers agents de nucléation est un moyen efficace pour contrôler la structure supermoléculaire et améliorer les propriétés. Ces additifs fonctionnent en favorisant la cristallisation du polypropylène pendant le moulage, offrant une meilleure productivité du moulage, un module accru sans sacrifier la résistance aux chocs, des propriétés thermiques améliorées, et une meilleure clarté pour les effets visuels spéciaux. Les agents de nucléation agissent en introduisant une surface hétérogène dans le polymère fondu, ce qui rend la cristallisation plus favorable sur le plan thermodynamique et favorise la formation de sphérolites plus petits et plus nombreux. [Ste.04]

La structure cristalline d'iPP existe dans plusieurs modifications allotropiques différentes, la forme monoclinique  $\alpha$  ( $\alpha$ -iPP) est la plus stable et donc, sous synthèse et traitement standard, est la structure prédominante. Elle est caractérisée par une disposition des lamelles allongée dans la direction [100] de la cellule unitaire ainsi que dans les directions [110], [040] et [130]. La forme ( $\beta$ -iPP) [300] est thermodynamiquement et mécaniquement moins stable que la forme  $\alpha$ . [Kot.04],[Dav.04]

Différents résultats de nucléation sont observés pour différents types d'agents, par exemple, les agents de nucléation de type  $\beta$  ont tendance à former des cristaux de type  $\beta$  -de PP. Les cristaux  $\beta$  ont un point de fusion qui est généralement de 12-14°C en dessous de celui de la forme  $\alpha$  qui fond à 160°C. Si un échantillon PP contient les deux formes de cristaux, un double pic de fusion sera souvent observé lorsqu'une analyse DSC (calorimétrie à balayage différentiel) est effectuée. [Bus.01],[Li.98]

Une propriété très unique de la phase  $\beta$  cristalline est le fait que lorsqu'une partie de polypropylène est déformée au-delà de son point d'élasticité, les cristaux  $\beta$  subissent une transformation à l'état solide en cristaux  $\alpha$ .

Il existe de nombreux agents de nucléation utilisés dans le polypropylène, et tous fournissent des sites où les cristaux peuvent se développer à mesure que le PP en fusion se refroidit. Ces agents de nucléation forment généralement la phase  $\alpha$ . Il n'y a qu'une poignée d'agents qui forment la phase  $\beta$ . Il s'agit notamment d'un pigment de quinacridone rouge ou de certains agents de nucléation incolores. Cette situation a limité le nombre d'applications commerciales du polypropylène bêta nucléé. [Kot.02],[Ben.12]

Les progrès récents en technologie de la catalyse métallocène, à prix réduit et une activité accrue, ont conduit au développement de polyoléfines très compétitives, non seulement par leur faible coût de production, mais aussi en présentant certaines propriétés qui peuvent remplacer dans de nombreuses applications les classiques. [For.01],[Mat.00]

L'utilisation des catalyseurs métallocènes permet de synthétiser du polypropylène isotactique (iPP) de poids moléculaire élevé pouvant se cristalliser principalement sous forme  $\gamma$ . En réalité, les études récentes indiquent que le polypropylène isotactique préparé avec des catalyseurs métallocènes cristallise en un mélange de formes cristallines  $\alpha$  et  $\gamma$ , la prédominante est basée sur les conditions de cristallisation et la stéréo-la régularité de l'échantillon. Néanmoins, la taille des cristaux du polypropylène métallocène est inférieure à celle du polypropylène conventionnel, conduisant à une plus grande transparence du produit. [Mub.00]

Le traitement thermique des polymères est considéré comme l'une des méthodes de modification les plus efficaces pour élargir leur application tel que l'amélioration des de leurs propriétés mécaniques. Cet effet est le résultat d'une augmentation de la phase cristalline de la structure du polymère, où la partie élastique de la viscoélasticité du polymère augmente entraînant une augmentation significative de la résistance à la compression et de la conductivité. [Aym.15]

La plupart des études liées à la réalisation de la modification  $\beta$  sont référées au traditionnel Ziegler-Natta iPP, où la forme  $\beta$  est produite au détriment de la modification  $\alpha$ . Au contraire, à notre connaissance, très peu d'études portent sur l'iPP métallocénique, où la modification  $\gamma$  est également en concurrence avec la forme  $\alpha$ . Le but de ce travail est d'analyser l'effet des conditions de cristallisation sur les proportions relatives des modifications  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  obtenues dans un iPP métallocénique nucléé avec un agent  $\beta$  spécifique et leur répercussion sur les propriétés mécaniques. Pour comparaison, un iPP Ziegler-Natta traditionnel est également étudié, dont le traitement a été effectué dans des conditions identiques.

D'autre part, les composites bois/plastiques (WPC: Wood Plastic Composite) sont composés de polymères thermoplastiques, souvent recyclés, et de fibres de bois plus ou moins

en grande proportion. Ce type de matériau tire profit de la densité relativement faible du bois, de son faible coût, de ses propriétés mécaniques ainsi que de sa capacité à être recyclé. La fraction thermoplastique réduit la fragilité tout en procurant une meilleure résistance à la moisissure et aux attaques biologiques. Les polymères thermoplastiques présentent un certain nombre de qualités (souplesse, faible densité, bas coût) et sont largement disponibles dans l'industrie. Les caractéristiques du bois dans le composite vont imposer un choix adéquat du composant plastique du WPC. De nos jours, les WPC sont utilisés dans plusieurs domaines tels que les mobiliers de jardin, le bâtiment (infrastructure et finition). Pourtant, assez peu d'études sont consacrées à évaluer et comprendre leur comportement mécanique. **[Ben.11]**

Les fibres végétales présentent une surface polaire due aux groupes hydroxyles des unités anhydroglucose. Cette fonction est responsable du caractère fortement hydrophile et provoque une faible liaison à l'interface avec les matrices polymériques, à caractère hydrophobe, lors de l'élaboration des composites **[Con.01]**. Pour pallier à ce problème et améliorer l'adhésion à l'interface fibre/polymère, plusieurs modifications chimiques qui visent à augmenter la rugosité et aussi le nombre de sites d'accrochage à la surface des fibres cellulosiques ont été développées. Dans ce contexte, de nombreux traitements chimiques des fibres par, notamment, la soude, le permanganate de potassium, les anhydrides et les silanes sont actuellement utilisés **[Sin17]**.

Aussi, beaucoup de travaux de recherche ont été fait jusqu'à présent sur les composites à matrices thermoplastiques renforcées par des fibres végétales et ont prouvé le succès de leur applicabilité dans divers domaines d'applications techniques. En effet, les thermoplastiques tels que le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS) ont été mélangés avec diverses fibres végétales (telles que le bois, le kénaf, le lin, le chanvre, le coton, le sisal, le jute, , la pomme de pin ...etc.) pour fabriquer des composites **[Ikh.12]**.

## Références bibliographiques

- [Jan.01] G. Jang, W. Cho, C. Ha, J. Poly. Sc. Part B: Poly. Phys. 2001, 39, 1001.
- [Bru.91] S. Brückner, S.V.Meille, V. Petraccone, B. Pirozzi, Prog. Polym. Sci., 16, 361,1991.
- [Bot.02] J. H. Botkin, N. Dunski, D. Maeder, Ciba Specialty Chemicals Inc., 2002.
- [Ste.04] T. Sterzynski, H. Oysaed. Poly. Eng. Sc., 44, 352, 2004 .
- [Kot.04] J. Kotek, I. Kelnar, J. Baldrian, M. Raab, Eur. Poly. J., 40, 2731, 2004.
- [Dav.04] R. J. Davies, N. E. Zafeiropoulos, K. Schneider, S. V. Roth, M. Burghammer, C. Riekel, J. C. Kotek, M. Stamm, Colloid Poly. Sc., , 282, 854, 2004.
- [Bus.01] V. Busico, R. Cipullo, Prog. Poly. Sc., 26, 443, 2001.
- [Li.98] J. X. Li, W. L. Cheung, Polymer, 26, 6935, 1998.
- [Kot.02] J. Kotek, M. Raab, J. Baldrian, W. Grellmann, J. Appl. Poly. Sc., 85, 1174, 2002.
- [Ben.12] R. Benavente, S. Caveda, E. Pérez, E. Blazquez, B. Peña, R. V. Grieken, I. Suárez, Poly. Eng. Sc., 52, 2285, 2012.
- [For.01] T. Foresta, S. Piccarolo, G. Goldbeck-Wood, Polymer, 42, 1167, 2001 .
- [Mat.00] C. Mathieu, A. Thierry, J.C. Wittmann, B. Lotz, Polymer, 41, 7241, 2000.
- [Mub.00] Y. Mubarak, P. J. Martin, E. Harkin-Jones, Plas. Rub. Comp., 29, 307, 2000.
- [Aym.15] A. Ayman Aly, Int. Nat. J. Mat. Chem. And Phys, 1, 132, 2015.
- [Ben.11] T. BenM'barek, Utilisation d'une méthode optique sans contact pour décrire le comportement mécanique de composites bois/plastique 'WPC', Thèse de doctorat, Pau, France, 2011.
- [Con.01] G. Goncalves, P.A.Marques, R. J. B. Pinto; Compos. Sci. Technol.; 69 (7-8): 1051-1056, 2001.
- [Sin.17] A.K. Sinha, H.K.Narang, S.Bhattacha; Mater. Today. Proc.; 4 (8): 8993–8996, 2017.
- [Ikh.12] S.Ikhlef, S. Nekkaa, M. Guessoum, ISRN. Polym. Sci.; 2012: 7 p, 2012.

*Chapitre I*

*Le polypropylène et sa*

*cristallisation*

### **I.1. Le polypropylène**

Le polypropylène présente une importance majeure puisque sa production mondiale annuelle dépasse 10 millions de tonnes. [Boul.07]

Parmi les thermoplastiques de consommation courante, le polypropylène (PP) possède des propriétés remarquables comme une faible densité, une bonne résistance à la flexion, à la rayure et à l'abrasion, la possibilité d'être stérilisé, ...etc. Cela permet au polypropylène d'être utilisé dans différents domaines, comme les emballages alimentaires, des pièces en plastique et des contenants réutilisables de différentes sortes, des pantalons et chemises thermiques de l'armée, du matériel de laboratoire, des composants automobiles..... [Dal.07, Rana.08].

Le polypropylène est l'un des polymères les plus polyvalents. Il est utilisé à la fois en tant que matériau massique et en tant que fibre [Boul.07]. Sous sa forme massique, il sert à fabriquer, par exemple, des boîtes pour aliments qui résistent au lave-vaisselle (du fait de sa température de fusion supérieure à celle du polyéthylène (160°C au lieu de 140°C), il résiste mieux aux températures du lave-vaisselle), les capsules de bouteilles de boissons, les tiges des stylos, les boîtes à bijoux, les boîtes de la bière, les flacons de médicaments, les films d'emballage, les tuyaux...

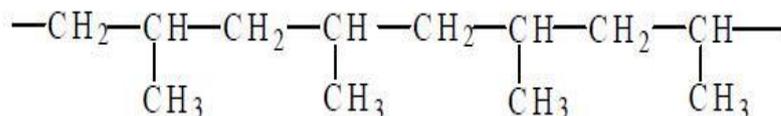
Comme fibre, le polypropylène est utilisé pour les revêtements extérieurs parce qu'il est très facile à colorer, et parce qu'il est hydrophobe. Il est aussi utilisé dans de nombreux secteurs tels que les matelas, les chaussures, les masques, les vêtements chirurgicaux et de laboratoire.

Avec tous les avantages décrits ci-dessus (auxquels on peut encore ajouter une haute stabilité thermique, une résistance aux substances chimiques, un prix peu élevé et la possibilité d'être recyclé) le polypropylène est un bon candidat comme matrice pour la production de composites thermoplastiques renforcés de fibre naturelle. Toutefois, le principal inconvénient de l'utilisation des fibres naturelles pour renforcer le PP est leur caractère hydrophile qui abaisse la compatibilité avec le PP hydrophobe. Cette compatibilité entre les fibres naturelles et la matrice peut être améliorée par des modifications chimiques des fibres ou l'ajout de compatibilisants. [Qiu.06, Nara.07]

Selon la structure, il y a trois sortes de polypropylène: isotactique, syndiotactique et atactique. Le polypropylène le plus courant est isotactique (Figure 1.1); ceci signifie que les groupes méthyles sont tous du même côté de la chaîne. Mais on utilise parfois du polypropylène atactique

(Les groupes méthyles sont placés alors au hasard de part et d'autre de la chaîne). Le polypropylène peut être formé de copolymères séquencés, qui contient des séquences

polypropylène isotactique et des séquences polypropylène atactique dans la même chaîne de polymère, conduisant à un polymère caoutchouteux.



**Figure I.1:** Structure chimique du polypropylène isotactique [Loan.06].

(Dans le PP syndiotactique, les groupements CH<sub>3</sub> sont situés alternativement de part et d'autre de la chaîne, tandis que pour le PP atactique la répartition se fait de façon aléatoire).

Le polypropylène (PP) est un polymère thermoplastique ayant une température de transition vitreuse de -10°C. La plupart des polypropylènes commerciaux ont un taux de cristallinité compris entre 40 et 60% et une densité variant de 0,85 g/cm<sup>3</sup> à 0,95 g/cm<sup>3</sup> en fonction de leur cristallinité [Loan.07].

### I.1.1. Polymérisation du polypropylène

#### I.1.1.1. La polymérisation Ziegler-Natta :

La catalyse "Ziegler" s'est avérée capable de contrôler la polymérisation de tous les alcènes dans des conditions douces. Ces systèmes catalytiques Ziegler-Natta utilisés industriellement possèdent une structure complexe. Grâce à la dispersion du dérivé du métal de transition sur le support, ce type de catalyseur présente une productivité extrêmement élevée. Les bases de Lewis utilisées ont pour principale fonction de supprimer ou, pour le moins, de réduire le nombre de sites à caractère non stéréospécifique, permettant ainsi l'élaboration de polyoléfines d'indice de tacticité proche de 1.

Ces deux caractéristiques (productivité et stéréospécificité élevées) autorisent la mise en œuvre des polyoléfines sans qu'il soit nécessaire d'effectuer un quelconque fractionnement visant à éliminer soit les résidus catalytiques, soit les chaînes non stéréo régulières. [Med.00]

#### I.1.1.2. Les catalyseurs Métallocène:

La synthèse de sPP à l'aide de catalyseurs "métallocène", découverte en 1988 par Ewen et ses collaborateurs, offre la possibilité d'obtenir des échantillons aux propriétés beaucoup plus intéressantes. [Bus. 98, DeR.06]. Contrairement à la synthèse d'iPP, la synthèse de sPP utilise des ansa-zirconocènes dont le prototype, le (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(Cp) (9-Flu) ZrCl<sub>2</sub> (Cp=cyclopentadiényl, Flu=fluorényl) [Kaa.01].

Le mécanisme de polymérisation est associé généralement à une coordination entre le monomère et le métal suivi d'une étape de migration-insertion du monomère coordonné au métal au sein de la chaîne macromoléculaire en croissance. [Res.00, Brin.95].

### I.1.2. Les phases du polypropylène

Le polypropylène isotactique est un polymère semi-cristallin qui peut cristalliser sous quatre formes différentes [Tordj.01]

- Monoclinique (phase  $\alpha$ ),
- Hexagonale (phase  $\beta$ ),
- Orthorhombique (phase  $\gamma$ ),
- Une phase smectique.

La forme cristalline  $\alpha$  est stable et la plus couramment observée. La phase  $\beta$  est métastable et est habituellement générée par un agent de nucléation. La forme  $\gamma$  apparaît au cours des procédés par haute pression ou cisaillement. La forme smectique est rare et se produit au cours d'une trempe.

Les sphérolites  $\alpha$  fondent à une température de 165°C contre 154°C pour les sphérolites  $\beta$ . Cette différence permet d'identifier l'apparition des deux phases cristallines par des expériences de DSC. L'augmentation de la teneur en phase  $\beta$  provoque une diminution du module d'Young et la relaxation  $\gamma$  est due à des mouvements très locaux de la phase amorphe [Raz.05], la relaxation  $\beta$  est associée à la transition vitreuse de la phase amorphe du PP (elle permet de déterminer la température de transition vitreuse pour une fréquence donnée) [Qiu.03, Zug06] et la relaxation  $\alpha$  est attribuée à la phase cristalline. [M.Raz.05].

#### I.1.2.1. La phase ( $\alpha$ ) monoclinique:

La phase  $\alpha$  est la principale forme cristalline du polypropylène. Sa température de fusion est comprise entre 160 et 175°C. La compacité élevée de cette phase (densité de 0,94) est due à l'arrangement dense des chaînes macromoléculaires : chaque chaîne est en contact avec trois chaînes énantiomorphes et deux chaînes isomorphes (Figure 1.2).

On dénombre 12 monomères par unité structurale répartis sur les faces (b, c) et à l'intérieur de la maille monoclinique (une unité de répétition par arête). L'originalité de cette forme cristallographique réside dans sa structure lamellaire, en feuillets, avec alternance d'hélices droite et gauche [Lot.96].

Cette structure est prédominante dans un polypropylène cristallisé à partir de l'état fondu, elle est obtenue également lors de la cristallisation de iPP préalablement mis en solution [Fug.95].

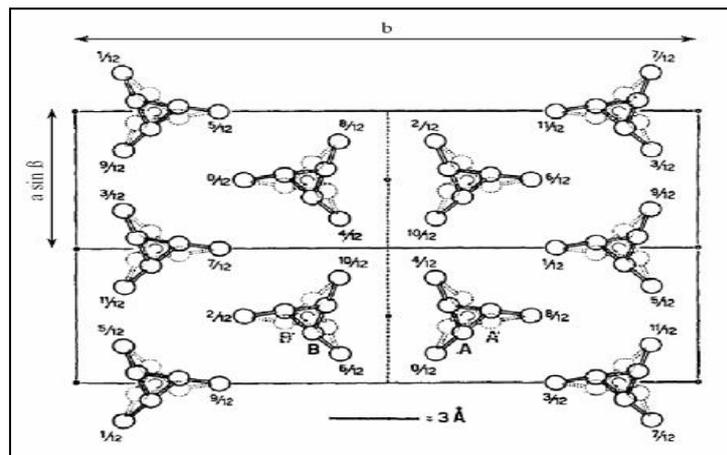


Figure I.2: Structure cristalline de phase  $\alpha$ . [Tur.64]

### I.1.2.2. La phase ( $\beta$ ) hexagonale:

Des échantillons de polypropylène à haute teneur de la phase  $\beta$  peuvent être obtenus dans des conditions de cristallisation appropriées (de cisaillement, d'importants gradients de température, ou l'utilisation d'agents de nucléation  $\beta$  comme la quinacridone, le sel de calcium anhydre de l'acide subérique, et d'autres agents). La phase  $\beta$  peut être obtenue dans des échantillons qui ont été soumis à un fort cisaillement à l'état fondu. [Puk.97, Bez.97]

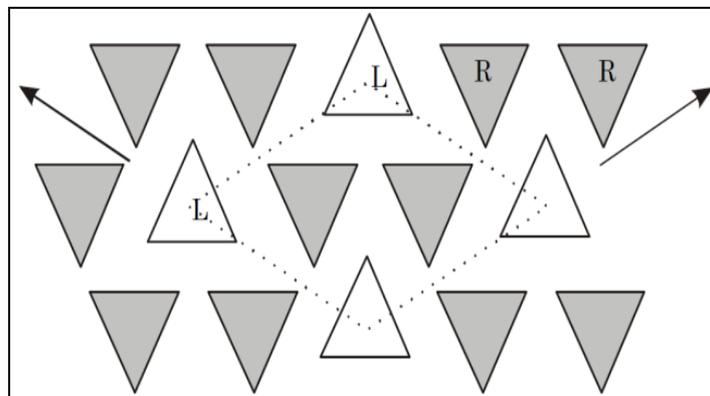


Figure I.3: Représentation schématique de la disposition des hélices iPP dans la phase  $\beta$ .

Les flèches indiquent les axes  $\mathbf{b}$ , l'axe  $\mathbf{c}$  est perpendiculaire au plan de vue. [Kar.95]

La phase  $\beta$  a une unité de cellule rhomboédrique (trigonale) avec les paramètres de maille  $a = b = 11,0 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,5 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120^\circ$ . La phase  $\beta$  est métastable par rapport à la phase  $\alpha$ .

Les valeurs publiées dans la littérature pour  $T_m$  ( la température de fusion) de la phase  $\beta$  du polypropylène isotactique sont dispersées, pour les mêmes raisons que celles mentionnées pour la phase  $\alpha$  [Kar.87].

Les valeurs de  $\Delta H_f$  (Enthalpie de fusion) varient de 4,2 kJ / mol, 4,7 kJ / mol, à 8,1 kJ / mol. Les valeurs de  $T_{m0}$  et  $\Delta H_{f0}$  se trouvent toujours être plus faibles que les valeurs correspondantes pour la phase  $\alpha$ . [Kar.87]

### I.1.2.3. La phase ( $\gamma$ ) triclinique:

Cette forme cristalline, relativement rare, possède une compacité supérieure à celle de la structure monoclinique (densité du cristal de 0,954 contre 0,936 pour la structure monoclinique) [Bran.99] mais présente une température d'équilibre et une chaleur latente de fusion plus faibles. Sa température de fusion serait comprise entre 150 et 160°C, dans le cas d'échantillons de iPP de masse molaire élevée et cristallisés sous pression. [Mez.98]

Les paramètres de cette maille rapportés dans la littérature, de type triclinique ou orthorhombique [Bru.90] selon les auteurs, sont:

Triclinique :	Orthorhombique :
$a = 6,47 - 6,60 \text{ \AA}$	$a = 8,54 \text{ \AA}$
$b = 10,65 - 10,71 \text{ \AA}$	$b = 9,93 \text{ \AA}$
$c = 6,49 - 6,80 \text{ \AA}$	$c = 42,41 \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ ; \beta = 99^\circ ; \gamma = 99,07 - 99,40^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Cette structure apparaîtrait lors de la cristallisation du iPP sous très fortes pressions (> 100 MPa) associées à de faibles vitesses de refroidissement [Lot.86].

- A titre d'exemple, **Zipper** et ses collaborateurs [Zip.96] ont observé sur des plaques injectées que la quantité de phase  $\gamma$ , présente dans les couches fortement cisailées, augmentait avec une augmentation de pression, pour des iPP de masse élevée.

- **Kalay** et **Bevis** [Kal.97] ont confirmé ce résultat en montrant que des taux de cisaillement élevés ou des vitesses d'injection importantes étaient nécessaires pour la germination de cette phase. Cette forme cristalline est caractérisée par le fait, unique dans les polymères, que les axes des chaînes ne sont pas parallèles (Figure 1.4). [Lot.96], [Kal.97]

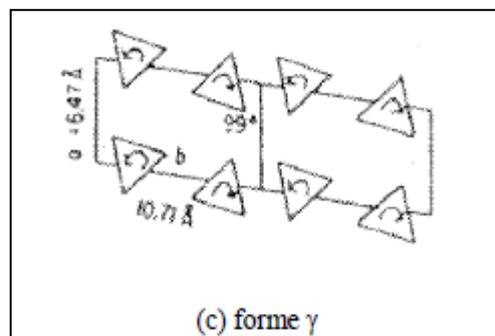


Figure I.4: Structure cristalline de phase  $\gamma$ . [Kal.97]

#### I.1.2.4. La phase smectique:

Le refroidissement rapide de polypropylène isotactique depuis l'état fondu ne produit pas un polymère totalement amorphe, mais peut conduire aussi à un ordre cristallin intermédiaire. L'interprétation de la structure formée est encore contestée dans la littérature. [Bez.97]

Certaines tentatives ont été effectuées pour élucider la structure.

- **Caldas** et Collaborateurs [Cal.94] ont mesuré, en plus de la matrice amorphe pure, les régions cristallines de l'ordre de 10 à 20 nm de diamètre, qui possédait la phase cristalline  $\alpha$ . En outre, les régions de l'ordre cristallin inférieur contenant la phase  $\alpha$  ont pu être trouvées, mais avec de plus grandes dimensions de la cellule unitaire du cristal.

#### I.1.3. Différents types de polypropylènes :

L'industrie produit trois grandes familles de polypropylène :

- Le PP homopolymère, résultat de la polymérisation de propylène uniquement ;
- Le PP copolymère statistique, en général produit avec, comme co-monomère, de l'éthylène utilisé en faible proportion (quelques %) ;
- Le PP copolymère séquencé (ou bloc), produit obligatoirement dans une cascade de réacteurs avec, en première étape, le PP homopolymère et, en seconde étape, un caoutchouc d'éthylène et de propylène

Signalons enfin des ter-polymères utilisant principalement, comme co-monomère, de l'éthylène et du butène. [Mik.85]

#### I.1.4. Propriétés de polypropylène:

##### Propriétés physiques:

- Masse volumique: le PP est le plus léger des thermoplastiques courant, avec une masse volumique de 0,905 g/cm<sup>3</sup>.
- Perméabilité: le PP est perméable aux gaz, sauf à la vapeur d'eau. La perméabilité décroît lorsque le taux de cristallinité augmente. [Pea.01, Car.00]

##### Propriétés mécaniques:

- Caractéristiques en traction: La cristallinité élevée du PP lui confère de bonnes propriétés lorsqu'il est soumis à des efforts de tractions, le comportement du PP à la traction est fortement influencé par la vitesse d'étirage.
- La rigidité: La rigidité élevée du PP permet son emploi pour des pièces destinées à supporter des hautes températures.
- Résistance au choc: Les résistances au choc du PP augmente avec sa masse moléculaire et varie dans le même sens que la température. [Rau.02, Dav.02]

**Propriétés électriques:**

Le PP est un polymère non polaire donc c'est un très bon isolant électrique. Les propriétés électriques du PP ne dépendent ni de la cristallinité ni de la masse moléculaire.

[Tro.96, Ehr.00]

**Propriétés thermiques:**

- Température de fusion: la température de fusion théorique d'un polypropylène 100% isotactique est de 176°C. La présence pratiquement inévitable de fractions atactique et syndiotactique ramène la température de fusion du PP entre (165°C et 170°C).
- Température de ramollissement: Le point de ramollissement est fonction de la cristallinité du polymère considéré, elle est entre (145°C et 155°C). [Nor.85]

**Propriétés chimiques:**

- Le PP est très résistant au fissuration sous contrainte.
- L'absorption de l'eau par le PP est très faible
- Il a une bonne inertie chimique.
- Il est très sensible aux rayons ultraviolets en présence d'oxygène. [Bos.85]

**Tableau I-1:** Propriétés du polypropylène. [Lok.10]

Mise en forme	Excellente
Densité	0,902 – 0,906
Résistance à la traction (MPa)	31 – 38
Résistance à la compression (MPa)	38 – 55
Résistance au choc, Izod (J/mm)	0,025 – 0,1
Dureté (Rockwell)	R85 – R110
Dilatation thermique (10 <sup>-4</sup> /°C)	14,7 – 25,9
Resistance à la chaleur (°C)	110 – 150
Constante diélectrique (à 60 Hz)	2,2 – 2,6
Facteur de dissipation (à 60 Hz)	0,0005
Résistance à l'arc (s)	138 – 185
Absorption de l'eau après 24h (%)	0,01
Vitesse de combustion	Lent
Effets des acides	Doit être stabilisé
Effets des alcalins	acides oxydants
Effets des solvants	Résistant
Qualités d'usinage	Résistant en dessous de 80°C
Qualités optiques	Bonnes, Transparent à opaque

**I.1.5. Avantages et inconvénients du polypropylène:****Tableau I-2:** Avantages et inconvénients du polypropylène [Spe.05]

Avantages	Inconvénients
Bonne tenue en fonction de la température	Sensible aux UV ;
Excellentes propriétés en fatigue de flexion	Collage difficile
Non fissuration sous charge	Soudage par haute fréquence
Qualité alimentaire	Fissuration et fragilisation à basse température
Bonne inertie chimique	Perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau
Recyclable.	Non biodégradable.

**I.1.6. Les applications de polypropylène:**

Ses caractéristiques font que le polypropylène trouve un large champ d'application industrielle puisqu'il représente aujourd'hui un des polymères les plus utilisés au monde.

- Les pièces industrielles
- L'automobile : bonne résistance à la température et aux produits chimiques (bacs de batteries, Pare-chocs, Carrosseries moulées)
- Les corps creux, tuyaux eau chaude, câbles.
- Les emballages alimentaires (Bac, pot, couvercle, seau, ...)
- Les articles ménagers ;
- Les jouets. [Lie.86]

**I.2. Cristallisation du polypropylène**

La stéréorégularité des chaînes de certains polymères permet une organisation locale sous forme de structures cristallines lors du refroidissement depuis l'état fondu, les structures de cristallisation, fraction de polymère cristallisé par rapport à la masse totale du polymère, la morphologie des structures cristallines sont déterminées par les effets de recuit (maintien du matériau à une température inférieure à la température de fusion). [Lam.04] Comme pour tout cristal, la cristallisation d'un polymère s'accomplit par deux mécanismes distincts, la nucléation et la croissance.

La nucléation est l'étape où les chaînes de polymère s'organisent en s'alignant pour former des germes de cristallisation ou nucléide.

### I.2.1. La Croissance:

Les germes grossissent lors de la phase de croissance par addition de nouvelles chaînes individuelles; le rayon des sphérolites augmente donc, cette croissance radiale correspond à la cristallisation primaire. La cristallisation secondaire est liée à l'épaississement des lamelles, la formation de lamelles supplémentaires et au perfectionnement du cristal. La formation de lamelles cristallines se fait par adjonction de nouvelles chaînes macromoléculaires sur les germes créés pendant l'étape précédente de nucléation.

Les lamelles s'agglomèrent et grandissent, elles s'organisent en sphérolites. Ces sphérolites continuent à croître radialement au cours de la cristallisation jusqu'à ce qu'elles empiètent sur leur voisines, ce qui forme une structure en grain; la morphologie globale du polymère est décrite par un ensemble de sphérolites dispersés dans une phase amorphe. A l'état final, il se forme un corps biphasé semi cristallin constitué de sphérolites en partie cristalline et entourés de régions amorphes.

Dans des conditions isothermes, la vitesse de développement dépend de la température. Elle dépend également de la masse molaire du polymère car elle va jouer sur leur mobilité.

[Lam.04, Nic.03]

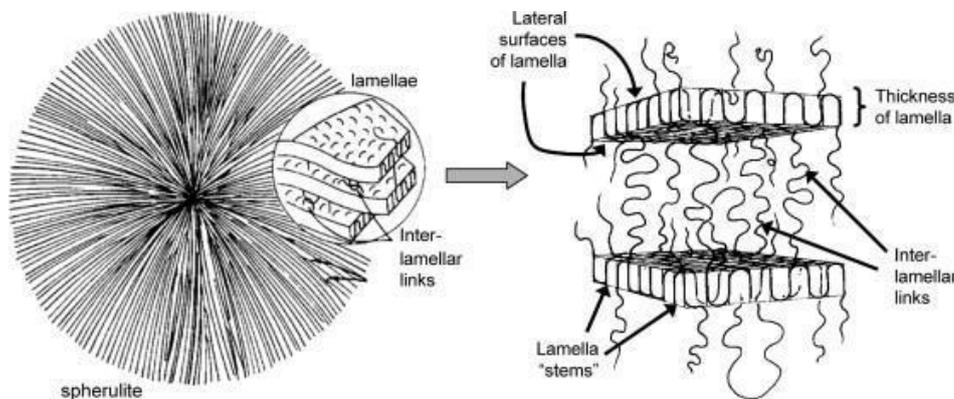


Figure I-5: Sphérolite en cours de croissance. [Lam.04]

De façon générale, plus on refroidit vite, plus on crée de germes et moins on favorise la croissance des sphérolites. Et inversement, une vitesse de refroidissement faible entraîne un accroissement de la taille des sphérolites. Il faut donc faire un compromis entre quantité de germes formés et grossissement des domaines cristallins. [Lam.04]

### I.2.2. La Nucléation:

On distingue deux types de nucléations: la nucléation homogène (primaire) et la nucléation hétérogène (secondaire).

La nucléation homogène correspond à la formation d'un germe sans intervention d'un agent extérieur. Dans le cas de nucléation hétérogène, un agent extérieur facilite l'alignement

des chaînes. La plupart des polymères cristallise de manière hétérogène. Le nombre de germes dépend de la vitesse de refroidissement dans le cas d'une cristallisation non-isotherme ou de la température de cristallisation dans des conditions isothermes. [Saa.02]

La taille des germes varie entre 2 et 10 nm. La densité en germes se situe dans la gamme:  $1 - 10^{12}$  germes par  $\text{cm}^3$ .

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

### I.2.2.1. Les agents de nucléation:

**Ph. Tordjeman** et ses collaborateurs [Tord.01], afin d'étudier l'effet de la structure cristalline  $\alpha$ ,  $\beta$  du polypropylène (PP) sur ses propriétés mécaniques, ont préparé des échantillons avec une teneur variable en  $\alpha/\beta$ -phase mais avec une cristallinité constante et une taille de sphérolite constante. Dans ce but, le traitement thermique a d'abord été défini pour être appliqué à un PP isotactique contenant un agent de nucléation  $\beta$ . Ensuite, l'effet de la teneur en  $\beta$ -phase sur les propriétés de traction et le comportement à la rupture a été étudié à température ambiante. Les propriétés mécaniques au moment de la rupture ont été évaluées au moyen d'essais de flexion en trois points et ont été analysées sur la base du « travail essentiel de la rupture » (EWF). Les résultats montrent que l'allongement à la rupture sous contrainte de traction et le travail essentiel « près » de la déformation plane augmentent considérablement avec la teneur en phase  $\beta$ . En outre, le module de Young et la contrainte d'élasticité dans les essais de traction diminuent lentement avec la teneur en  $\beta$ -phase. Enfin, ces résultats sont analysés en tenant compte des différences de structure des sphérolites  $\alpha$  et  $\beta$ .

**F.Avalos-Belmontes** et ses collaborateurs [Bel.16] ont procédé au mélange du polypropylène isotactique Ziegler-Natta (iPP) avec quatre différents agents de nucléation (nanotubes de carbone (CNT), nanofibres de carbone (CNF), benzoate de lithium (LiBe), et un dérivé de sorbitol (Millad)) afin d'étudier leur effet sur la cristallisation de l'iPP. Il a été constaté que les quatre différents agents de nucléation favorisent la forme cristalline  $\alpha$ .

À 0,01 % en poids, les nanoparticules de carbone ont produit la température de cristallisation la plus élevée ( $\sim 119$  °C), tandis qu'à 0,10 % en poids, LiBe et Millad ont produit une température nettement plus élevée ( $\sim 125$  °C). Tandis que celle de l'iPP pur était de 111 °C. Avec 0,1 % en poids d'agent de nucléation, à 120 °C, le temps de demi-vie de

cristallisation de PP, en utilisant LiBe ou Millad, était 15 fois plus rapide que pour le PP pur, alors qu'en utilisant des nanoparticules de carbone, il était 20 à 25 fois plus rapide. À 135 °C, avec un taux de nucléation de 0,01 % en poids

Le processus de cristallisation isotherme de l'iPP a été terminé après 25 minutes, ainsi qu'avec Millad. Avec LiBe, il a été terminé après seulement 15 minutes et, avec l'une des nanoparticules de carbone, il était pratiquement terminé après seulement quelques minutes.

**J.Liu** et collaborateurs [**Liu.19**] ont étudié l'effet l'activité de la nucléation  $\beta$  et l'effet de durcissement du copolymère greffé d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) sur le polypropylène isotactique (iPP) et le rôle compatibilisant du polypropylène greffé d'anhydride maléique (PP-g-MAH) sur les mélanges iPP/ABS.

Les résultats montrent que l'ABS peut induire la formation de cristaux  $\beta$  dans le iPP, et son efficacité de nucléation  $\beta$  dépend de sa concentration et de sa dispersion. La teneur relative en cristaux de  $\beta$  peut atteindre 36,19 % avec l'ajout de 2 % d'ABS. Les propriétés de traction et de choc de l'iPP ont été considérablement améliorées par l'introduction de l'ABS. L'incorporation du (PP-g-MAH) dans les mélanges iPP/ABS inhibe la formation de cristaux  $\beta$ . Les pics de cristallisation des mélanges se déplacent vers une température plus élevée, en raison de l'effet de nucléation hétérogène de PP-g-MAH sur iPP. La ténacité des mélanges iPP/ABS améliorée en raison de l'interaction interfaciale favorable résultant de la compatibilité de PP-g-MAH est nettement meilleure que l'effet de durcissement du cristal  $\beta$  induit par l'ABS.

**J.Liu** et ses collaborateurs [**Liu.18**] ont étudié l'effet des polystyrènes (PSs) avec des architectures différentes (polystyrène en forme d'étoile à trois bras (sPS), polystyrène ramifié en peigne (cPS) et polystyrène linéaire) sur leur efficacité de nucléation  $\beta$  pour le polypropylène isotactique (iPP) pendant la cristallisation et l'impact final et les propriétés de traction des mélanges iPP/PS, par des mesures rhéologiques dynamiques, SEM, DSC, microscopie optique polarisée, diffraction des rayons X à grand angle et mesures des propriétés mécaniques.

Les résultats montrent que l'architecture de PS a une influence marquée sur sa dispersion dans iPP et sur l'efficacité de nucléation  $\beta$ . Pour le mélange iPP/cPS, de nombreuses chaînes latérales courtes réduisent la probabilité d'enchevêtrement de chaînes cPS, facilitant l'interdiffusion entre les chaînes iPP et cPS.

Une interaction interfaciale favorable entraîne une bonne dispersion, une grande efficacité de nucléation  $\beta$  et un excellent effet de durcissement du cPS sur iPP. Cependant, le degré d'enchevêtrement en chaîne relativement élevé du sPS peut ne pas être en faveur de la

diffusion en chaîne entre iPP et sPS et donc relativement faible dispersion et effet de durcissement sont obtenus. L'allongement à la rupture et la force d'impact de l'iPP ont été considérablement améliorés, surtout avec l'ajout de 1 % en poids de cPS. Le mécanisme de durcissement de PS sur iPP est l'énergie dissipée causée par la cavitation et l'effet de nucléation  $\beta$  de PS.

**S.Liu** et collaborateurs [Liu.19] ont montré que les particules de polydopamine (PDAPs), (une sorte de polymère synthétique biomimétique), se sont avérées être un agent de remplissage multifonctionnel pour le polypropylène isotactique (iPP), qui est l'une des résines commerciales les plus importantes.

Les PDPA ont non seulement démontré une grande efficacité dans la nucléation des cristaux  $\beta$ , mais ont également montré un excellent effet de stabilisation thermique-oxydative vers l'iPP. La teneur relative en cristaux de forme  $\beta$  ( $\Phi_\beta$ ) dans l'iPP nucléé déterminée par calorimétrie différentielle à balayage a atteint 75,4 % en incorporant seulement 0,5 % en poids de PDPA. Le temps d'induction de l'oxydation (BIT) était de 285 % de celui de l'iPP pur et la température de décomposition initiale ( $T_i$ ) a été augmentée de 14,5 °C lorsque l'on incorporait 1,0 % en poids de PDPA. Des propriétés mécaniques améliorées d'iPP ont également été obtenues lors de l'ajout de PDAPs. Les résultats de la diffraction des rayons X (XRD) suggèrent que la capacité de nucléation des PDPA vers l'iPP peut être associée à la structure de l'ordre local des PDPA et que la capacité de stabilisation contre la dégradation doit être liée au caractère distinct des radicaux libres qui fait des PDPA un radical libre efficace.

**Z. Liu** et ses collaborateurs [Liu.17] ont étudié la microstructure et les propriétés mécaniques du polypropylène isotactique étiré à l'état fondu (iPP), chargé de fractions différentes (0, 0,1, 0,2 et 0,4% en poids) de l'agent de nucléation  $\beta$  ( $\beta$ -NA) et extrudé via une extrudeuse mono vis à la sortie de la filière. De façon inattendue, la ramification lamellaire du cristal  $\beta$ , qui est similaire à la ramification lamellaire du cristal- $\alpha$ , est observée en iPP avec l'agent de nucléation  $\beta$ . Plus intéressant, il est constaté que, par rapport à d'autres échantillons, iPP contenant 0,2% en poids  $\beta$ -NA a les meilleures propriétés mécaniques. Grâce à une analyse approfondie de diverses caractérisations structurelles, la résistance à la traction est améliorée grâce à la force visqueuse.

Les mesures de relaxation de contrainte pour iPP avec 0,2% en poids de  $\beta$ -NA sont attribuées à la ramification lamellaire du cristal.

Ils ont abouti à la conclusion suivante:

- L'étude est un exemple de préparation de polymères à hautes performances via un traitement pratique de polymère.
- De façon inattendue, la ramification lamellaire évidente de cristal- $\beta$ , qui est similaire à la ramification lamellaire de cristal- $\alpha$ , est observée dans iPP-0.2.
- De plus, les tests de traction monotones indiquent que l'amélioration de la force et de la ténacité de iPP-0.2, est attribuée aux différentes morphologies du cristal- $\beta$  induite par  $\beta$ -NA.

**L.He** et ses collaborateurs [**He.20**] ont fabriqué une série de matériaux multicouches composés de couches alternées de polypropylène isotactique (iPP) et de couches réticulées iPP (cPP) via un système de co-extrusion multicouches, une structure transcristalline régulière et symétrique (TC) avec des cristaux  $\beta$  abondants a été construite dans des couches iPP. Remarquablement, la cristallisation de cPP a exigé un degré de surfusion inférieur et le taux de cristallisation de cPP était plus rapide que celui de iPP. En conséquence, avant que les couches iPP ne cristallisent, de nombreux cristaux  $\alpha$ -forme ont émergé aux interfaces dans les couches cPP, qui pourraient agir comme des noyaux  $\alpha$ -rangée. Sous refroidissement rapide, des  $\beta$ -noyaux serrés ont été induits près des interfaces par une transition  $\alpha$ - $\beta$ , facilitant ainsi l'émergence de  $\beta$ -forme TC. En outre, en augmentant la couche les morphologies cristallines dans les couches iPP variaient d'une structure sandwich de sphérolites TC/ $\alpha$ -forme/TC à une structure symétrique de deux TC.

Une telle structure unique d'une structure TC symétrique à deux phases  $\beta$  abondantes peut non seulement atténuer la concentration de contraintes et la cavitation causées par l'existence de sphérolites, mais aussi augmenter la proportion relative de cristaux  $\beta$ -forme dans les couches iPP, conduisant à l'amélioration remarquable de la force et de la ténacité. Par conséquent, ce travail a fourni une méthode sans additif pour fabriquer des produits iPP de haute performance en construisant une structure  $\beta$ -TC continue.

**Z.Zhao** et ses collaborateurs [**Zha.20**] ont étudié l'influence des différentes contraintes de cisaillement (induites par le changement des vitesses de moulage par injection) sur l'orientation de la chaîne moléculaire et la ramification lamellaire des mélanges

iPP nucléé  $\beta$  /poly(éthylène téréphtalate) (PET), à l'aide de la diffraction des rayons X à grand angle bidimensionnelle et de la diffusion des rayons X à petit angle bidimensionnelle. Les résultats ont indiqué que la contrainte de cisaillement dominante peut favoriser la formation de la structure du cristal  $\alpha$  parent-fille et de la structure tordue du "shish-kebab"

dans les microparticules subséquentes. La diffraction du (300) plan des cristaux  $\beta$  a également été observée à des vitesses d'injection variables.

L'augmentation des vitesses d'injection peut augmenter considérablement la teneur en cristaux  $\beta$  de 24 à 41 % pour les microparticules  $\beta$  nucléés iPP. De plus, la teneur en cristaux  $\beta$  a été encore améliorée dans les microparticules  $\beta$  nucléés iPP/PET avec formation in situ de micro fibrilles PET dans des conditions de cisaillement intensif. L'ajout d'agents de nucléation PET et  $\beta$  couplés à des conditions de cisaillement élevées exerce un effet synergique sur le développement des cristaux  $\beta$ . Cependant, le degré d'orientation du réseau de cristaux a diminué avec l'augmentation des vitesses d'injection pour les microparticules  $\beta$  nucléés iPP et iPP/PET.

**J.Fu** et ses collaborateurs [Fu.19] ont étudié les formes  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  de copolymère aléatoire de polypropylène avec deux types d'agent de nucléation  $\beta$ : (TMB-5 et WBG-2), par DRX et DSC. Il a été constaté que l'ajout d'un agent de nucléation  $\beta$  à 0,5 % en poids ( $\beta$ -NA) n'induit guère de modification de la teneur en  $\beta$ -NA appréciable, jusqu'à ce que la teneur en  $\beta$ -NA atteigne 1 % en poids.

Il semble qu'une faible quantité de  $\beta$ -NA ne suffise pas à contrebalancer la capacité de nucléation et la forte teneur en défauts (stéréo- et régioerrors) de Co-PP, et seules les modifications  $\alpha$ - et  $\gamma$ -sont obtenues dans les échantillons. De plus, la quantité relative de  $\gamma$ -cristal dépend de la température de cristallisation. Bien que le TMB-5 ait un meilleur effet de nucléation hétérogène que le WBG-2, la capacité de former un  $\beta$ -polymorphe stable du WBG-2 est plus forte que cela a capacité de former un  $\beta$ -polymorphe stable de WBG-2 est plus forte que celle de TMB-5.

Étant donné qu'une grande quantité de sites de nucléation  $\beta$  surmontent les défauts de la chaîne moléculaire Co-PP et freinent la formation de  $\gamma$ -cristal, la croissance compétitive des  $\alpha$ - et  $\beta$ -polymorphes conduit finalement à la coexistence de  $\alpha$ - et  $\beta$ -modification.

### **I.2.3. Structure semi-cristalline du polypropylène:**

La quasi-totalité du volume du polypropylène est constitué d'une partie cristalline. Lors de sa mise en œuvre, il passe par un état fluide caractérisé par une température de fusion  $T_m$ . Pendant son refroidissement, les chaînes moléculaires adoptent une conformation régulière en zigzag plan ou hélice, et s'empilent de façon ordonnée et compacte: le polypropylène se cristallise. Les chaînes ainsi disposées forment des lamelles cristallines, l'épaisseur d'une lamelle et de quelques dizaines de motifs monomères, de l'ordre d'une macromolécule (1000 à 100000 Å). Par conséquent, une même chaîne macromoléculaire peut être incluse dans plusieurs domaines cristallins et amorphes. Cette chaîne macromoléculaire peut également

être ainsi repliée sur elle-même dans une même cristalline. Du point de vue local, un polymère semi-cristallin peut être décrit comme une alternance de lamelles cristallines et de zones amorphes. Les lamelles cristallines sont connectées à travers la phase amorphe par des fragments de molécules. [Com.05]

A une échelle supérieure, de l'ordre de quelques microns à quelques millimètres, l'arrangement particulier des lamelles cristallines orientées radialement par rapport au centre de germination forme des sphérolites.

Les sphérolites sont obtenus lors de la cristallisation du polypropylène lorsque les conditions favorables sont réunies. Les conditions sont:

- Une symétrie des chaînes par rapport à leur axe, donc une structure moléculaire simple (cas du polyéthylène linéaire).
- Une régularité de la structure des chaînes, donc une grande régularité stérique (cas du polypropylène isotactique).
- Une absence de ramification importante ou de réticulation.
- Une présence de liaisons secondaires (liaisons de Van der Waals ou ponts hydrogène) entre les chaînes.

La cristallisation du polypropylène est gouvernée, d'une part par le taux de refroidissement et de l'autre part, par l'équilibre thermodynamique existant dans le système. [Car.00]

#### **I.2.4. Traitement thermique des polymères semi-cristallins:**

##### **I.2.4.1. Influence des traitements thermiques:**

Les traitements thermiques induisent des variations importantes dans les propriétés mécaniques, les résultats obtenus par les différentes études ont conclu que les contraintes à la limite élastique est le facteur le plus affecté par le traitement. [Sie.82]

Ces traitements sont classés en deux catégories principales:

- La trempe.
- Le recuit

##### **La trempe (Quenching) et son effet:**

La trempe est le refroidissement le plus instantané possible que l'on puisse faire subir à un matériau dans un intervalle de température assez large.

La trempe d'un matériau initialement stable à température  $T_1$ , provoque le figeage de sa structure dans un état métastable, à une température  $T_2$ , largement plus basse donc un gradient thermique s'installe au sein du matériau du fait de mauvaise conductibilité de celui-ci. Ce qui engendre le développement de certaines contraintes résiduelles. [Aka.96]

La trempe à des vitesses de refroidissement lentes, augmente le taux de cristallinité, ce qui influence les propriétés mécaniques, physiques et thermiques des matériaux. [Saf.80]

### **Le recuit (Annealing) et son effet:**

Le recuit est un traitement thermique employé pour relaxer les contraintes résiduelles engendrées durant le refroidissement. Il s'effectue par chauffage d'un matériau suivi par un refroidissement graduel jusqu'à la température ambiante, ce qui permet au matériau de se relaxer et d'atteindre un état proche de l'équilibre.

Les effets du recuit sont équivalents à ceux d'un vieillissement physique accéléré. D'après Akay et collaborateurs [Aka.96], le recuit à une température inférieure à  $T_g$  élimine la majorité des contraintes résiduelles formées pendant le moulage. Alors si la température du recuit est supérieure à  $T_g$  les contraintes résiduelles et l'orientation moléculaire seront éliminées.

Saffel et Windle [Saf.80]. On a montré que le recuit n'a pas d'effet sur les contraintes d'écoulement, mais les contraintes thermiques peuvent se relaxer considérablement.

Le recuit augmente le taux de cristallinité, le module d'élasticité, la dureté, la masse volumique et la résistance à l'abrasion mais il diminue la résistance au choc et l'allongement à la rupture.

R. Benavente et ses collaborateurs [Ben.12] ont étudié la compétition entre les polymorphismes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  dans plusieurs copolymères et ter-polymères aléatoires de propylène, en effectuant une diffraction des rayons X et des analyses par calorimétrie différentielle à balayage. La formation de cristaux  $\beta$ , obtenue par l'ajout d'un agent de nucléation  $\beta$ , était fortement dépendante du type de co-monomère et des conditions de cristallisation. De plus, les propriétés mécaniques à savoir la traction, la micro-dureté l'analyse dynamique mécanique thermique DMTA ont été évaluées. Ils ont abouti à la conclusion suivante:

- La teneur en  $\beta$  dans les copolymères et ter-polymère est remarquablement inférieure

à celle obtenue pour l'homopolymère, pour les deux traitements thermiques analysés. Dans le cas d'échantillons refroidis lentement (S), ceci est expliqué par la compétition entre les formes cristallines  $\beta$  et  $\gamma$ . Cependant, puisque la diminution de la teneur en  $\beta$  est également observée dans les échantillons rapidement refroidis (Q) et qui ne montrent pas la modification  $\gamma$ , il est conclu que la présence de co-monomère dans la structure de l'iPP est un facteur clé pour empêcher la cristallisation  $\beta$ .

- L'un des principaux facteurs influençant les propriétés mécaniques est la cristallinité globale dans l'échantillon, qui dépend plutôt du taux en co-monomère et de la vitesse de

refroidissement. Néanmoins, la teneur en beta était aussi un paramètre important pour modifier le comportement mécanique, à savoir une diminution de la rigidité et une augmentation de la ténacité de l'échantillon.

**Références bibliographiques**

[Boul.07] C.Boulechfar, Université Mentouri, Constantine, Faculté des sciences exactes, Département de chimie Magister, 2007.

[Dal.07] M. Dalour, Hossen Beg; The Improvement of Interfacial Bonding, Weathering and Recycling of Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites; Thèse de doctorat, Université de Waikato, Hamilton, New Zealand, 2007.

[Ran.08] A.Rana; Development and characterization of compression molded flax fiber-reinforced biocomposites; Thèse de doctorat, Department of Agricultural and Bioresource Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, Saskatchewan, 2008.

[Loa.06] D.T.T Loan; Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices; Thèse de doctorat, l'université de Dresden, 2006

[Med.00] N.Medard, Elaboration Par La Technique Des Plasmas Froids De Nouveaux Catalyseurs Métallocène Supportés Par Un Film Polymère Catalyse . Université du Maine, 2000.

[Bus.98] V.Busico, L. Caporaso, R.Cipullo, L .Anderiani; G. Lidor, M.S.Eisen; Journal of polymer science; part A, polymer chemistry, 36(17): p.3063-3072, 1998.

[De Ros.06] C.De Rosa, F.Auriemma, Ahighly Crystalline Thermoplastic elastomer Progress in polymer Science (oxford), 31(2):p.145-237, 2006.

[Kaa.01] W.Kaaminsky, A.L.Aban; Metallocene catalysis. applied catalysis A General, V.222(1-2): P.47-61, 2001.

[Res.00] L.Resconi, L.Cavallo , A.Fait , F.Piemontesi; Chemical review S , V.100 (4): P 1253-1345 , 2000.

[Brin.95] H.H. Brintzingal, D.Fischer, R.Mulhopt, B. Rieger, R.M.Waymonth; Angewandte Chemie International; V .34(11): P 11436-1170, 1995

[Tor.01] Ph. Tordjeman, C. Robert, G. Marin, P. Gerard, European Physics Journal. E 4, P 459-465, 2001.

[Qiu.06] W.Qiu, T.Endo, T.Hirotsu; European Polymer Journal 42, P 1059-1068, 2006.

[Nar.07] T.Naraprteep; Effect of compatibilizer and silane coupling agents on physical properties of natural fiber-polypropylene composites; Thèse de doctorat, Polymer Engineering Suranaree University of Technology, 2007.

[Mar.99] J. E. Mark; Polymer data handbook, Oxford university press, 1999.

[Raz.05] M.Razavi-Nouri, Iranian Polymer Journal 14, 485-493, 2005.

- [**Qiu.03**] W.Qiu, F.Zhang, T. Endo, T. Hirotsu, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, 337-345, 2003.
- [**Zug.06**] P.Zugenmaier, *Pure Applied Chemistry*, Vol. 78, No. 10, 1843-1855, 2006.
- [**Lot.96**] B.Lotz, J.C. Wittmann, A.J. Lovinger, *Polymer*, vol. 37, 22 p. 4979-4992 ,1996.
- [**Jon.64**] A.Turner Jones, J.M. Aizlewood, D.R. Beckett, *Crystalline forms of isotactic polypropylene; Die Makromolekulare Chemie*, vol. 75, p. 134-158, 1964.
- [**Fug.95**] M. Fugier, *Relation microstructure et propriétés mécaniques à différentes vitesses de déformation de films de polypropylène ; Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I* , 1995.
- [**Puk.97**] B.Pukanszky, I.Mudra, P.J.Staniek, *Vinyl & Additive Technology*, Vol.3, P 53-57, 1997.
- [**Bez.99**] Á.Bezerédi, G.Vörös, B.J. Pukánszky, *Damping In Instrumented Mechanical Impact Testing; Journal of Materials Science*, Vol.32, P 6601-6608, 1999.
- [**Kar.95**] J. Karger-Kocsis, *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Chapman and Hall, London, Vol. 3, p142-201, 1995.
- [**Kar.95**] J.Karger-Kocsis, *Polymer Engineering & Science*, Vol.27, P 241-253, 1987.
- [**Bran.99**] J.Brandrup, E.H.Immergut, E.A.Grulke, *Polymer Handbook*; New York: John Wiley and sons, Inc. 27-33, 1999.
- [**Mez.99**] K.Mezghani, P.J.Phillips, *Polymer*, vol.39, 16 p. 3735-3744 ,1998.
- [**Bru.90**] S.Brückner, S.V.Meille, P.Sozzani, G.Torri, *Makromol. Chem.-Rapid Communication*, vol. 11, p.55-60 , 1990.
- [**Lot.86**] B. Lotz, S.Graff, J.C.Wittmann, *Journal of Polymer Science: Phys.* vol. 24, p.2017-2032, 1986.
- [**Zip.96**] P.Zipper, A.Janosi, W.Geymayer, E.Ingolic, E. Fleischmann, *Polymer Engineering and Science*, vol. 36, p.467-482 , 1996.
- [**Kal.97**] G. Kalay, M.J. Bevis, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* vol. 35, p. 265-291, 1997.
- [**Cal.94**] V.Caldas, G.R.Brown, R.S.Nohr, J.G.MacDonald, *Polymer*, 35, pp.899-907, 1994.
- [**Mik.85**] R.Mikielski (Solvay et Cie). *Polypropylène : synthèse des connaissances actuelles, Informations Chimie*, N° 266, nov. 1985.
- [**Pea.01**] A. J.Peacock, *Handbook of polyethylene: structures, properties and applications*, Marcel. Dekker, New York, 2001.
- [**Car.00**] M.Carrega, *Matériaux industriels, matériaux polymères*, Dunod , Paris, 2000.
- [**Rea.02**] J.Reault, *Les Polymères Solides, Cépadués*, Paris, 2002.

- [Dav.02] L.David, S.Etienne, Introduction à la physique des polymères, Dunod Paris,2002.
- [Tro.96] J.P.Trotignon, J.Verdu, A.Dobraczynski, M. Piperaud, Précis De Matières Plastiques : Structure, Propriétés, Mise En Œuvre, Et Normalisation, Nathan, Paris ,1996.
- [Ehr.00] G.W.Ehrentein, F.Montagne, matériaux polymères. structure, propriétés et applications , Hermes, Paris, 2000.
- [Nor.85] D.R.Norton, A.Keller, Polymer, Vol.26, pp. 704-716, 1985.
- [Bos.85] J. Bost, Matières Plastiques, 1, Chimie Applications, 2<sup>ème</sup> Edition, Technique et documentation, Lavoisier, paris, 1985.
- [Lok.10] E. Lokensgard, Theory Industrial Plastics: And Applications, Delmar, New York, 2010.
- [Spe.05] J. G.Speight, N. A.Lange, Lange's Handbook Of Chemistry, McGraw-Hill, London, 2005.
- [Lie.86] R.B.Lieberman, P.C.Barbe, Propylene Polymers In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley & Sons, New York, 1986.
- [Lam.04] F. Laméthe, étude de l'adhésion de composites thermoplastiques semi-cristallins; Application à la mise en œuvre par soudure. Thèse de doctorat , Université Paris VI-Pierre et Marie Curie, p.213, 2004.
- [Nic.03] Nicolas, Influence d'un cisaillement sur les premiers stades de la cristallisation du polypropylène. Thèse de doctorat, Ecole des mines de paris collège doctoral, p. 141,2003.
- [Bel.16] F. A.Belmontes, L. F. Ramos-deValle, A.B. Espinoza-Martínez, J. G. Martínez-Colunga, International Journal of Polymer Science, vol. 2016, 9 pages, 2016.
- [Liu.19] J. Liu, X.Zhu, Polymer Engineering and science, Vol.59, p.E317-E326, 2019.
- [Liu.18] J.Liu, C.Li, F.Hu, Polymer International, Vol.67, p.506-514, 2018.
- [S.Liu.19] S.Liu, J.Yang, Q.Liu, Y.Huang, M.Kong, Q.Yang, Chemical Engineering Journal, Vol.363, pp.1-12, 2019.
- [He.20] L.He, S.Luo, J.Shen, S.Guo, Ind. Eng. Chem. Res. 59,50 p. 21791-21801, 2020.
- [Zha.20] Z.Zaho, S.Zhou, A.N.Hrymak, M.R.Kamal, Microstructure and Orientation Evolution of Microinjection Molded  $\beta$ -Nucleated Isotactic Polypropylene/Poly(ethylene terephthalate) Blends.
- [Com.05] P.Combette, I. Ernoult, Physique des polymères I. structure, fabrication et emploi; Hermann, Paris, 2005.
- [Car.00] M.Carrega, Matériaux industriels, matériaux polymères, Dunod , Paris, 2000.
- [Sie.82] A.Siegmann, A.Buchman, S.Kenig, Polymer Engineering and Science, Vol.22, p.40, 1982.

[Aka.96] M.Akay, S.Ozden, Rubber and composites processing and application, Vol. 25, p138, 1996.

[Saf.80] R.Saffel, A.H.Windel, Journal of Applied. Polymer Science, Vol 25, p.1117, 1980.

[Ben.12] R. Benavente, S. Caveda, E. Pérez, Polymer Engineering and Science, Vol.52, pp.2285-2295,2012

*Chapitre II*

*Composites Et Optimisation De*

*L'interface Farine De*

*Bois/Matrice*

**II.1. Introduction**

Les composites sont des matériaux qui ont permis le développement et le changement rapide des produits, des pratiques technologiques et industrielles. Ces composites peuvent être soit peu coûteux, soit très performants, parfois les deux à la fois. Par exemple, l'utilisation du bois dans la conception des matériaux composites permet d'associer un matériau résistant, léger, non abrasif, structuré et à faible coût, avec de nombreux matériaux tels que les métaux, les plastiques, les fibres synthétiques et les bétons. Parmi eux, les composites bois/plastiques (WPC: Wood Plastic Composite) sont composés de polymères thermoplastiques, souvent recyclés, et de fibres de bois en plus ou moins grande proportion. Ce type de matériau tire profit de la densité relativement faible du bois, de son faible coût, de ses propriétés mécaniques ainsi que de sa capacité à être recyclé. La fraction thermoplastique réduit la fragilité tout en procurant une meilleure résistance à la moisissure et aux attaques biologiques. Les polymères thermoplastiques présentent un certain nombre de qualités (souplesse, faible densité, bas coût) et sont largement disponibles dans l'industrie. Les caractéristiques du bois dans le composite vont imposer un choix adéquat du composant plastique du WPC. [Ben.11]

**II.2. Définition et intérêt des composites:**

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux ou plus de natures différentes. Se complétant et permettant d'aboutir à un matériau hétérogène dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément. Ces matériaux sont formés d'une matrice et d'un renfort. La matrice peut être constituée d'une matière métallique, céramique ou polymère (thermoplastique ou thermodurcissable). Le renfort assure la tenue mécanique de la matrice et peut se présenter sous forme de particules ou de fibres. [Her.07]

Le principal intérêt de l'utilisation des matériaux composites provient de ses excellentes caractéristiques. Ils disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels. [Dje.04]

**II.3. Différents avantages des composites:**

Les composites présentent plusieurs avantages, on peut citer, entre autres leur:

- Légèreté
- Grande résistance à la fatigue
- Liberté de formes
- Maintenance réduite
- Faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur, de la corrosion

- Insensibles aux produits chimiques sauf les décapants de peinture qui attaquent les résines.
- Une bonne isolation électrique.
- Leur faible taux d'utilisation vient de leur coût.

Il est possible de définir des classes de matériaux composites en se référant à leurs domaines d'application et par rapport à leurs performances mécaniques ou thermiques. Sont ainsi introduites les notions de matériaux composites de grande diffusion (GD) et de matériaux composites hautes performances (HP). [Neg.93]

- **Grande diffusion:**

Les matériaux composites à grande diffusion offrent des avantages essentiels, qui sont : l'optimisation des coûts par diminution des prix de revient, sa composition de polyester avec des fibres de verre longues ou courtes (sous forme de mat ou tissu) et la simplicité du principe d'élaboration des matériaux (moulage par contact, SMC et injection). [Dje.04]

- **Hautes performances:**

Les matériaux composites à hautes performances sont utilisés dans le domaine de l'aéronautique, où le besoin d'une grande performance déduite des hautes valeurs ajoutées. Les renforts sont plutôt des fibres longues. Le taux de renfort est supérieur à 50%.

Ces composites sont élaborés par les procédures suivantes:

- Drapage autoclave, enroulement filamentaire, RTM.
- Beaucoup de procédés encore manuels. [Dje.04]
- **Niemczyk** et ses collaborateurs [Nie.19] ont synthétisé et caractérisé des résines silsesquioxane de siloxane non fonctionnalisées et n-alkyl fonctionnalisées (S4SQ) pour confirmer leur structure et leurs propriétés. Des composites de polypropylène (PP) avec des résines S4SQ comme charges ont été préparés par le mélange à l'état fondu. L'influence des types et des quantités de charges sur les propriétés structurales, morphologiques et thermiques ainsi que sur les caractéristiques mécaniques et la praticabilité a été déterminée. La bonne compatibilité des composites avec les résines fonctionnalisées a entraîné une dispersion plus homogène des particules de remplissage par rapport aux composites qui contenaient une résine non fonctionnalisée. De plus, l'introduction de résines S4SQ dans le PP a fortement affecté la structure cristalline de la matrice polymère et les propriétés de volume libre des composites. Les résines de silsesquioxane de siloxane ont modifié la contribution des phases cristallines  $\alpha$  et  $\beta$  et ont augmenté la taille des cristaux de PP. Les composites PP/S4SQ ont également été caractérisés par l'amélioration de la température de cristallisation et du degré de cristallinité, tandis que la température de fusion et la transformation n'ont été que légèrement modifiées. On a constaté que les propriétés mécaniques des matériaux PP/S4SQ dépendaient

principalement du degré de dispersion des charges et de la structure cristalline des matériaux composites.

- **Xiong** et ses collaborateurs [**Xio.20**] dans ce travail, ont utilisé les non-métaux recyclés à partir de circuits imprimés (PCB) comme matériau de renfort pour les composites de polypropylène (PP). Les effets de la taille des particules, de la modification de surface, du compatibilisant et de la teneur en NPCB sont évalués par une étude détaillée du comportement mécanique, morphologique, cristallisation et fusion.

Les résultats des essais mécaniques ont montré que les PCB pouvaient augmenter considérablement la résistance à la traction et à la flexion des composites, ce qui est confirmé par la forte adhérence interfaciale observée au microscopie électronique à balayage (MEB). Pendant ce temps, les résultats de la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) indiquent l'effet de nucléation hétérogène des PCB. La température de cristallisation ( $T_c$ ), le taux de nucléation et de cristallisation et la cristallinité des composites ont tous augmenté en présence de PCB. Le degré parfait de cristal, la température de fusion ( $T_m$ ), et l'épaisseur et la taille des plaquettes PP ont tous diminué. Ces résultats permettent une réutilisation de grande valeur des BPC dans les composites PP de haute performance.

## **II.4. Constituants des matériaux composites :**

### **II.4.1. Matrice :**

De tous temps, les polymères naturels avaient été utilisés par l'Homme sous la forme de matériaux ou de fibres textiles. La rareté de certains d'entre eux a poussé les chercheurs à transformer chimiquement les polymères naturels en polymères artificiels. Une étape importante avait été franchie avec la production industrielle des premiers polymères synthétiques (Bakélite, caoutchoucs synthétiques). La rapidité de leur mise en œuvre et la possibilité de réutiliser les déchets de production ont favorisé leur emploi.

Grâce à leurs caractéristiques mécaniques et leurs légèretés, l'exploitation des composites renforcés à matrice polymère évolue progressivement.

On distingue plusieurs grandes familles de polymères :

- Les polymères naturels constitués des protéines sont les éléments de base des fibres naturelles (gélatine, laine, soie, bois etc...) et de macromolécules (cellulose, la lignine).
- Les élastomères (le polyisoprène (caoutchouc naturel), le polybutadiène (caoutchouc artificiel), le polychloroprène (néoprène)).

Les deux dernières familles sont les polymères synthétiques (les thermodurcissables et les thermoplastiques). Ils appartiennent aux deux grandes classes utilisées pour élaborer des composites bois/plastique (wood plastic composite (WPC)). [**Mich. 03**]

#### II.4.2. Les thermodurcissables:

Ils sont obtenus par polycondensation, c'est-à-dire à la suite d'une réaction chimique qui entraîne la formation d'un sous-produit (par exemple de l'eau); le polymère thermodurcissable est constitué d'un réseau tridimensionnel de macromolécules reliées par des liaisons covalentes ; on parle de polymère réticulé. La polymérisation peut être engendrée par une montée en température, l'action de radiations, ou de produits chimiques (catalyseurs, durcisseurs, ...). Les thermodurcissables ne peuvent être mis ne œuvre qu'une seule fois. Ils deviennent infusibles et insolubles après polymérisation. Une fois durcis, leur forme ne peut plus être modifiée. La plupart des résines utilisées dans l'industrie des composite sont thermodurcissables. Les résines thermodurcissables représentent la grande majorité des résines adhésives. [Mich.03]

Ces résines sont largement utilisées dans les composites à base de bois [Piz.83] et pour le collage du bois. [Park .03]

- **Kamoun** et **Pizzi**, [Kam,Piz. 00] ont étudié l'effet de la masse moléculaire moyenne des résines thermodurcissables sur les performances des composites WPC.

Parmi les principales résines thermodurcissables, on rencontre:

- Les polyesters insaturés;
- Les uréthanes;
- Les époxydes;
- Les phénoliques;
- Les polyimides;

#### II.4.3. Les thermoplastiques:

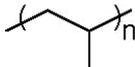
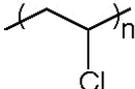
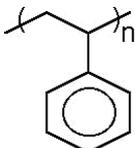
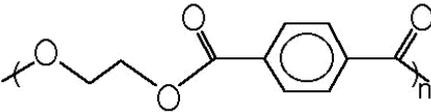
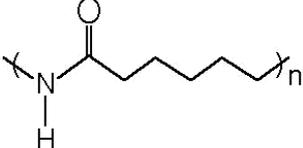
Contrairement aux thermodurcissables, les thermoplastiques peuvent être mis en œuvre plusieurs fois puisque lorsqu'on les chauffe, ils deviennent malléables et pâteux. En se refroidissant, ils se solidifient et peuvent à nouveau être fondus, ce qui entraîne peu de modification chimique mais plutôt une modification de l'agencement intermoléculaire (le volume libre). Cette aptitude confère aux déchets thermoplastiques des propriétés de recyclage très intéressantes.

Les thermoplastiques peuvent se cristalliser partiellement, on parle alors de polymère semi-cristallin. Ces polymères représentent 80% du marché mondial des plastiques. Pour la fabrication des composites bois/plastique (wood plastic composite WPC), les polymères synthétiques seront choisis en fonction des applications retenues et devront répondre à des besoins spécifiques en termes de caractéristiques physiques, mécaniques ou même électriques. Par ailleurs, étant donné que bois-le possède des constituants (lignine, cellulose,

hémicellulose) qui commencent à se dégrader à une température au delà de 180 °C, il convient d'utiliser des matières plastiques dont le point de fusion se situe au dessous de 180°C.

Les polymères thermoplastiques les plus répandus, les moins chers, qui répondent à cette exigence et largement utilisés pour élaborer les WPC industrialisés dans plusieurs domaines tels que les bâtiments et l'automobile, sont: le polyéthylène basse densité (LDPE), le polyéthylène haute densité (HDPE), le polypropylène(PP), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS). A noter toutefois une entrée discrète des bioplastiques à base d'amidon, tels que le PLA, ou à base de lignine. Le tableau 1 présente les structures moléculaires des principaux polymères industriels [Pan.06]

**Tableau II-1.** Structure moléculaire de quelques polymères industriels

Sigle	Structure moléculaire	Désignation courante
PE		polyéthylène
PP		polypropène
PVC		poly(chlorure de vinyle)
PS		polystyrène
PET		poly(téréphtalate d'éthylène)
PA-6		polycaprolactame

Le **polyéthylène** est le polymère synthétique le plus communément utilisé à la fois sous forme vierge ou recyclé. Ce matériau peut être facilement stabilisé contre la dégradation thermique au cours du processus de fabrication. Tous les grades de polyéthylène sont utilisables lors de la production de composites bois-polymères, tels que LDPE, MDPE, HDPE.

Le **polypropylène** est également utilisé. Il nécessite cependant des taux plus élevés d'additifs pour éviter sa dégradation. A basse température, la résistance à l'impact est

inférieure à celle du polyéthylène mais la rigidité et le point de fusion sont plus élevés que ceux du HDPE.

Le **polychlorure de vinyle** est la première matière plastique qui a été utilisée dans les matériaux composites bois-polymères. Le PVC possède un point de fusion relativement faible, autour de 150 °C. Les avantages sur les polyoléfines (PE, PS) sont une rigidité plus élevée et une meilleure résistance au feu. D'autres matières polymériques sont l'objet d'une attention particulière, notamment: le polystyrène à haute résistance à l'impact (HIPS) et le copolymère acrylonitrile butadiène styrène (ABS). La gamme de la température de fusion des polyoléfines (Tableau II-2) varie de 127-135°C pour le HDPE et de 165-171 °C pour le PP [Oss.99] ce qui convient aux fibres de bois qui contiennent de la cellulose, des lignines et de l'hémicellulose. C'est pour cette raison qu'actuellement les matières thermoplastiques les plus utilisées pour la fabrication du WPC sont le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE), tant sur le marché US que sur le marché européen.

**Tableau II-2:** Propriétés de quelques matières thermoplastiques [Oss.99]

Propriétés	PEHD	PP	PVC	HIPS	ABS
Masse volumique	0,94 - 0,97	0,90 - 0,90	1,03 - 1,58	1,03 - 1,06	1,03 - 1,58
Température de fusion °C	127-135	165 - 171	160-220		
Résistance à la traction, MPa	21-38	31-41	41-52	22-34	41-52
Module de traction, GPa	0,41-1,24	1,10- 1,55	2,41-4,14	1,79 -3,24	2,07 - 2,76
Allongement à la rupture, %	20-130	100-600	2-80	13-50	5-25
Resistance à l'impact (Izod),J/m	27-1068	21-53	21-1068	27-587	160-320
Température de distorsion à chaud, °C	60-88	225-250	57-82	75-95	102-107

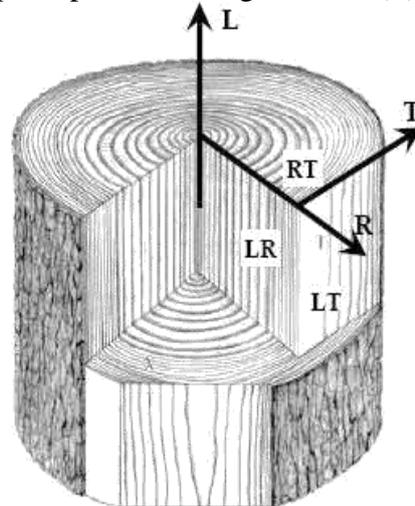
## II.5. Le composant bois du WPC/ Fibre végétale:

### II.5.1. Introduction:

Le bois est un matériau anisotrope qui ne possède pas de propriétés mécaniques équivalentes dans les trois directions. [Bow,Hay. 82 ] Le bois est apprécié pour ses propriétés mécaniques en tant que matériau, son pouvoir calorifique, sa ressource en produits chimiques pour l'industrie et sa résistance est très forte dans le sens longitudinal et peut se fendre aisément dans le sens radial. [Pra.05]. Ces propriétés permettent de choisir le type de découpe, selon l'utilisation souhaitée. Le bois est un matériau de premier ordre, dans le bâtiment et l'industrie papetière.

### II.5.2. Quelques généralités sur le matériau bois:

Le bois est un matériau hygroscopique, anisotrope et hétérogène. Il tend constamment vers un équilibre hygrothermique avec l'air qui l'entoure: à cet équilibre correspondent une teneur en humidité ainsi que des propriétés définies du bois. Au regard de son anisotropie, le bois ne présente pas les mêmes caractéristiques physique et mécaniques dans toutes les directions. On lui reconnaît trois directions principales : la longitudinale (L), la tangentielle (T) et la radiale (R).

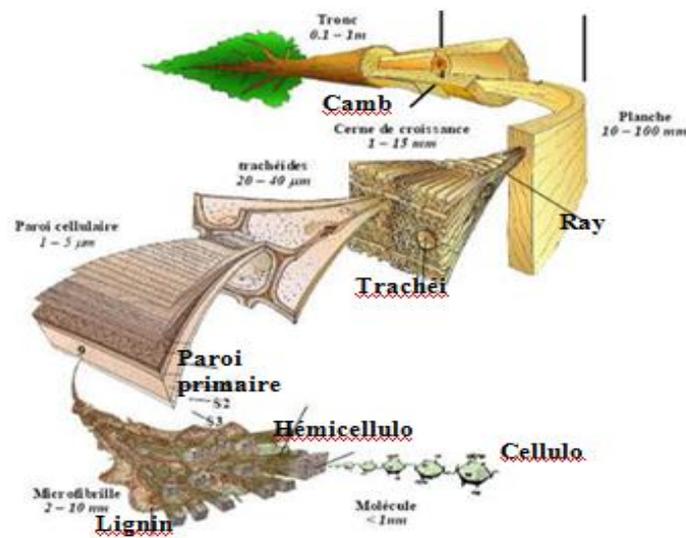


**Figure II-1:** Directions principales dans une pièce de bois. . [Clo.05]

L'hétérogénéité du bois a pour origine sa composition en différents éléments résultants du métabolisme de l'arbre. En outre, le bois présente des variabilités étendues sur plusieurs aspects tels que les caractéristiques morphologiques et chimiques. Cette variabilité rend l'utilisation du bois plus complexe. [Clo.05]

### II.5.3. Anatomie du bois/ fibre végétale:

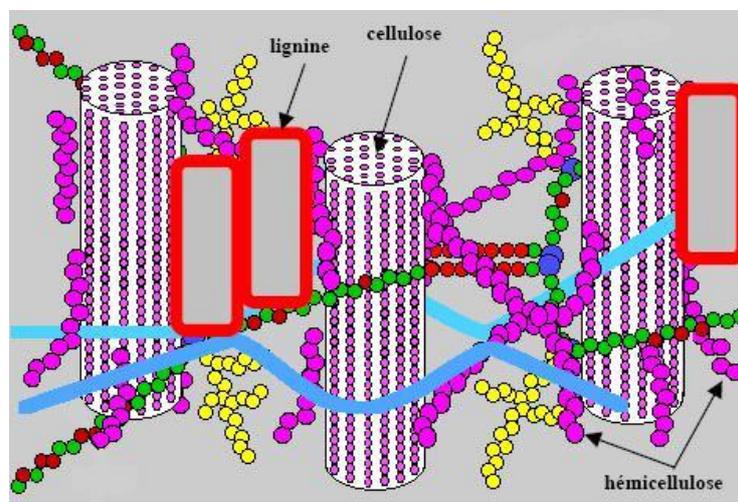
Le bois est un ensemble de tissus cellulaires, hétérogènes et organisés qui constituent la masse principale du tronc des arbres. Ces tissus naissent suite au fonctionnement de l'assise génératrice libéro-ligneuse, appelée également cambium, située sous l'écorce. Les essences de bois sont généralement classées en deux grands groupes, désignés sous le nom de résineux et de feuillus. Les feuillus sont des végétaux plus évolués que les résineux. Ils sont caractérisés par un bois plus complexe, des cellules plus spécialisées, des plans ligneux plus variés et leur identification est généralement plus facile. Les rôles de conduction de la sève et de soutien mécanique sont principalement assurés par les vaisseaux et les fibres ligneuses. Quant aux résineux, végétaux plutôt primitifs, ils présentent des cellules de bois peu spécialisées et un plan ligneux simple. Les trachéides longitudinales constituent environ 90 % du volume du bois des résineux. La figure 3 illustre la structure anatomique d'un bois de résineux. [Harr. 98].



**Figure II-2:** Différentes échelles d'observation d'un bois de résineux: les tissus, la cellule et la paroi cellulaire. [Harr. 98]

#### II.5.4. Composition chimique du bois/ fibre végétale

Le bois, matière organique, est composé de trois polymères principaux que sont la cellulose, la lignine et les hémicelluloses. Ces constituants se trouvent étroitement emmêlés dans les parois cellulaires. La figure I-7 représente les interactions entre les différents constituants chimiques dans une fibre du bois. La cellulose est concentrée à l'intérieur de la fibre tandis que la lignine et les hémicelluloses constituent les parois extérieures. La jonction inter-fibre est assurée principalement par la lignine. A ces trois principaux constituants viennent s'ajouter des substances de faible poids moléculaire, les extractibles et les cendres, qui sont généralement plus spécifiques de certaines espèces du bois. [Harr.98]

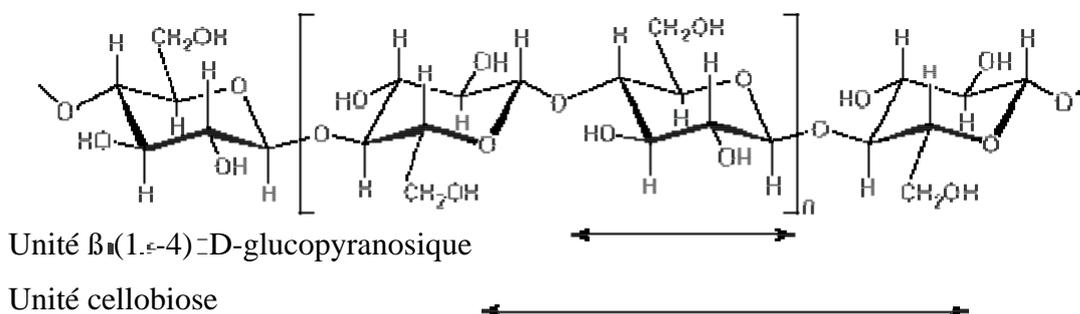


**Figure II-3:** Représentation schématique d'une fibre de bois

L'analyse chimique permet de différencier le bois de résineux, qui est plus riche en lignine, du bois de feuillus, possédant plus de carbohydrates et de composés extractibles. En moyenne, la proportion des macromolécules contenues dans la paroi cellulaire représente 95 % du matériau bois ; 40 à 50 % pour la cellulose, 15 à 30 % pour la lignine et 10 à 30 % pour les hémicelluloses. [Sjo. 93]

#### II.5.4.1. La cellulose

La cellulose est un bio polymère linéaire de très haut degré de polymérisation supérieur à 1500. Elle est constituée d'unités anhydroglucopyranose reliées par des liaisons  $\beta(1-4)$  glucosidiques. L'unité répétitive de la cellulose est le cellobiose (figure I-9).



**Figure II-4:** Structure chimique de la cellulose

Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant sa structure cristalline et fibreuse, n'est pas complètement élucidée. Les macromolécules de la cellulose sont assemblées en micro fibrilles dont l'enchevêtrement constitue la fibre. La chaîne de cellulose n'est pas plane et elle offre des possibilités de liaisons d'une part, intra-chaînes entre maillons successifs et d'autre part, inter-chaînes tout au long du bio polymère. Elle se trouve dans les proportions de 40 à 42 % chez les résineux et de 35 à 40% chez les feuillus. [Sjo. 93]

#### II.5.4.2. Les hémicelluloses (polyoses)

Les hémicelluloses sont des polysaccharides originellement reconnus comme intermédiaires dans la biosynthèse de la cellulose. Elles diffèrent de la cellulose par des unités différentes d'oses (pentoses, hexoses), des acides uroniques, des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes et par des ramifications sur la chaîne principale. Il existe une grande variété d'hémicellulose comme les xylanes, les glucomannanes mais la classe la mieux étudiée correspond aux xyloglucanes (figure I-10). Ils sont constitués d'une chaîne de glucose (bêta 1-4) et de courtes chaînes latérales de xylose, galactose et fructose. Les hémicelluloses représentent 20 à 25 % chez les résineux et 30 à 35 % chez les feuillus. [Sjo. 93]

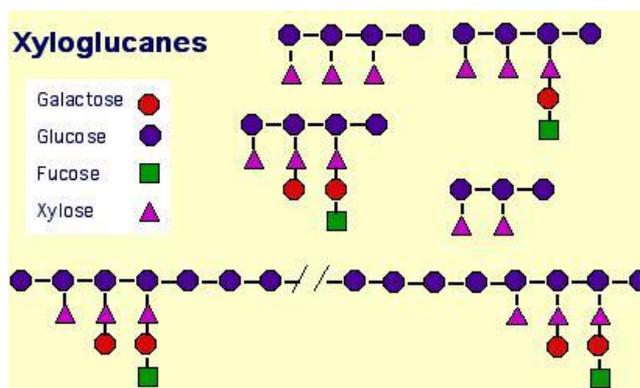


Figure II-5: Structure de la chaîne de xyloglucanes

#### II.5.4.3. La lignine:

La lignine est un polymère tridimensionnel, aromatique, structuré à partir de 3 unités : parahydroxyphényle, guaiacyle et syringyle (figure II-6). C'est la fraction non saccharidique la plus abondante et la plus importante après la cellulose. Elle accroît les propriétés de résistance mécanique du bois. La lignine a originellement dans le bois une couleur blanche. Une fois extraite, sa couleur devient jaune pâle allant jusqu'au brun foncé. Elle constitue entre 26 et 32 % de la masse sèche des bois résineux et entre 20 et 25 % de la masse sèche des bois feuillus [Sjo. 93]

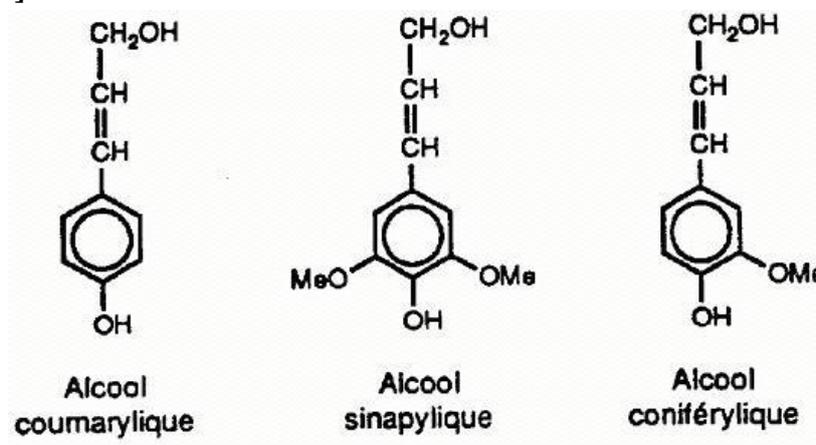
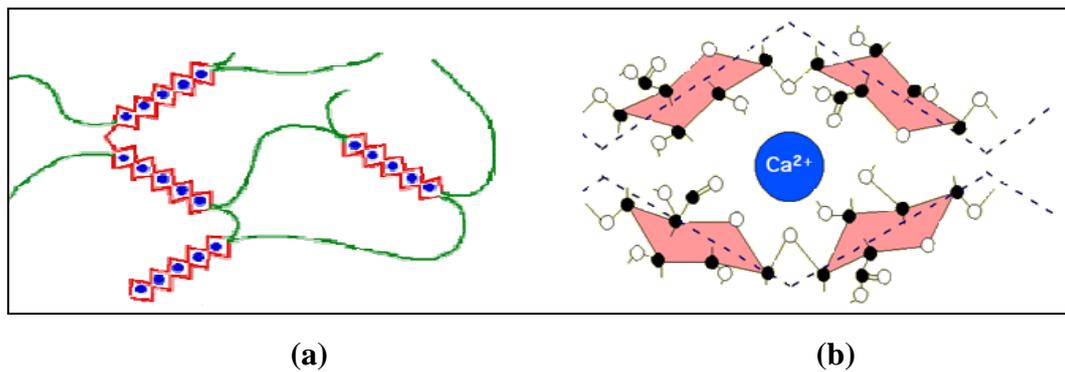


Figure II-6: Structure chimique de l'unité précurseur de la lignine

#### II.5.4.4. La pectine:

La pectine, substance dérivée de glucides complexes, analogue à l'amidon, produite par de nombreux végétaux. Les pectines sont des substances amorphes blanches qui forment dans l'eau une solution visqueuse [Wac.]

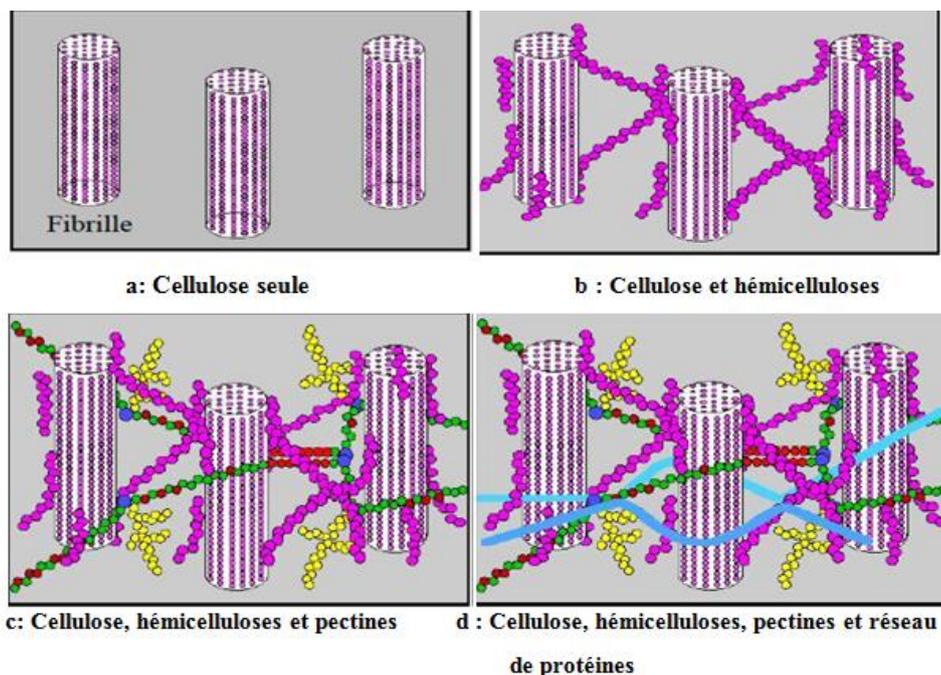


**Figure II-7:** (a) Le réseau de pectine, (b) L'interaction de calcium avec la pectine.

[Ble.99]

#### II.5.4.5. La cire:

La cire est une partie des fibres qui peut être extraite avec une solution organique. Elle est constituée de différents types d'alcools, qui sont insolubles dans l'eau et se gonflent dans plusieurs acides. [Wac.]



**Figure II-8:** Représentation schématique de l'agencement des différents composants des fibres végétales à l'échelle micrométrique. [Cou.07]

#### II.5.4.6. Les extractibles:

Les substances extractibles du bois recouvrent un grand nombre de constituants qui peuvent être extraits avec des solvants polaires (acétone) ou apolaires (éther de pétrole). Elles peuvent être infiltrées dans les parois cellulaires du bois ou bien déposée à la surface des lumens, ou encore présentes dans les éléments anatomiques spécialisés (canaux résinifères, etc.). Bien que ces substances représentent un faible pourcentage de la masse du bois, elles

peuvent avoir une influence importante sur les propriétés et la qualité des bois. Leur proportion varie dans le bois de chaque espèce selon différents paramètres. Les extractibles représentent plusieurs familles de composés organiques dont les polyphénols (tanins, etc.) et les oléorésines (constitutifs de la térébenthine) sont les plus importants. [Clo.05]

#### II.5.4.7. Les composés minéraux:

Les composés minéraux sont analysés dans les cendres après combustion totale du bois à 600-850 °C. Ces minéraux sont essentiels pour la croissance de l'arbre. La proportion de ces composés dans les bois des zones tempérées est de 0,2 à 0,5 % ; essentiellement représentés par le potassium (K), le calcium (Ca) et le magnésium (Mg). Quant aux bois tropicaux, ils présentent des teneurs en minéraux plus élevés atteignant 3,4 % chez l'iroko et contiennent d'autres éléments tels que le silicium (Si) sous forme de silice.

#### II.5.5. Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales:

Les fibres présentent de nombreux avantages comme renfort de matériaux composites. En revanche, certains inconvénients peuvent être un frein au niveau du développement industriel. Les principaux avantages et inconvénients sont rassemblés dans le tableau II-3 :

**Tableau II-3:** Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales [Ben.11]

Avantages	Inconvénients
Faible densité et faible coût	Absorption d'eau
Facile à recycler et biodégradables	Faible stabilité dimensionnelle
Neutre pour l'émission de CO <sub>2</sub>	Mauvaise tenue en vieillissement
Pas d'irritation cutanée lors de la manipulation des fibres	Faible résistance au feu (200 à 230 °C max)
Absence de résidus après incinération	Fibres anisotropes
Ressource renouvelable, Non abrasives pour les outillages	Variation de qualité en fonction de lieu de croissance de la météo...
Demande peu d'énergie pour être produite	Pour des applications industrielles, demande la gestion d'un stock
Bonnes propriétés d'isolation thermique et acoustique	Renfort discontinu
Propriétés mécaniques spécifiques importantes (résistance et rigidité)	

**II.5.6. Principales applications des composites à base des charges végétales :**

Les matériaux composites renforcés par des fibres naturelles sont actuellement en cours de développement pour remplacer les matériaux traditionnels ; leur applications sont encore limitées mais devraient s'élargir dans le futur, notamment dans le domaine de la construction.

Les principaux marchés sont aujourd'hui l'automobile et la construction.

- ✓ En automobile: les entreprises comme OPEL AUDI, BMW, FORD... fabriquent des composites renforcés par des fibres végétales : garnitures, panneaux de portes, revêtements inférieures, voute interne de pneu, tableau de bord...etc.
- ✓ En construction: l'isolation, profiles de portes, fenêtres, panneaux décoratifs...etc.
- ✓ En infrastructure: les trottoirs, dignes, signalisation routières, isolant phoniques...etc.
- ✓ Autres: les palettes, le mobilier, équipement de jeux publics... etc. [Bou.04].

**II.5.7. Les farines de bois:**

Il s'agit d'une forme particulière de bois obtenue par séchage et broyage de sciure. Toute une gamme de tailles de particules est disponible et les facteurs de forme varient de 2:1 à 4:1. Les farines de bois disponibles sur le marché sont classées par gammes de grain: 50-150  $\mu$ , 100-200  $\mu$ , 250-450  $\mu$ , 450-700  $\mu$ . La teneur en humidité n'excède pas 8 %.

Depuis la fin des années 90, de nombreuses équipes de recherche se sont intéressées aux composites farines de bois/ plastique.

- **Grubström et Oksman [Gru,Oks.09]** ont étudié l'effet de la farine de bois humide sur les WPC. Ils ont trouvé que les propriétés physiques diminuaient en présence de l'humidité.

**II.5.8. Les particularités des fibres de bois :**

Les matériaux écologiques tels que les panneaux à base de fibres de bois, présentent de meilleurs résultats que leurs concurrents synthétiques, non pas sur le plan de la résistance thermiques mais sur le plan du confort intérieur dans l'habitat au niveau de leur inertie et de leur propriété de régulation de l'humidité de l'air.

Les fibres de bois se trouvent en concurrence avec les fibres de verre mais également avec les fibres naturelles ligno-cellulosiques (chanvre, lin) ou cellulosiques (coton, laine..). Elles trouvent de plus en plus d'applications dans le domaine des composites, au-delà du secteur automobile [Ash.08].

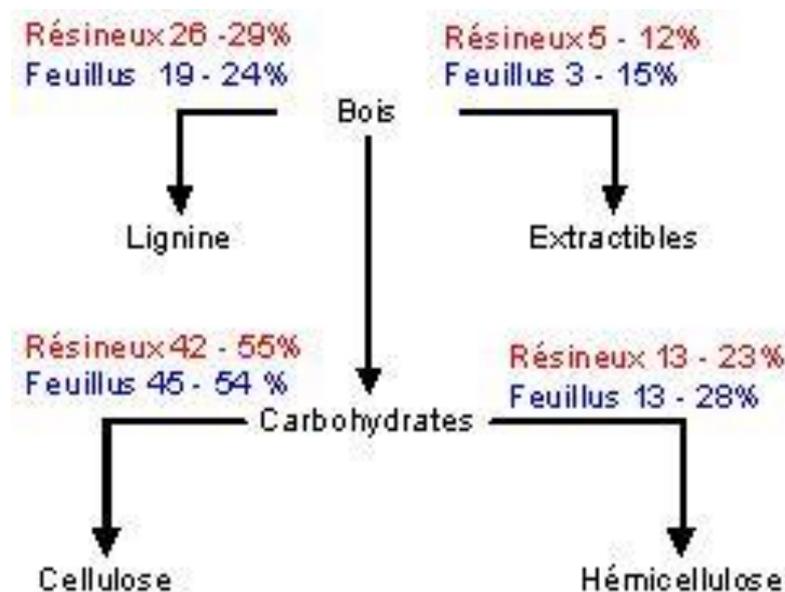
D'autre part, les performances des fibres de bois sont plus faibles que celles des fibres de verre, mais rapportées à la masse volumique, les propriétés spécifiques des fibres de bois peuvent devenir sensiblement équivalentes. Les propriétés sont variables d'une espèce à

l'autre, au sein d'une même espèce et également selon ses conditions de préparation et son vieillissement (tableau II-4).

**Tableau II-4:** Comparaison des principales caractéristiques des fibres de renfort [Mic.03]

fibre	Densité	Longueur de fibre (mm)	Diamètre (µm)	Résistance à la traction (MPa)	Module de traction (Gpa)	Module de Young (Gpa)
Bois	1,5	0,5 - 3.8	20 - 40	350 - 1500	-	75
Coton	1,48 - 1,52	25 - 32	12 - 25	-	6 - 10	-
Lin	1,5	4 - 8.5	12 - 30	650 - 1000	50 - 70	20 - 85
Chanvre	1,5	20 - 50	16 - 50	700 - 1000	30 - 60	9 - 32
Jute	1,5	2,5	18	500 - 1000	20 - 55	60
Sisal	1,2 - 1,5	100 - 125	100 - 400	530 - 850	9 - 22	3 - 98
Kénafe	-	2,5 - 4,5	14 - 33	-	60	-
Verre E	2,6	3 - 13	5 - 24	2000 - 4000	-	73 - 75
Carbone HR	1,75	-	7	3000 - 3500	-	220 - 240

Les fibres de bois sont complexes au regard de leur structure chimique principalement composée de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. Elles contiennent aussi des extractibles tels que les tannins, les cires, les graisses... (La figure II-9) montre la répartition de ces derniers.



**Figure II-9:** Les constituants chimiques du bois [Pas.08]

La structure de la fibre de bois peut être considérée comme un biopolymère tridimensionnel dont la matrice serait composée de lignine enrobant une structure cristalline et amorphe très rigide qu'est la cellulose et ayant un module d'élasticité égal à 136 GPa supérieur à celui de la fibre de verre (75 GPa). [Mic.03]

Les différents constituants de la fibre de bois tels que la cellulose et la lignine donnent une grande variabilité sur les propriétés physico mécaniques [Rowell .97 ] C'est pour cette raison que de nombreux travaux ont été effectués afin d'améliorer leurs propriétés. Les fibres à base de cellulose, dérivées du bois, peuvent être traitées mécaniquement ou chimiquement.[Stu.89]

- **Kompella et Lambrous, [Kom.02]** ont caractérisé les propriétés mécaniques de différentes fibres de cellulose et ont déterminé le module d'élasticité, résistance à la traction et l'élongation à la traction du coton et des fibres de bois. D'autre part l'arrangement du réseau cristallin de la cellulose peut influencer les propriétés mécaniques et le comportement à la rupture.

- **Zugenmaier, [Zug. 01]** a étudié l'arrangement cristallin de la molécule de la cellulose. À cause de sa haute cristallinité et de sa forme non ramifiée, la cellulose est le composant du bois le moins accessible aux solvants.

- **Fengel et Wegener, [Fen. 89]** ont étudié l'agrégation des molécules de cellulose susceptible de provoquer par leur formation des liaisons hydrogènes intra et inter moléculaires.

#### **II.5.9. Inconvénients de la fibre de bois :**

L'utilisation des fibres de bois et plus généralement des fibres naturelles dans les composites tels que les WPC présente un certain nombre d'inconvénients: ainsi, la faible résistance à l'humidité conduit au gonflement et à la présence des vides à l'interface. [Bismarck .06]

Par conséquent, les propriétés mécaniques de ces composites diminuent et leur instabilité dimensionnelle se réduit. D'autre part, la cellulose des fibres de bois est sensible à la chaleur ce qui peut poser des problèmes durant les procédés de fabrication à chaud des WPC.

Pour cette raison, certains chercheurs ont étudié les propriétés thermiques de la cellulose. Ainsi, - **Wu et Dollimore, [Wu. 98]** ont analysé le comportement à la dégradation thermique de différentes espèces du bois. Ils ont mesuré l'énergie d'activation par la méthode des dérivées.

- **Kim et ses collaborateurs, [Kim.06]** ont utilisé les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques pour tester différents échantillons de cellulose (Halocynthia, coton et la cellulose microcristalline commerciale Funacel). Ils ont montré que la structure cristalline de la cellulose n'affecte pas l'énergie d'activation de la dégradation thermique mais par contre la taille des cristaux affecte la température de dégradation thermique.

**II.5.10. Avantages des fibres de bois:**

Les fibres de bois présentent plusieurs avantages, de leur utilisation comme renfort dans la fabrication du composite WPC jusqu'à leur élimination. Ainsi, le cycle de vie de la fibre de bois permet d'apporter une vraie réponse écologique pour l'isolation thermique et phonique et offre une bonne résistance au vieillissement des composites. De plus, les panneaux en fibres de bois sont composés à partir de "déchets" de bois récupérés dans les scieries (délignures, copeaux, ...). Dans la majorité des produits d'isolation, aucun liant synthétique n'est ajouté. La lignine du bois suffit à lier les fibres entre elles. [Ben.11]

**II.6. Optimisation de l'interface farine de bois/matrice:****II.6.1. Notion d'adhésion:**

L'adhésion est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produisent à l'interface entre deux matériaux mis en contact intime dans le but de créer une résistance mécanique à la séparation. L'adhésion dépend de la nature des surfaces des deux matériaux mis en jeu.

L'énergie nécessaire, pour réaliser la séparation lorsque le contact entre les deux matériaux est établi, s'appelle énergie d'adhésion. Les performances du composite ainsi que les propriétés de l'interface dépendent des interactions spécifiques qui s'établissent entre les deux matériaux [Bled.96; Dan.07]

**II.6.2. Interface bois /polymère thermoplastique:**

Le bois et le plastique sont comme l'eau et le pétrole, ils ne se mélangent pas. La plupart des thermoplastiques sont hydrophobes car composés de substances non polaires, qui ne sont pas compatibles avec les fibres de bois hydrophiles (substances polaires). Ceci conduit à une incompatibilité naturelle entre le polymère et la fibre dans le WPC.

Cette incompatibilité empêche d'une part le mélange des deux constituants pour obtenir une bonne dispersion du bois dans le polymère thermoplastique et d'autre part elle empêche le mouillage qui est le lieu du transfert des contraintes. Le mouillage a un rôle essentiel dans l'adhésion à l'interface.

Cependant, même si un bon mouillage des fibres de cellulose est une condition nécessaire, elle n'est pas suffisante pour obtenir une bonne adhésion avec un polymère.

À l'interface (zone de liaison entre le renfort et la matrice) bois-polymère, différents types de liaisons peuvent avoir lieu: des liaisons physiques et chimiques de type liaisons hydrogène, de Van der Waals ou encore des interactions acide/base [Dil.00].

L'adhésion à l'interface augmente si le polymère mis en jeu est polaire. Dans le cas de matrices non polaires tels que le polyéthylène (PE) et le polypropène (PP), les liaisons à

l'interface avec le bois sont faibles. La faible énergie libre de surface que possèdent le renfort et le polymère mène à des interactions chimiques très faibles entre ces deux composants [Cht.97];[Ble.98b]; [Kaz.99]. Entre les polymères thermoplastiques et les composants du bois un seul lien naturel est possible, c'est le lien mécanique.

Plusieurs techniques ont été utilisées afin d'améliorer l'interface bois/thermoplastique. Ces techniques aboutissent à des modifications physiques, chimiques et physico-chimiques à l'interface du composite WPC.

### **II.6.3. Modification de la surface par les méthodes physiques:**

Les méthodes physiques entraînent des changements au niveau de la surface et de la structure de la matrice thermoplastique ou de la fibre de bois. Parmi les méthodes physiques on a l'étirement, le calandrage, les traitements thermiques etc... Ces modifications ont fait l'objet de multiples études [Bel.95] , [Bel.96] et [Liu.98] mais ne sont pas les plus utilisées pour le traitement de surface des fibres cellulosiques. Ces méthodes sont utilisées surtout pour purifier les fibres ligno-cellulosiques en enlevant les impuretés sur la surface du substrat. Les modifications physiques des fibres-cellulosiques peuvent être traitées en parallèle par voie chimique Il s'agit dans ce cas, d'une modification physico-chimique

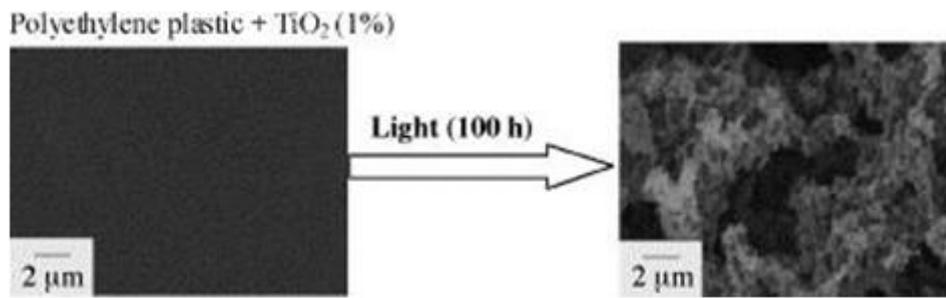
### **II.6.4. Modifications physico-chimiques:**

Les modifications physico-chimiques ont fait l'objet de plusieurs études [Bel. 05], leurs objectifs consistent à purifier les fibres cellulosiques, au travers de traitement d'oxydation et activation de groupements chimiques à leur surface.

#### **II.6.4.1. Irradiation par rayonnement Ultra-Violet**

L'irradiation par le rayonnement Ultra-Violet (forme d'énergie électromagnétique) est une méthode permettant de greffer les surfaces de polymères.

- Carrasco et collaborateurs; [Car.01] ont étudié l'évolution des propriétés du HDPE irradié par Ultra-violet en fonction du temps et les résultats qu'ils ont trouvés montrent une augmentation du module d'Young liée à une augmentation de la rigidité du composite.
- Zhao et collaborateurs [Zha.07] , ont étudié la dégradation polyéthylène du PETiO-<sub>2</sub> par irradiation Ultra-Violet. Ils ont dans ce cas, observé (Figure I-15) une dégradation du PE-TiO<sub>2</sub> sous l'effet de l'irradiation.



**Figure II-10.** Dégradation du PE-TiO par rayonnement Ultra-Violet  
[Zha.07]

#### II.6.4.2. Traitements par décharge électrique (plasma, corona)

Le traitement des fibres cellulosiques par décharge électrique est très efficace puisque les modifications induites augmentent les propriétés mécaniques, l'hydrophobicité et réduisent la viscosité du WPC. Le coût de ces traitements reste élevé.

- **Morales** et ses collaborateurs, [Mor.06] ont montré que l'adhésion à l'interface augmente pendant les quatre premières minutes de l'exposition au plasma mais ensuite, l'adhésion diminue à cause de la dégradation de la fibre cellulosique. Il existe aussi un autre type de traitement de surface de polymères thermoplastiques: le "corona" (figure II-11). Cette technique modifie la surface à la fois physiquement et chimiquement. L'effet couronne augmente l'énergie de la surface du polymère thermoplastique (par oxydation) et génère une microporosité qui a pour conséquence d'améliorer l'imperméabilité. Un traitement puissant peut engendrer une destruction de la couche superficielle du polymère mis en jeu.



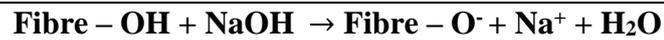
**Figure II-11.** Effet "Corona" (activation de la surface d'un polymère par oxydation)

#### II.6.5. Modifications chimiques:

##### II.6.5.1. Traitement alcalin:

Le traitement alcalin des fibres végétales, appelé aussi mercerisage, est la méthode la plus largement utilisée. La définition standard du mercerisage proposée par la norme ASTM-D 1965 est la suivante: procédé qui consiste à soumettre une fibre textile à une interaction avec une solution aqueuse concentrée d'une base forte, dans le but de provoquer un gonflement important résultant en des changements dans la structure fine, la dimension, la morphologie et

les propriétés mécaniques. Il est souvent utilisé pour éliminer la lignine, l'hémicellulose et de supprimer les impuretés résiduelles de la fibre (figure I-17). En plus, après le traitement à la soude (NaOH), beaucoup de groupes –OH sont présents sur la surface des fibres et on peut donc traiter les fibres facilement avec d'autres constituants chimiques comme par les silanes, l'acide acétique..... [Bouh.17]; [Aiz.17]



**Figure II-12.** Schéma de la réaction entre la fibre végétale et NaOH. [Dat.15]

- **Wang** et ses collaborateurs [Wan.19] ont étudié l'effet du traitement alcalin sur les propriétés, mécaniques de la fibre de kénaf. Les fibres ont été traitées par NaOH à différentes concentrations de 1, 2 et 3%. Les résultats ont mis en évidence une augmentation de la rugosité et la résistance à la traction après le traitement.

- **Senthamarai kannaan** et ses collaborateurs [Sen.19] ont étudié les effets du traitement alcalin des fibres d'Acacia sur les propriétés structurales et thermiques. Les fibres ont été traitées par une solution de NaOH à différentes concentrations (2% et 5%) pendant 30 min. Les résultats ont montré que le traitement a diminué la partie amorphe et amélioré le taux de cristallinité et la stabilité thermique de la fibre. Le taux de cristallinité de la fibre non traitée, traitée par 2 et 5% de NaOH a été estimé de 65,38%, 69,94% et 74,76%, respectivement. La stabilité thermique de la fibre traitée était meilleure que celle de la fibre non traitée.

#### II.6.5.2. Traitement par le permanganate de potassium:

Le traitement par le permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>) est connu comme étant l'une des meilleures méthodes pour améliorer la liaison à l'interface fibre/polymère. Le principe est basé sur l'immersion des fibres dans une solution de KMnO<sub>4</sub> à différentes concentrations dans l'acétone pour un temps de traitement de 1 à 3 min, après prétraitement alcalin. Une réduction du caractère hydrophile des fibres et du taux d'absorption d'eau des composite à fibres traitées avec l'augmentation de la concentration du KMnO<sub>4</sub> (figure II.13). [Cris.10]



**Figure II-13:** Schéma de la réaction entre la fibre et le permanganate de potassium

[Dat.15]

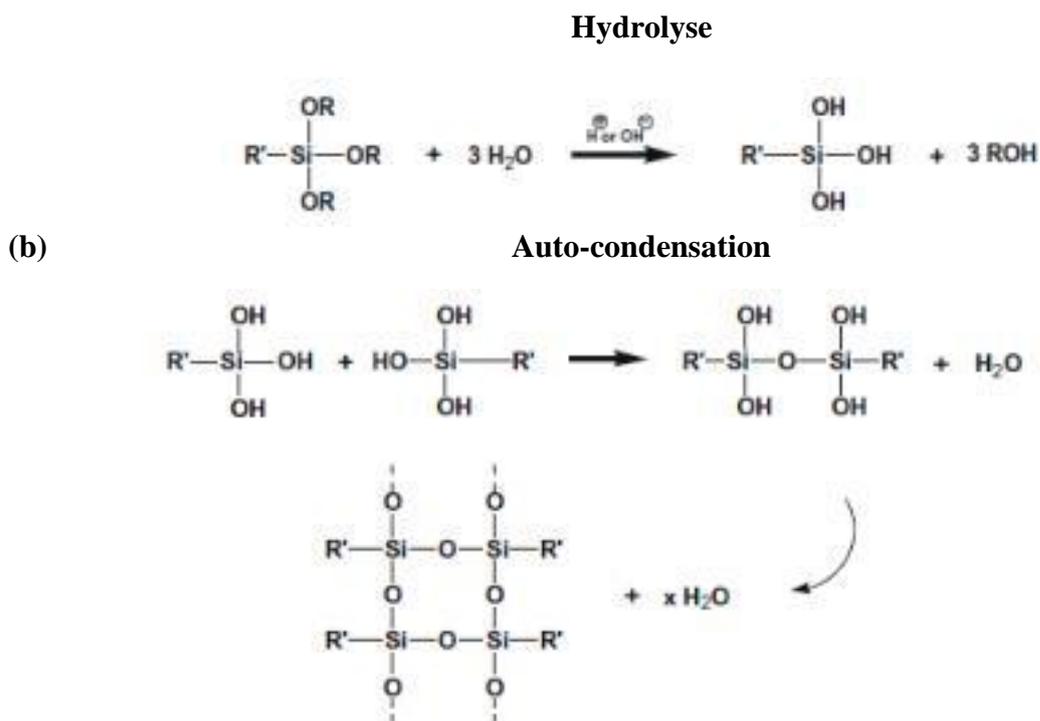
- **Abbas** et ses collaborateurs [Abb.17] ont étudié l'influence du traitement de surface des fibres de palmier à sucre sur les propriétés des composites à base de polyuréthane. La fibre a été traitée par le  $\text{KMnO}_4$  à différentes concentrations (0,033; 0,066 et 0,125%) après un prétraitement par une solution de  $\text{NaOH}$  à une concentration de 6%. Les résultats ont montré que la concentration 0,125% de  $\text{KMnO}_4$  a donné le meilleur résultat pour l'essai de traction.

### II.6.5.3. Les agents de couplage:

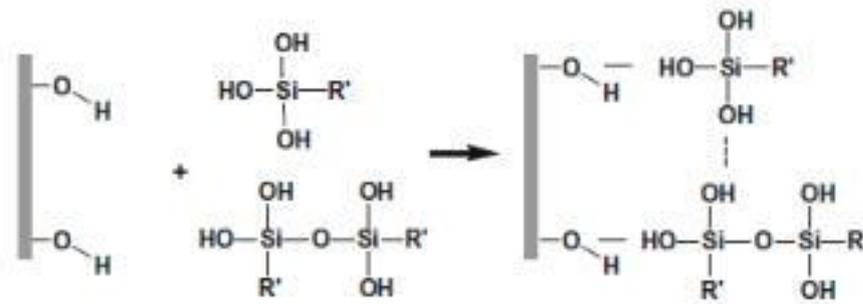
La méthode de couplage chimique est la méthode la plus importante des techniques de modification chimique, car elle améliore la compatibilité et l'adhésion entre les fibres naturelles polaires et les matrices polymères non polaires. Le rôle de l'agent est de faire un pont entre les renforts et la matrice grâce aux groupes fonctionnels qui réagissent avec les groupes hydroxyles de la cellulose et de la lignine. Les agents de couplage se classent en trois grandes catégories: les composés organiques (les anhydrides et les amides), inorganiques (les silicates) et les hybrides organiques-inorganiques (les silanes et les titanates). [Rag.10]

### II.6.5.4. Agents de couplage silane:

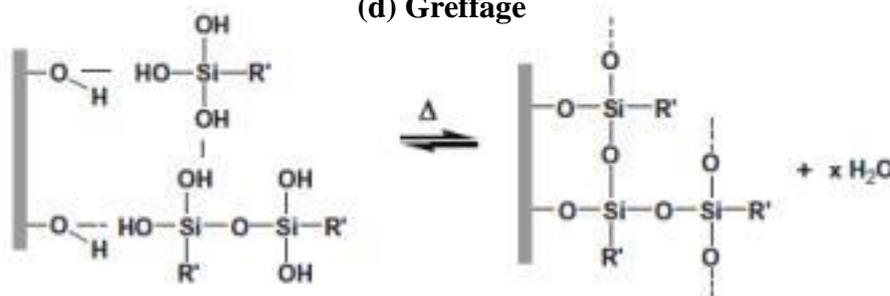
La modification des fibres végétales par les silanes se fait par la réaction chimique qui est décrite sur la (figure II.14). La réaction des alcoxysilanes avec les groupes hydroxyles de la cellulose se fait en milieu aqueux acide ou basique. L'absorption de silane dépend de plusieurs facteurs, comme la température, le pH, le temps d'hydrolyse et la fonctionnalité. Les silanols peuvent former des polysiloxanes par la réaction avec les groupes hydroxyles de la fibre [Cri.10].



## (c) Adsorption



## (d) Greffage



**Figure II-14: Schéma** de la réaction entre la fibre végétale et le silane [Bouh.17]

-Liu et ses collaborateurs [Liu.19] se sont intéressés à l'étude des propriétés mécaniques de composites renforcés par les fibres de déchets de maïs. Les fibres ont été traitées par le silane (Aminopropyltriéthoxysilane,  $\gamma$ APS, KH-550) à la température ambiante pendant 1h pour différentes concentrations (1, 5, 9, et 13%). Les résultats ont montré que les fibres traitées ont une faible quantité de lignine et d'hémicellulose et un taux de cristallinité et une taille des cristallites des fibres élevés. Le traitement avec 5% de silane a présenté une résistance à la traction plus élevée de  $223,33 \text{ MPa} \pm 41,22 \text{ MPa}$  et un module d'Young de  $18,98 \text{ GPa} \pm 2,43 \text{ GPa}$ . Le traitement au silane peut également améliorer la liaison interface fibre-matrice et augmenter la résistance aux chocs des composites .

-Seki et ses collaborateurs [Sek.18], ont également traité la fibre de *Conium maculatum* par 5% de tétraéthoxysilane à la température ambiante pendant 3h pour améliorer les propriétés des fibres de *Conium maculatum*. Le traitement par le silane a diminué la cristallinité de la fibre dans la glycopyranose. Les températures de dégradation thermique de fibres ont été améliorées après le traitement .

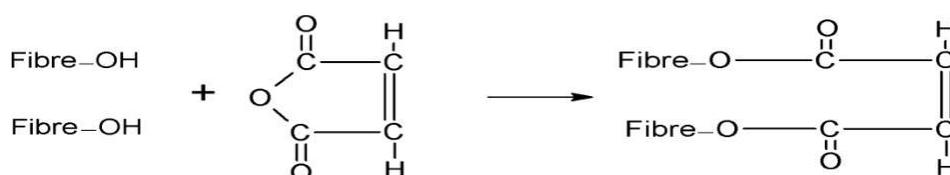
- Babak et ses collaborateurs [Bab.19] ont étudié l'effet du traitement par le silane sur les propriétés des composites fibres de lin/époxy. Les fibres ont été modifiées avec 3% de 3-Aminopropyltriméthoxysilane (APTMS) dans une solution méthanol/eau (80/20). Les résultats ont montré que l'adhésion fibre/matrice a été améliorée dans les composites à fibres

traitées. De plus, l'absorption d'eau était significativement réduite (de 20%) dans les composites renforcés par les fibres traitées par rapport à ceux à fibres non traitées.

#### II.6.5.5. Anhydrides maléiques:

Les traitements aux anhydrides comme l'anhydride maléique (AM), l'anhydride succinique (AS) et autres sont couramment utilisés dans les composites. Les anhydrides possèdent deux groupes fonctionnels (Figure I-20). Les deux groupes carboxyles (-COO-) peuvent se lier à la fibre par estérification ou liaison hydrogène. L'AM, quant à lui, contient, en plus des carboxyles, une double liaison carbone-carbone (C=C) qui permet d'augmenter la réactivité au greffage. [Rag.10], [Nek.07]

- **Mishra** et ses collaborateurs [Mis.05] ont étudié les propriétés mécaniques des composites à base de polystyrène et trois types des fibres végétales (Banane, chanvre et sisal) qui ont été modifiées par l'anhydride maléique à une concentration de 2 %m dans le xylène. Les résultats ont montré que les composites avec les fibres traitées présentent une amélioration significative du module d'Young, du module de flexion, de la résistance au choc et de la dureté Shore-D en comparaison avec les composites à fibres non traitées. Ceci est attribué à la bonne adhésion entre les fibres traitées et la matrice polymérique. Cependant, la chaîne hydrocarbonée de l'AM est plus courte que celle qui réagit chimiquement à leurs deux extrémités, avec la fibre d'un côté et avec le polymère de l'autre côté. L'AM utilisé dans des copolymères greffés (polyéthylène (PE-g-AM), polypropylène (PP-g-AM) et styrène-éthylène-butylène styrène (SEBS-g-MA)) améliore l'adhésion. Le polypropylène modifié à l'anhydride maléique PP-g-AM est certainement le copolymère greffé le plus largement utilisé dans les composites à fibres végétales. [Rag.10, Nek.07]



**Figure II-15:** Schéma de la réaction entre la fibre et l'anhydride maléique. [Dat.15]

- **Cantero** et ses collaborateurs [Can.03] ont rapporté l'effet du traitement des fibres de lin sur les propriétés des composites à matrice polypropylène. La modification de fibre a été réalisée par différents agents de couplage: l'AM, le PP-g-AM et le vinyltriméthoxysilane (VTMO). Les résultats de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont montré la formation d'un groupement ester entre le groupe hydroxyle de la cellulose et l'agent de couplage dans la zone 1800-1600  $\text{cm}^{-1}$ . Un pic intense apparaît à 1735  $\text{cm}^{-1}$ , relié au groupement carbonyle (C=O) de l'acétyle des hémicelluloses dans la fibre de lin. Aussi le traitement par l'anhydride maléique a montré un pic intense environ de 1735  $\text{cm}^{-1}$  dû à la

réaction d'estérification. Le PP-g-AM présente aussi un nouveau groupe dû à l'ester à 1740  $\text{cm}^{-1}$ .

- **Sobczak** et ses collaborateurs [**Sob.14**] ont testé Cinq différents agents de couplage (AC) de polypropylène greffé d'anhydride maléique (PP) dans des composites de polymères de bois contenant 40 % et 60 % de bois. Les AC testés couvrent un large éventail de poids moléculaire du squelette ( $M_w$  55–181) et varient également en termes de taux de greffons MA (0,5–1,5%). De plus, un produit à base de copolymères PP en fait partie. Les propriétés mécaniques (résistance à la flexion, résistance aux chocs et température de déviation de la chaleur) et l'absorption d'eau (WA) ont été évaluées.

Enfin, des mesures rhéologiques dynamiques sur plusieurs composés ont été effectuées. Les résultats montrent que la structure du polymère de base de l'AC est le facteur le plus important de son efficacité. Le poids moléculaire semble avoir une influence sur les propriétés de WA. En ce qui concerne les mesures rhéologiques, un effet lubrifiant d'un CA indique une capacité réduite de compatibilisation à l'interface.

**Tableau II-5:** Avantages et inconvénients des traitements chimiques des fibres végétales

[Mes.20]

Traitement	Avantages	Inconvénients	Remarque
Alcalin	- Fibres rugueuses et meilleures propriétés mécaniques - Interface fibre/matrice plus forte	-L'augmentation de la concentration de plus de 6% et le temps d'immersion à plus de 24 h endommage les fibres et réduit la résistance à la traction.	-La concentration de NaOH, le temps de traitement et la température influent sur le traitement
KMnO <sub>4</sub>	- Fibres rugueuses et meilleures l'adhésion fibre/matrice	- Utilisation de produits chimiques dangereux - Pollution de l'environnement	-La concentration maximale est 4% pour obtenir une bonne résistance mécanique
Silanes	- Rigidité supérieure - Absorption d'eau par les fibres réduite	-Diminution de la résistance à la traction à cause des microfibrilles de la cellulose	-Plus efficace avec le traitement physique
PP-g-AM	- Meilleure l'adhésion fibre/matrice - Absorption d'eau faible - Meilleure stabilité thermique et bonnes propriétés mécanique des composites	- Concentration élevée de l'initiateur - Influence de la température sur l'effet de greffage	-AM est un groupe fonctionnel important en raison de son coût, de son rendement et de sa disponibilité.

## II.7. Elaboration de matériaux composites:

L'élaboration des composites à base de fibres végétales est une étape importante qui va définir la qualité de la dispersion des charges au sein du polymère. Il existe de nombreuses technologies de réalisation des matériaux composites. Le choix entre les différentes techniques est généralement conditionné par deux types de contraintes : des contraintes de coûts liées au nombre de pièces à réaliser (investissement, durée de cycle) et des contraintes techniques qui peuvent dépendre des propriétés mécaniques (type et taux de renfort), de l'aspect dimensionnel, de l'aspect de surface, de la finition, de la tenue à l'environnement. La performance des composites renforcés de fibres végétales repose aussi sur certains paramètres dont l'influence de la nature et du taux de fibres, la dispersion et l'orientation de la fibre et l'adhésion fibre/matrice [Tha.18].

### II.7.1. Influence de la nature, la forme, la taille et du taux du renfort:

Le renfort d'un matériau composite est une substance relativement inerte ajoutée à certains polymères en proportion variant de 5 à 60%, en vue d'améliorer les propriétés mécaniques. D'après la littérature, il est assez peu fréquent de trouver des composites fabriqués qui contiennent un pourcentage de fibres supérieur à 50-60%, sans rencontrer de nombreuses difficultés lors du moulage. Plusieurs études ont montré qu'à partir d'un taux de 50% en fibres, le matériau devient rugueux et la surface présente des ruptures. L'augmentation de la proportion de fibres végétales a aussi pour conséquence directe la multiplication de problèmes liés à l'usage d'un matériau biologique hygroscopique et putrescible [Rag.10].

- **Yemele** et ses collaborateurs, [Yem.10] ont étudié l'effet de l'espèce, la taille et les proportions (50% et 60%) de la fibre de bois (sapin noir et peuplier tremble) sur les propriétés mécaniques du composite fibre/polyéthylène à haute densité à l'aide des essais de traction et de flexion. Ils ont trouvé que :

- L'augmentation du pourcentage des fibres dans la matrice du HDPE augmente le module à l'élasticité (MOE) en flexion et en traction pour les deux espèces.

- Les fibres longues améliorent l'élasticité mais diminuent la dureté et la contrainte à la rupture à la traction pour les deux espèces.

- Le composite d'écorce de sapin noir (BSB) est plus rigide que celui du composite d'écorce de peuplier tremble (TAB) malgré un comportement plus fragile. Ils ont conclu que le BSB présente globalement des propriétés mécaniques plus élevées que celles du TAB.

- **Kada** et ses collaborateurs [kada.16] ont étudié les effets de l'ajout de fibres de carbone courtes (CFC) sur les propriétés mécaniques, physiques et morphologiques du polypropylène (PP) et des composites bois-polypropylène (WPC). Des composites hybrides (mélange de bois

et de FC) ont été fabriqués dans le cadre d'un processus à deux étapes, l'extrusion de pellets et l'injection de moules d'échantillons avec des quantités variables de fibre de bois de peuplier (0 %, 20 %, 30 % et 40 %) et de FC (0 %, 3 %, 6 % et 9 %), avec et sans PP greffé d'anhydride maléique (MAPP) comme agent de couplage. Les composites ont été préparés avec un mélange par extrusion suivi d'un moulage par injection. Les échantillons ont ensuite été testés pour des propriétés mécaniques et physiques, et les surfaces fracturées ont été observées avec la microscopie électronique à balayage. Les résultats indiquent que l'ajout de CFC aux CPW a amélioré la traction et la flexion. la résistance et le module d'élasticité, mais n'ont eu qu'une faible influence sur l'allongement à la rupture et à l'impact. La densité des composites hybrides a légèrement augmenté avec la proportion de FC, mais leur absorption d'eau n'a pas été affectée. Les micrographies électroniques à balayage des échantillons fracturés en traction ont montré une meilleure adhérence des FC et du peuplier avec la matrice PP en présence d'un agent de couplage.-

- **Poletto** et ses collaborateurs [**Pol.17**] ont utilisé, le polypropylène post-consommation et la farine de bois de Pin pour produire des composites plastique/bois. L'effet du polypropylène greffé avec de l'acide itaconique ( $C_5H_6O_4$ ) utilisé comme agent de couplage sur les propriétés mécaniques, la stabilité thermique et la morphologie des composites a été étudié et comparé au composite mis au point avec du polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique, couramment utilisé comme agent de couplage dans les composites de plastique de bois.

Des composites contenant 30 % en poids de farine de bois et 2 % en poids d'agent de couplage ont été produits dans une extrudeuse bivi co-rotative et moulés par injection. Les propriétés mécaniques ont montré que la résistance à la flexion s'est améliorée de 29 % et 35 % avec l'ajout de polypropylène greffé avec de l'acide itaconique et du polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique respectivement, par rapport aux composites en plastique de bois sans agent de couplage. D'autre part, l'incorporation de polypropylène greffé à l'acide itaconique ne modifie pas significativement les valeurs de résistance aux chocs.

En outre, la température correspondant à 3 % en poids de la perte de poids déterminée par thermogravimétrie pour les composites avec du polypropylène greffé avec de l'itaconique l'acide a augmenté de 14°C par rapport aux composites en plastique de bois sans agent de couplage, tandis que l'ajout de polypropylène greffé d'anhydride maléique a augmenté d'environ 6 °C la stabilité thermique du composite. Une étude morphologique a révélé l'effet positif du polypropylène greffé à l'acide itaconique sur la liaison interfaciale du polypropylène recyclé et de la farine de bois.

- **Sobczak** et ses collaborateurs [**Sob.13**] ont préparé des composites polymères /bois à base de polypropylène (PP) contenant respectivement 40 et 60 m % de bois, utilisant deux types de bois différents et 0,0 à 20,0 % (à base de bois) d'un agent de couplage en polypropylène maléaté (MA PP). L'objectif principal de cette recherche était de déterminer si la teneur optimale en AC dépend de la taille des particules de remplissage du bois. Les propriétés de traction et de flexion, ainsi que la résistance aux chocs, la température de déflexion thermique et l'absorption d'eau ont servi d'indicateurs pour l'influence de l'AC. Pour toutes les propriétés, il y a un optimum ou le début d'un plateau se produisant entre 8,0 et 13,0 m % MA PP contenu. Les propriétés de flexion ont également été déterminées après 28 jours de submersion de l'eau, pour les échantillons humides et les échantillons rouges, ce qui révèle que les propriétés mécaniques peuvent être restaurées dans une large mesure dans des composites suffisamment couplés. Une dépendance de la teneur en PP optimale de la MA par rapport à la taille des particules n'a pas été détectée.

### **II.7.2. Méthodes de préparation des composites plastique/bois:**

De nombreuses technologies permettent la mise en œuvre des plastiques : le thermoformage, l'injection moulage, l'injection soufflage, l'extrusion, l'extrusion soufflage, l'extrusion gonflage, le calandrage, le moulage par réaction (RIM) ou réaction renforcée (RRIM), le rotomoulage, le soudage etc... Ces différents procédés ne sont pas seulement conçus en fonction des propriétés physico-chimiques du polymère mais aussi des caractéristiques recherchées pour le produit final tels que les composites bois/plastique. Par ailleurs, il existe deux grands processus de fabrication des WPC. L'un relève des techniques de la plasturgie et l'autre des procédés de l'industrie du bois. Parmi les techniques plasturgistes les plus utilisées pour la fabrication du WPC, on trouve l'extrusion (mono-vis et bi-vis) et l'injection. [**Aga.96**]

#### **II.7.2.1. L'extrusion:**

L'extrusion est un procédé continu. C'est la méthode de fabrication la plus classique pour la production de masse de produits thermoplastiques permettant de transformer la matière de l'état granulaire ou poudre en un profilé. La plupart des matières thermoplastiques peuvent, à quelques exceptions près, être transformées avec des additifs, des charges et des renforcements fibreux; des matières thermodurcissables réactives peuvent également être extrudées. On distingue deux grandes familles d'extrudeuses: les extrudeuses **mono-vis** et les extrudeuses **bi-vis**. [**Tro.96**]

-**Yuan** et ses collaborateurs [**Yua.08**] ont fabriqué un composite plastique / bois avec un module élevé et une résistance aux chocs en combinant le polyéthylène (PE) ou le

polypropylène (PP) avec la fibre de bois (WF) en utilisant des techniques d'extrusion bi-vis. L'avantage d'utiliser des matrices polymères à faible viscosité à l'état fondu, est qu'elles améliorent le module et réduisent la viscosité globale du système. L'analyse SEM des composites indique que les molécules de polymère pénètrent dans les récipients et les fissures de la fibre de cellulose, ce qui diminue le nombre de vides et produit un composite à haute densité avec une performance mécanique améliorée. L'ajout de polyoléfine greffée d'anhydride maléique comme compatibilisant améliore le niveau d'adhérence entre la fibre de bois et la matrice de polyoléfine. La résistance à l'impact des composites avec compatibilisant est 60% plus élevée que celles sans. Les modules WF/PE et WF/PP avec compatibilisant de Young étaient de 4,4 et 5,4 GPa, respectivement, tandis que les forces d'impact de WF/PE et WF/PP étaient de 44 et 24J/m, où le contenu WF était de 50% en poids.

#### **II.7.2.2. L'injection:**

Le procédé d'injection est un procédé semi-continu. Il permet de réaliser la mise en forme d'un thermoplastique à l'état fondu chargé de renfort court ou non dans un moule tempéré et d'obtenir des pièces minces jusqu'à quelques millimètres d'épaisseur à cause de la faible conductivité thermique des thermoplastiques. La matière fondue conserve la forme de l'empreinte, le moule peut être ouvert et le composite éjecté.

L'injection du WPC donne des produits plus complexes, mais la teneur en bois est inférieure à ce qu'on obtient en extrusion si on veut remplir les canaux étroits du système d'injection. **[Ben.11]**

**Références bibliographiques**

- [Ben.11] T. BenM'barek, Utilisation d'une méthode optique sans contact pour décrire le comportement mécanique de composites bois/plastique 'WPC', Thèse de doctorat, Pau, France, 2011.
- [Her.07] M.A. Hernandez, Etude de mélanges ternaires epoxy/PMMA/montmorillonite. Elaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés, Thèse de doctorat, Institut National des sciences appliquées de Lyon, 2007.
- [Dje.04] Y.Djebloun, Etude de la rupture en mode I d'ouverture des matériaux composites, Université Mohamed Khider Biskra, 2004.
- [Neg.93] A. Negrier, J.C. Rigal, Présentation des matériaux composites, techniques de l'ingénieur, traité généralités, A7790, 1993.
- [Mich.03] F. Michaud, Rhéologie de panneaux composites Bois/thermoplastiques Sous chargement thermomécanique : Aptitude au post formage; Thèse de doctorat, université Laval Québec, Canada et université Bordeaux, France, 2003.
- [Nie.19] A. Niemczyk, K. Czaja, K. Dziubek, M. Szolyga, S. Rabiej, R. Szatanik, Polymer Composites, Vol.40(8), p.3101-3114.
- [Xio.20] X.Xiong, L.Ma, Z.Zhang, H.Yang, Mechanical, morphology, crystallisation and melting behaviour of polypropylene composites reinforced by non-metals recycled from waste printed circuit boards, *Plastics Rubbers and Composites*, <https://doi.org/10.1080/14658011.2020.1855856>
- [Sjo.93] E.Sjostrom, Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. San Diego, Academic. Press, Inc, 1993.
- [Wac] A. wachowski, La Paroi primaire de la Cellule Végétale, <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/paroi/pectines.htm>
- [Bled.99] A.K. Bledzki, J. Gassan, *Progress in Polymer Sciences*, Vol.24, 221–274, 1999.
- [Cou.07] C. Couhert, Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés - production de gaz de synthèse; Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris Energétique, 2007.
- [Gru.09] G.Grubbstrain, K.Oksman, *Composite Science and Technology*, Vol.69, (7-8) : p.1045-1050, 2009.
- [Ash.99] A.Ashori, Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries; *Bioresource Technology*, 99 : pp.4661–4667, 2008.
- [Bou.04] P.E.Bourbon, L.Carlsson, J.Anders, *Matériaux composites à matrice organique*», Edition Monson Lausanne, p.154, 2004.

- [Pas.08]** R.Passas Caractérisation de la morphologie des fibres de bois. Cours. INP Grenoble, 2008.
- [Row.97]** Rowell R.M, Young R.A, Rowell J.K : Paper and composites from agro-based resources. Ed Rowell R.M, Lewis publishers, Boca Raton, USA, 1997.
- [Stu.89]** J.B. Studinka , Asbestos substitution in the fibre cement industry. International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, Vol.11 (2) : pp.73-78,1989.
- [Kom.02]** M.K.Kompella, J.Lambros, Micromechanical characterization of cellulose fibers. Polym. Test., Vol.21(5) : 523-530, 2002.
- [Zug.01]** P.Zugenmaier, Progress in polymer science– Elsevier , 2001.
- [Fen.89]** D.Fengel, G.Wegner, Wood :chemistry, ultra structure, reactions. Berlin : Ed walter de Gruyter, 1989.
- [Bis.06]** A.Bismarck, B.Y.Jimenez, K.Sarlkakis, Green composites as Panacea, Socio-economic aspects of green materials. Environment, Development and Sustainability Vol.8(3), pp.445–463, 2006.
- [Wu.98]** Y.Wu, D.Dollimore, Kinetic studies of thermal degradation of natural cellulosic materials; Thermochimica Acta, Vol.324 (1-2) : pp.49-57, 21 December 1998.
- [Kim.06]** J.P.Kim , T.H.Yoon, S.P.Mun , J.M.Rhee, J.S.Lee , Bioresource Technology Vol.97 (3) : pp.494–499, 2006.
- [Gra.04]** S.E. Gradwell, S.Rennekar, A. R.Esker, T. Heinze, P.Gatenholm, C.Vaca-Garcia, W.Glasser, Surface modification of cellulose fibers: towards wood composites by biomimetics, 2004.
- [Ble.96]** A.K Bledzki, S. Reihmane , J. Gassan , Journal of Applied Polymer Science Vol.59 (8) : p.1329-1336, 1996.
- [Dil.00]** N.Dilsiz, J.P.Wightman, A:Physicochemical and Engineering Aspects, Vol.164 (2-3) pp.325-336. , 15 May, 2000.
- [Cht.97]** H.Chtourou, B.Riedl, B.V.Kotka, Tappi Journal, Vol.80 (4) : pp.141-151, 1997.
- [Ble.98]** A.K. Bledzki, S.Reihmane, J.Gassan , A litterature review. Polym. Plast. Tech. Eng. Vol.37 (4) : pp.451-468, 1998.
- [Kaz.99]** M.Kazayawoko , J.J. Balatinecz, L.M.Matuana, J. Mater. Sci., Vol.34 : p.6189-6199, 1999.
- [Bel.95]** M.N Belgacem, G.Czeremuszkina , S.Sapieha, A. Gandini , Surface characterization of cellulose fibres by XPS and inverse gas chromatography Cellulose; Vol.2 (3) : p.145-157, 1995.

- [Bel.96] M.N.Belgacem, A.Blayo, A.Gandini, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.182 (2) : p.431-436, 1996.
- [Liu.98] F.P.P Liu, T.G Rials , J.Simonsen , Langmuir. Vol.14 (2) : pp.536-541, 1998.
- [Bel.05] M.N Belgacem, A.Gandini ; Composite Interfaces, 12 (1-2) : 41-75, 2005.
- [Car.01] F.Carrasco, P.Pagès, S.Pascual, X.Colom, European Polymer Journal, Vol.37 (7) : p.1457-146, 2001.
- [Zha.07] X.Zhao, L.Zongwei, Y.Chen, Y. Zhu; Chemical, Vol.268(1-2) : p.101-106, 1 May 2007.
- [Mor.06] J.Morales, G.J.Cruz, F.P.Herrera , R. Olayo; Journal of applied polymer science ISSN 0021-8995 CODEN JAPNAB , Vol.101 (6) : 3821-3828, 2006.
- [Ble.99] A.K.Bledzki, J.Gassan , Composites reinforced with cellulose based fibres. Prog. Polym Sci., 24 : p.221-274, 1999.
- [Bouh.17] S. Bouhank, Elaboration de matériaux composites PVC/fibres de Genêt d'Espagne Formulations et caractérisations. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif, p.130, 2017. [Aiz.17] D.E Aizi, Extraction, caractérisation morphologique, physico-chimique et mécanique des fibres caulinaires de Retama monosperma L.Boiss. Thèse de doctorat. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, p.104, 2017.
- [Dat.15] J.Datta et P.Kopczynska, Effect of kenaf fibre modification on morphology and mechanical properties of thermoplastic polyurethane materials; Vol. 74: pp.566-576, 2015
- [Wan.19] C.Wang, Q.Zuo, Ren, Sains Malays; Vol.48 (1): pp.173–181; 2019.
- [Sen.19] P. Senthamaraikannan, S. S. Saravanakumar, M. R. Sanjay, et al. Physico-Chemical and thermal properties of untreated and treated Acacia planifrons bark fibers for composite reinforcement. Mater Lett. p.9, 2019.
- [Cris.10] G. Cristaldi, A. Latteri, G. Recca, Composites Based on Natural Fibre Fabrics. In Woven Fabric Engineering; p.317-34, 2010.
- [Abb.17] M. A. Abbas, D. Bachtiar, M. R. M. Rejab, India. J. Sci. Tech; Vol.10 (7): p.5, 2017.
- [Rag.10] M. Ragoubi, Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, p.186, 2010.
- [Liu.19] Y. Liu, X. Lv, J. Baoa, Polymers. Vol. 218, pp.179-187, 2019
- [Sek.18] Y.Seki, A.Ç.Kılınç R.Dalmis. Cellulose. Vol.25 (16): pp.3267–3280, 2018.

- [Bab.19]** F.Babak, M. Foruzanmehr, S. Elkoun. Novel approach for silane treatment of flax fiber to improve the interfacial adhesion in flax/bio epoxy composites. *Journal of Composite Materials*, p.10, 2019.
- [Nek.07]** S.Nekkaa, Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de polypropylène renforcé par une fibre végétale locale. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif, p.148, 2007.
- [Can.03]** G.Cantero, A.Arbelaiz, R. L.Ponte, *Composites Science Technology*; Vol. 63 (9): p.1247-1254.
- [Sob.14]** L.Sobczak, R.Welser, O.Bruggmann, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol.27(4), 2014.
- [Mess.20]** K. Messaoudi, Mise en œuvre et caractérisation de micro-nanocomposites à base de farines végétales (Genêt d'Espagne et Bois) et de silicate lamellaire nanométrique; thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Sétif, 2020.
- [Tha.18]** M.W. Tham, MR.N. Fazita, H. Abdul Khalil, *A review. J. Reinf. Plast. Comp.* ; 28 p. 2018.
- [Kad.16]** D.Kada, S.Migneault, G.Tabak, A.Koubaa, *Bioresources*, Vol.11(1), p.1393-1406, 2016.
- [Pol.17]** M.Poletto, *Maderas Cien Tecnol.*, Vol.19(3), 2017.
- [Sob.13]** L.Sobczak, R.W.Lang, M.Reif, A.Haider, *Journal Of Applied Polymer Sciences*; Vol.129(6), p.3687-3695, 2013.
- [Aga.96]** J-F.Agassant, P. Avenas, J-P. Sergent, B.Vergnes, M.Vincent. *La mise en forme des matières plastiques*. Lavoisier, Tec. & doc, 3ème ed., 1996.
- [Tro.96]** J-P.Trotignon, J.Verdu, A.Dobraczynski, M.Piperaud, *Précis des matières plastiques : Structures-Propriétés, Mise en œuvre, Normalisation*, AFNOR 1996.
- [Yua.08]** Q.Yuan, D.Wu, J.Gotama, *Journal Of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 21(3), 2008.

## *Chapitre III*

*Effet des différents agents de  
nucléation sur la structure et  
les propriétés du polypropylène  
isotactique*

**PARTIE A: SELECTION DE L'AGENT DE NUCLEATION LE PLUS APPROPRIE****III.A.1. Introduction:**

Dans le présent travail, nous nous intéressons à la préparation et à la caractérisation du polypropylène métallocène avec des tailles contrôlées des cristaux; ceci peut être réalisé avec l'ajout d'agents de nucléation lors de la synthèse et de la transformation, donnant lieu à des propriétés optimisées susceptibles d'être utilisées dans des applications nécessitant certaines performances particulières. L'objectif est d'étudier l'influence de la nature et de la concentration des agents de nucléation sur la transparence finale du polypropylène métallocène ainsi que leur effet sur la structure, la morphologie, les propriétés finales et la transparence d'un polypropylène métallocène synthétisé, mPP.

Les agents nucléants sont utilisés dans le traitement industriel du polypropylène afin de contrôler le degré de cristallisation, de sorte qu'ils affectent les propriétés de masse et modifient la température de transformation.[Li.02],[Che.02] Dans le suivant travail, l'effet de différents agents de nucléation sur la cristallisation, la fusion, la structure, la morphologie et les propriétés mécaniques des iPP, métallocène, ont été étudiés.

Le comportement de cristallisation et de fusion des systèmes nucléés a été étudié en fonction des vitesses de chauffage et de refroidissement. Les trois différentes formes cristallines, à savoir la monoclinique  $\alpha$ , la forme hexagonale  $\beta$  et la forme orthorhombique  $\gamma$  ont été examinées par WAXS et DSC. Le PP modifié montre une augmentation de la température de cristallisation, avec une diminution de la Tg, et un changement significatif de la morphologie comme le révèlent les observations par le microscope électronique à balayage SEM. Les résultats obtenus à partir de la micro-dureté et du DMTA sont en bon accord avec l'évolution de la structure du PP nucléé, et la présence d'un agent de nucléation conduit également à une réduction de la taille de la sphérolite, améliorant ainsi la clarté du produit fini. [Li.04],[Xu.05]

**III.A.2. Matériaux et méthodes utilisés:**

- **Le polypropylène métallocène** mPP utilisé a été synthétisé au laboratoire et fourni par Repsol YPF. La résine PP a été dopée avec 0,3 % en poids de quatre agents de nucléation de type  $\alpha$  (noté n1, n2, n3 et n4), et avec 0,3, 6 et 10% de l'agent  $\beta$  (noté n5). Les différents agents sont produits par les sociétés ADEKA PALMAROLE SAS et MILLIKEN. Les films pour la diffraction des rayons X, l'analyse DSC, DMTA et la mesure de la micro-dureté ont été préparés par compression dans une presse Collin à une pression d'environ 2 Mpa et à 200°C pendant 3 min.

- L'agent de nucléation  $\beta$  (n5) est un mélange d'acide pimélique ( $C_7H_{12}O_4$ ) et de stéarate de calcium ( $C_{36}H_{70}CaO_4$ ) avec le rapport (1:2).

- Le mélange du polymère avec les agents de nucléation a été réalisé en utilisant un mélangeur interne (Haake), une quantité de 0,2% d'un antioxydant (Irganox 1076) a été ajoutée pour éviter la dégradation thermique du polypropylène.

- Les films pour la diffraction des rayons X, l'analyse DSC, DMTA et la mesure de la micro-dureté ont été préparés par compression dans une presse Collin à une pression d'environ 2 Mpa et à 200°C pendant 3 min.

**III.A.2.1. Mesures DSC:** L'équipement utilisé est un calorimètre Perkin Elmer DSC7 connecté à un système de refroidissement et étalonné avec différentes normes. Pour les déterminations de la cristallinité, une valeur de 209 J/g a été prise comme enthalpie de fusion de la du cristal iPP parfait. [Isa.99]

**III.A.2.2. Diffusion des rayons X à grand angle :** Réalisée à l'aide d'un diffractomètre Philips avec un compteur Geiger connecté à un ordinateur. Les balayages de diffraction ont été effectués sur une période de 20 minutes dans la plage de  $2\theta$  de 3 à 43°, avec un taux d'échantillonnage de 1 Hz.

Les déterminations par rayons X du degré de cristallinité ont été effectuées par soustraction du composant amorphe correspondant, par comparaison avec le profil totalement amorphe d'un échantillon de PP élastomérique. [Man.99]

**III.A.2.3. Analyse DMTA:** Des relaxations mécaniques dynamiques ont été mesurées avec un analyseur thermique mécanique Dynamics MKII, fonctionnant en mode de traction. Le module de stockage,  $E'$ , le module de perte,  $E''$ , et la tangente de perte,  $\tan\delta$ , de chaque échantillon ont été obtenus en fonction de la température sur une plage de -150°C à 150 °C (cette dernière température a été modifiée en fonction de la température de fusion de l'échantillon), à des fréquences fixes de 1, 3, 10, 30 Hz, et à un taux de chauffage de 1,5 °C/min.

**III.A.2.4. Test de micro-dureté:** Les mesures de micro-dureté (MH) ont été effectuées à l'aide d'un indenteur Vickers fixé à un testeur de micro-dureté Leitz. La charge utilisée était de 0,98 Newton (N), avec un cycle de charge de 25 s.

**III.A.2.5. Observation au microscope optique:** un microscope optique (modèle Amplitval de Carl Zeiss Jena) a été utilisé pour les études morphologiques. Les échantillons ont été placés entre des lames de verre, fondus au-dessus du point de fusion, refroidis à 115 °C et à 130°C (pendant 90 minutes) pour le métallocène et le Ziegler-natta PP, respectivement, avec une

vitesse de cristallisation de 4 °C/min. La structure a été examinée à température ambiante sous des polariseurs croisés. Il est important de noter que 115 °C et 130 °C sont, respectivement, la température de cristallisation de m-iPP et z-iPP obtenue à partir de mesures DSC (voir la Figure 2 pour m-iPP par exemple).

### III.A.3. Résultats et discussion:

- L'Effet des agents de nucléation sur la cristallinité, les propriétés thermiques et la micro-dureté du polypropylène métallocène isotactique sont regroupé dans le tableau III-A-1.

**Tableau III-A-1** : Effet des agents de nucléation sur la cristallinité, les propriétés thermiques et la micro-dureté du polypropylène métallocène isotactique

Echantillon	cristallinité m1	cristallinité m2	Tg <sub>1</sub> °C	Tg <sub>2</sub> °C	Tf <sub>1</sub> °C	Tf <sub>2</sub> °C	Tc°C	Micro-dureté (MPa)
mPP	0,42	0,42	2	-3	146	145	103	40±2
n1mPP	0,36	0,30	-3	-7,6	145	147	114	47±1
n2mPP	0,34	0,29	-4	-6	144	146	113	45±1
n3mPP	0,37	0,36	-1,5	-4,7	145	147	111	46±1
n4mPP	0,35	0,33	-2,4	-4,7	146	148	115	46±1
n5mPP	0,36	0,36	-0,24	-5	146	146,5	107	44±2
mPP+6%n5	0,32	0,30	-7	-8,4	146	144,5	113	43 ±1
mPP+10%n5	0,30	0,30	-7	-8,5	143,5	146	111	41 ±2

#### Codes utilisés:

Polypropylène métallocène = mPP, numéro de l'agent de nucléation x = nx, mPP+0.3%nx =nxmPP, mPP+y%n5 =y%n5mPP.

Cristallinité m1: représente le taux de cristallinité du PP au premier cycle de chauffage.

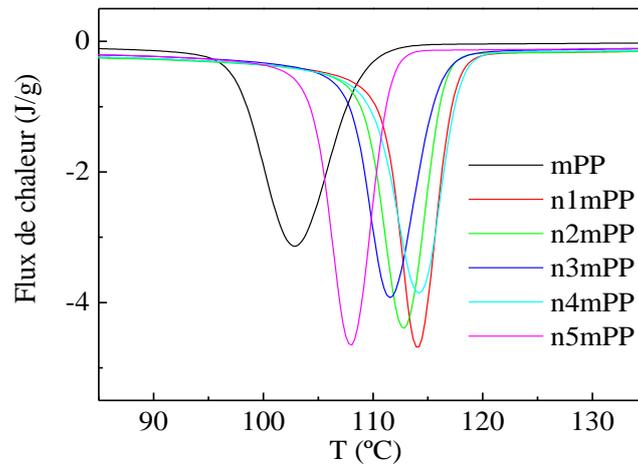
Cristallinité m2: représente le taux de cristallinité du PP au second cycle de chauffage.

Tg: température de transition vitreuse (glass transition temperature).

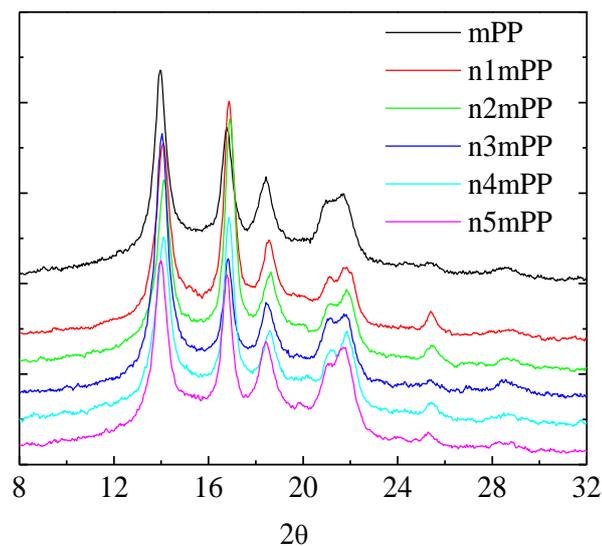
Tf: température de fusion.

Tc: température de cristallisation.

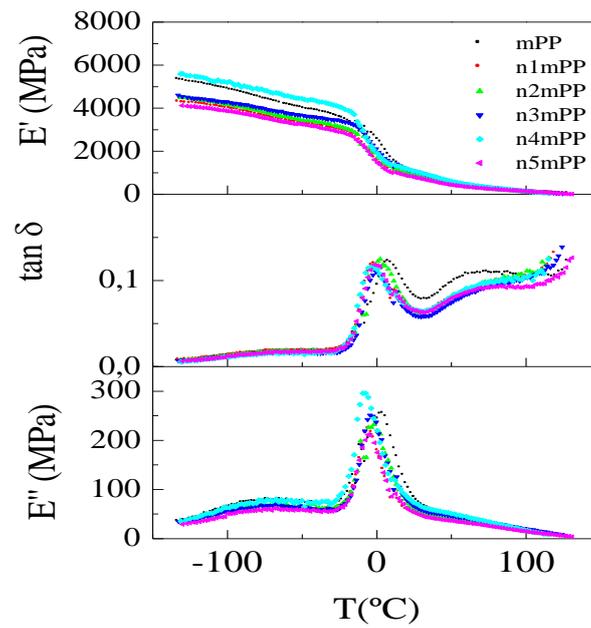
- Les courbes qui vont suivre ont contribué, chacune, au choix de l'agent de nucléation adéquat et au taux de son ajout, les résultats fournis par chaque test se trouvent être complémentaires les uns aux autres.



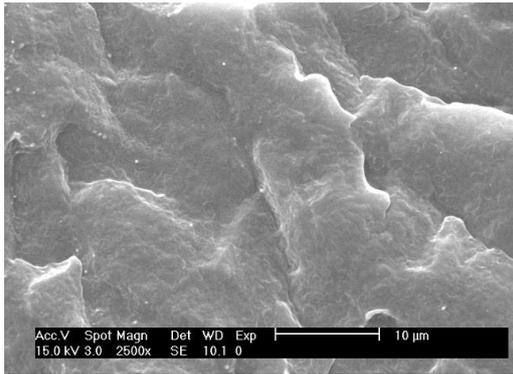
**Figure III-A-1:** courbes DSC correspondant à la cristallisation du m-PP contenant 0,3% d'agents de nucléation  $\alpha$  et  $\beta$



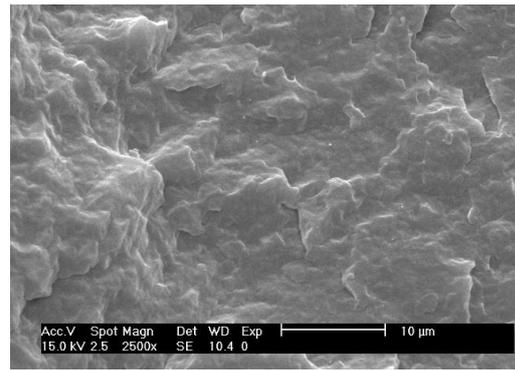
**Figure III-A-2:** Courbes de diffraction des rayons X du mPP dopé avec les agents de nucléation  $\alpha$  et  $\beta$  (0.3 % en poids du nucléant)



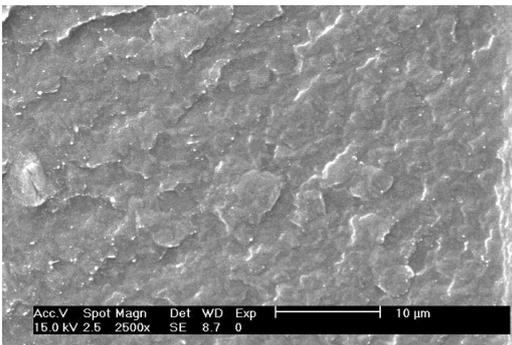
**Figure III-A-3:** Résultats DMTA du mPP dopé avec les agents de nucléation  $\alpha$  et  $\beta$  (0.3 % en poids du nucléant), à 3Hz.



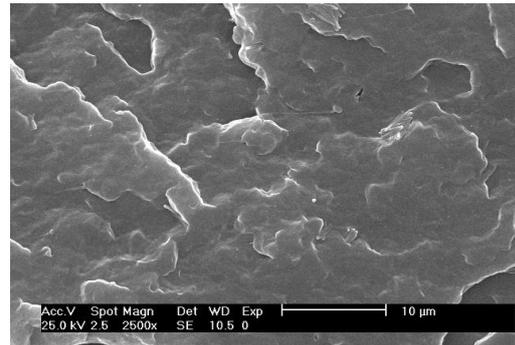
MEB du mPP



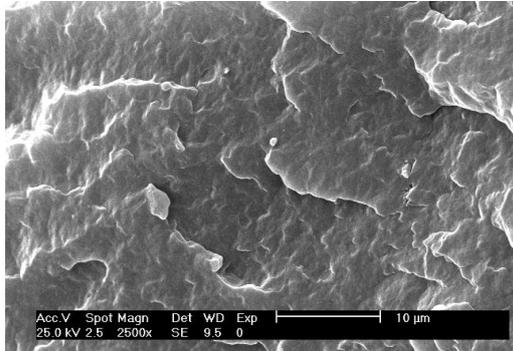
MEB du n1mPP



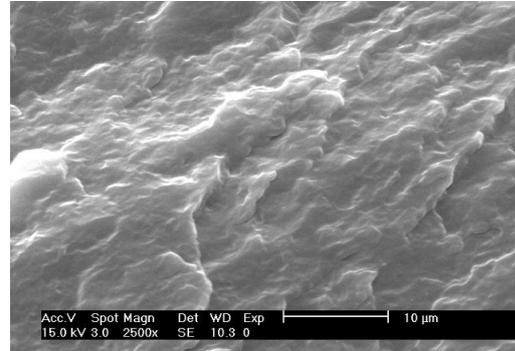
MEB du n2mPP



MEB du n3mPP



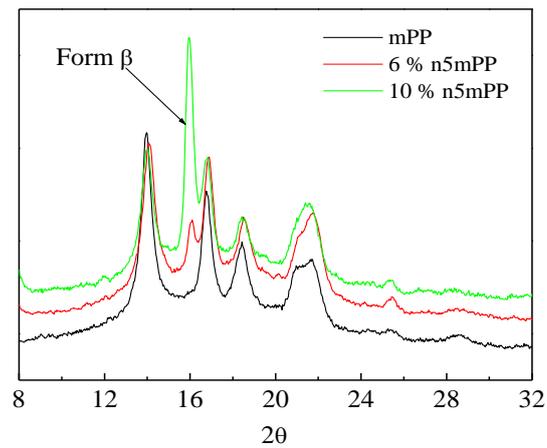
MEB du n4mPP



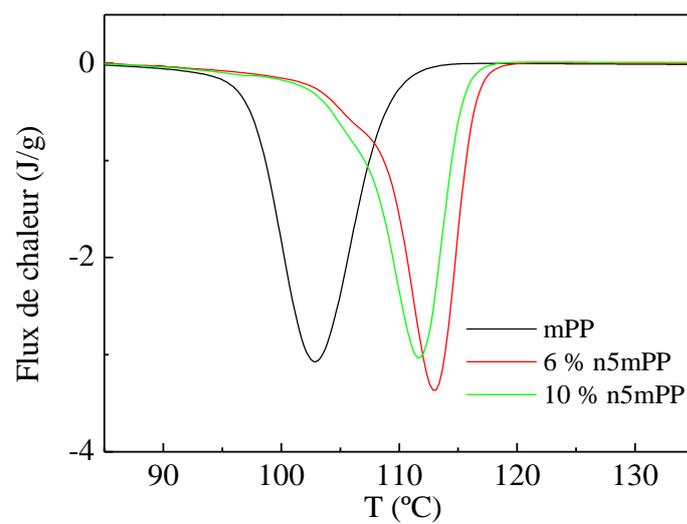
MEB du n5mPP

**Figure III-A-4:** Observation au microscope électronique du mPP dopé avec les agents de nucléation  $\alpha$  et  $\beta$  (0.3 % en poids du nucléant).

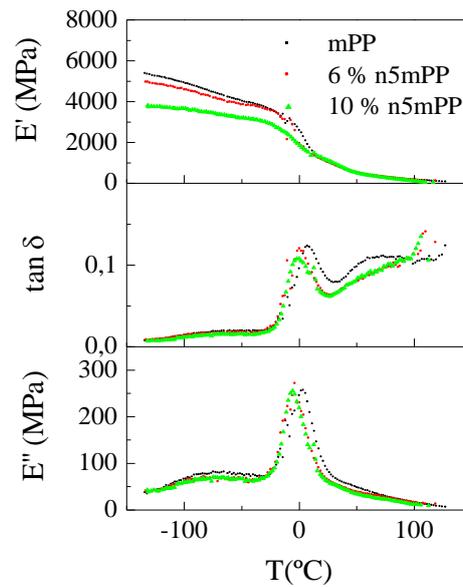
**Remarque:** D'après les résultats obtenus; on remarqué que le taux de l'agent de nucléation  $\beta$  utilisé n'était pas suffisant pour faire apparaître la forme cristalline  $\beta$ , donc on a pensé à augmenter le taux d'addition qui était de 6 et 10%. Finalement la forme recherchée  $\beta$  a été obtenue comme le montre les résultats de rayons X, DSC et DMTA (changement dans l'intensité et la location des relaxations)



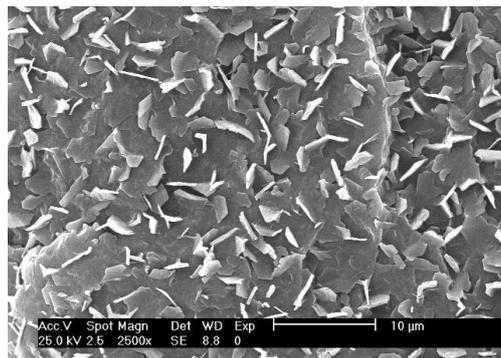
**Figure III-A-5:** Courbes de diffraction des rayons X du mPP dopé avec 6 et 10% en poids du nucléant  $\beta$ .



**Figure III-A-6.** Courbes de DSC correspondant à la cristallisation du mPP dopé avec 6 et 10% en poids du nucléant  $\beta$ .



**Figure III-A-7:** Résultats DMTA du mPP dopé avec 6 et 10% en poids du nucléant  $\beta$ , à 3Hz.



**Figure III-A-8:** Observation au microscope électronique du mPP dopé avec 10% en poids de l'agent de nucléation  $\beta$ .

### Conclusion:

Il a été possible de produire des échantillons de polypropylène avec des vitesses de cristallisation, des degrés de cristallinité et des tailles de sphérolites différents (et avec des proportions variables de phases  $\alpha$  et  $\beta$ ), en ajoutant des quantités adéquates d'agent nucléant et en agissant sur le traitement thermique.

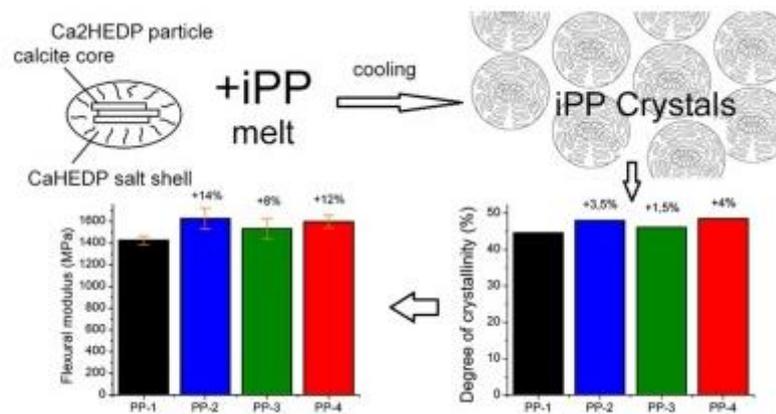
### III.A.4. Quelques travaux de recherche

**1- I.Balkaev** et ses collaborateurs [Bal.20] ont démontré que le sel dicalcique de l'acide 1-hydroxyéthane-1,1-diphosphonique (HEDP) peut être utilisé comme composant d'agents de

nucléation pour le polypropylène isotactique (iPP), l'un des polymères commerciaux les plus utilisés.

Basé sur le sel dicalcique HEDP de nouveaux agents montrent une grande efficacité dans la nucléation des cristaux  $\alpha$  du iPP. A une concentration de 0,25% en poids, les agents de nucléation démontrent une augmentation de la cristallinité (+ 1,5% en composition avec le stéarate de calcium et + 4% - avec le stéarate de zinc). Lorsque l'agent de nucléation à base de sel HEDP dicalcique est ajouté à l'iPP, le module de flexion augmente de 8 à 12 %.

Des hypothèses sont suggérées sur le mécanisme d'action du nouvel agent de nucléation, basé sur sa structure noyau-coque. Le principal composant de l'agent de nucléation, le sel dicalcique HEDP, est synthétisé par une réaction en une étape dans un milieu aqueux non toxique avec des réactifs disponibles dans le commerce. Le protocole synthétique donne un produit finement friable qui ne nécessite pas de broyage supplémentaire. La synthèse est bon marché et respectueuse de l'environnement puisque seule l'eau désionisée est utilisée comme solvant.



**Figure III-A-9:** Effet du taux d'agent de nucléation sur le module de flexion et les degrés de cristallinité du i-PP

**2-J.O.Iroh et J.P.Berry [Iro.96]** ont trouvé que la résistance ultime et le module de Young du polypropylène (PP) et du polypropylène renforcé avec la fibre de verre courte (GRPP) ont augmenté en présence d'un agent de nucléation hétérogène. L'incorporation de l'agent de nucléation a entraîné une amélioration significative de la cristallisation de l'homopolymère de polypropylène. Les fibres de verre courtes ont nucléé la matrice de polypropylène dans la mesure où la cristallisation et la morphologie de la matrice diffèrent sensiblement de l'homopolymère. La résistance à la rupture et le module de Young du benzoate de sodium, du polypropylène nucléé (NPP), du polypropylène court nucléé renforcé par des fibres de verre (NGRPP) et des échantillons non nucléés, augmentaient avec la diminution de la température.

Les composites nucléés ont montré une diminution de la résistance au cisaillement interfaciale et une augmentation du module de Young.

**3-Cui** et ses collaborateurs [Cui.18] ont conçu et développé un processus en deux étapes pour la préparation des fibres de verre (GFs). L'approche complémentaire combinait le renforcement (GFs) et la régulation des agents de nucléation  $\beta$  à l'aide de N,N dicyclohexyl 2,6 naphthalène dicarboxamide (TMB 5) en présence du polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-MA) par mélange par extrusion. L'influence du (TMB 5) et des (GFs) sur les propriétés mécaniques et le comportement de cristallisation de PP a été étudiée par essai mécanique, la DRX, la DSC, et le MEB. Un effet complémentaire distinct des (GFs) et de l'agent de nucléation  $\beta$  (TMB5) sur les propriétés mécaniques et le comportement de cristallisation du PP a été observé.

Les résultats ont montré que l'ajout de 20 % en poids de FB et de 0,1 % en poids de TMB 5 dans la matrice PP avec le processus en deux étapes pourrait entraîner une augmentation significative de ses propriétés mécaniques : plus précisément 64,8 % d'amélioration de la résistance à la traction, 107,1 % d'amélioration du module de flexion, et une augmentation de 167,7 % de la résistance aux chocs notés par rapport à celle du PP pur. De plus, la combinaison de TMB 5 et de GF a non seulement favorisé l'adhérence interfaciale, mais aussi amélioré considérablement les propriétés mécaniques globales. Le processus complémentaire a fourni une approche alternative pour le développement de PP avec des ténacité et une rigidité équilibrées.

**4- Cui** et ses collaborateurs [Cui.17] ont étudié les propriétés mécaniques et morphologies du polypropylène modifié (PP) à l'aide d'une combinaison de fibres de verre (FV) et d'agents de nucléation  $\alpha$  (TMP-6 ou TMA-3) avec différents taux en présence d'un agent de compatibilisation, pendant le mélange à l'état fondu et le moulage par compression. Les caractéristiques structurales et les propriétés des composites PP modifiés ont été analysées. Les résultats ont indiqué que les TMP-6/FV/PP et TMA-3/FV/PP affichaient des performances mécaniques nettement supérieures à celles des TMP-6/PP, TMA-3/PP et PP pur. L'influence du type et de la concentration des  $\alpha$ -NA sur la morphologie et le comportement de cristallisation des composites PP a également été étudiée. Par rapport à celle du composite FV/PP, la résistance à l'impact du TMA-3/GF/PP a augmenté jusqu'à 179,4 J m<sup>1</sup> à 0,2 % en poids du TMA-3 avec des améliorations modérées de la résistance à la traction et du module de flexion. La microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé qu'il y avait

une bonne adhésion à l'interface entre les FV et la matrice PP. Cette méthode offre une autre approche pour la conception de nouveaux composites en PP.

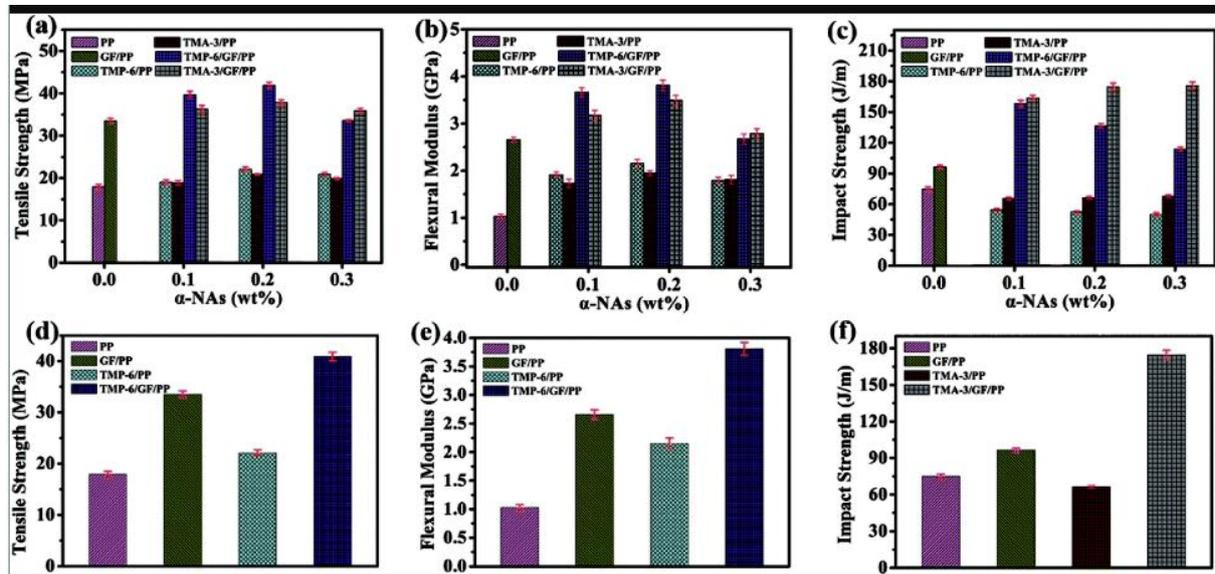


Figure III-A-10: Effet de différents taux d'agent de nucléation sur différentes propriétés mécaniques du i-PP

**Références bibliographiques**

- [Li.02] X. Li, K. Hu, M. Ji, Y. Huang, G. Zhou, J. Appl. Polym. Sci, 86, 633,2002.
- [Xu.05] W. Xu, D. C. Martin, E. M. Arruda, Polymer, 46, 455, 2005.
- [Li.04] H. Li, X. Zhang, Y. Duan, D. Wang, L. Li, S. Yan, Polymer, 45, 8059, 2004.
- [Che.02] H. Chen, J. Karger-Kocsis, J. Wu, J. Varga, Polymer, 43, 6505,2002.
- [Isa.99] J.R. Isasi, L.Mandelkern, M.J. Galante, R.G.Alamo; J.Polym.Sci. Part B: Polym. Phys. Vol.37,p.323, 1999.
- [Man.99] S.Mansel, E.Perez, R.Benavente, J.M.Perena, A.Bello, W. Roll, R.Kirsten, S.Beck, Macromol. Chem. Phys. 200, 1292, 1999.
- [Bal.20] I.Balkaev, V.Neklyudov, V.Starshinova, M.Stolov, L. M.Amirova, A.Ziyatdinova, R.R.Amirov; Novel nucleating agents for polypropylene and modifier of its physical-mechanical properties; Materials today communications, 101783, October 2020
- [Iro.96] J.O.Iroh et J.P.Berry, Mechanical properties of nucleated polypropylene and short glass fiber-polypropylene composites; European polymer journal, Vol.32,12, pp.1425-1429,1996.
- [Cui.18] L.Cui, P.Wang, Y.Zhang, X.Zhou, L.Xu, L.Zhang, L.Zhang, L.Liu, X.Guo; Glass fiber reinforced and  $\beta$ -nucleating agents regulated polypropylene: A complementary approach and a case study; Applied polymer, Vol.135,5,2018.
- [Cui.17] L.Cui, P.Wang, Y.Zhang, L.Zhang, Combined effect of  $\alpha$ -nucleating agents and glass fiber reinforcement on a polypropylene composite: a balanced approach, RSC Advances, Vol.7(68), pp.42783-42791,2017.

## PARTIE B: EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES DU POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE

### III.B.1. Matériaux utilisés:

Deux types de polypropylène isotactique commercial, le Ziegler Natta (z-iPP) et le métallocène (m-iPP), fournis par Repsol et BASSELL respectivement ont été utilisés.

L'agent de nucléation est un mélange d'acide pimélique et de stéarate de calcium fourni par FLUKA, il est connu pour être un agent de nucléation bêta  $\beta$  très sélectif.

La caractérisation des polymères est résumée dans le tableau III-B-1.

**Tableau III-B-1:** Caractéristiques des échantillons (i-PP)

Echantillon	$10^{-3} M_w$	$M_w/M_n$	IF <sup>a</sup>	% [mmmm]	Défauts stéréo (%)	régio-défauts (%)	Défauts totaux (%)
m-iPP	180	2,1	60	94,3	0,94	0,89	1,83
z-iPP	349	4,0	8,5	91,8	-	-	-

m-iPP: i-PP métallocène

z-iPP: i-PP ziegler-Natta

IF<sup>a</sup> 230°C/2.16 kg: Indice de fluidité

### III.B.2. Préparation des échantillons de PP :

- La résine de PP a été dopée avec 1% et 5% en poids d'agent de nucléation, le rapport d'acide pimélique au stéarate de calcium était de (1:2). L'agent de nucléation a été mélangé à l'iPP qui contient 0,2% d'irganox 1076, à l'aide d'un mélangeur interne, la température du mélange à l'état fondu était de 180°C et la vitesse de 40 tours par minute pendant 10 minutes.

- Des films et des éprouvettes pour la caractérisation des échantillons ont été préparés par moulage par compression dans la presse de marque "Collin" entre les deux plaques chaudes à 200°C pour le PP conventionnel et 190°C pour le PP métallocène et la pression entre les deux plaques était de 20-30 bar.

- Deux traitements thermiques différents ont été utilisés: Le premier une trempe rapide, notée (Q), entre les plaques d'acier refroidies avec de l'eau après la fusion du matériau dans la presse.

Le deuxième, noté (S), est un refroidissement lent de l'état fondu jusqu'à la température ambiante. Les différents échantillons et le contenu en agent de nucléation sont désignés comme suit:

La lettre z ou m pour le iPP Ziegler-Natta ou le iPP métallocène, respectivement, suivi du pourcentage en poids de l'agent de nucléation et du code correspondant pour les conditions de

refroidissement. Par exemple, le m5-Q désigne un spécimen d'iPP métallocénique contenant 5 % d'agent de nucléation et trempé à partir de l'état fondu dans la presse.

### **III.B.3. Caractérisation des polymères:**

#### **III.B.3.1. Mesures par DSC:**

Des masses entre 4 et 6 mg environ de chaque échantillon ont été conservées dans un récipient en aluminium et utilisé pour des l'analyse par DSC. Chaque expérience a été immédiatement précédée d'un cycle thermique complet composé de chauffage, d'équilibrage et de refroidissement, de sorte que l'histoire thermique précédente soit effacée pendant le chauffage et l'équilibrage et que la vitesse de refroidissement constante établit une histoire thermique commune pour tous les essais.

L'équipement utilisé est un calorimètre "Perkin Elmer DSC7" connecté à un système de refroidissement et étalonné avec différentes normes standard.

Pour la détermination de la cristallinité, une valeur de 209 J/g a été prise comme enthalpie de fusion de l'iPP parfaitement cristallin. [Isa.99]

#### **III.B.3.2. Diffusion des rayons X à grand angle :**

Les diagrammes de diffusion des rayons X à grand angle (WAXS) ont été enregistrés en mode réflexion, à température ambiante, à l'aide d'un diffractomètre "Philips" avec un compteur "Geiger" connecté à un ordinateur. Un rayonnement Cu K $\alpha$  filtré a été utilisé. Les balayages de diffraction ont été collectés sur une période de 20 min dans la gamme  $2\theta$  de 3 à 43°, sous une fréquence de 1Hz.

Le goniomètre a été étalonné avec un étalon de silicium. Les déterminations aux rayons X du degré de cristallinité ont été effectuées par soustraction du composant amorphe correspondant par comparaison avec le profil totalement amorphe d'un échantillon de PP élastomère. [Man.99]

#### **III.B.3.3. Analyse DMTA:**

Des relaxations mécaniques dynamiques ont été mesurées avec un analyseur thermique mécanique "Dynamics MKII", fonctionnant en mode de traction. Le module de stockage E', le module de perte E'' et la tangente de perte  $\tan\delta$  de chaque échantillon ont été obtenus en fonction de la température sur une plage de -150°C à 150°C (cette dernière température a été modifiée en fonction de la température de fusion de l'échantillon), à des fréquences fixes de 3Hz, et à une vitesse de chauffe de 1,5 °C/min. Des bandes d'environ 2,5 mm de largeur et 15 mm de longueur ont été découpées à partir des feuilles moulées.

**III.B.3.4. Essai de traction:**

Des éprouvettes de 2 mm de largeur et de 15 mm de longueur ont été étirées de façon uniaxiale dans un dynamomètre type "Instron" modèle 4301, avec une vitesse de 10mm/min. Les différents paramètres mécaniques ont été obtenus à partir des courbes contraintes-déformations correspondantes. Les résultats sont exprimés comme la valeur moyenne de trois échantillons.

**III.B.3.5. Test de micro-dureté:**

Les mesures de micro-dureté (MH) ont été effectuées à l'aide d'un indenteur "Vickers" fixé à un testeur de micro-dureté de marque Leitz. La charge utilisée était de 0,98 Newton (N), avec un cycle de charge de 25 s. Les valeurs MH en MPa (Mega Pascal) ont été calculées selon la relation:

$$MH = 2 \sin 68 (P/d^2)$$

Où: \* P (en N) est la charge de contact

\* d (en mm) est la longueur diagonale de la zone d'indentation projetée.

**III.B.3.6. Test de la résistance aux chocs (Izod) :**

Le test a été réalisé à l'aide d'un appareil de marque "Ceast-Resil", consistant fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau de 7,5 J et incliné par un angle de 150° et un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours de l'impact.

L'éprouvette sans entaille a été préparée selon les dimensions (63×12,7×2) mm<sup>3</sup> et a été encastrée verticalement à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité. La résistance au choc des éprouvettes est exprimée par la relation:

$$an = \frac{An}{b \times h} \times 10^3$$

**an:** Résilience de l'éprouvette (kJ/m<sup>2</sup>);

**An:** Energie cinétique pour rompre l'éprouvette en joules;

**b:** Largueur de l'éprouvette en millimètres;

**h:** Épaisseur de l'éprouvette en millimètres.

**III.B.3.7. Observation au microscope optique:**

Un microscope optique (modèle "Amplival" de Carl Zeiss Jena) a été utilisé pour les études morphologiques. Les échantillons ont été placés entre des lames de verre, fondus au-dessus du point de fusion, refroidis à 115 °C et à 130°C (pendant 90 minutes) pour le métallocène et le Ziegler-natta PP, respectivement, sous une vitesse de cristallisation de

4°C/min. La structure a été examinée à température ambiante sous des polariseurs croisés. Il est important de noter que 115°C et 130°C sont, respectivement, la température de cristallisation de m-iPP et z-iPP obtenue à partir de mesures DSC (voir la **Figure III.B.2** pour m-iPP par exemple).

### III.B.4. Résultats et discussion:

#### III.B.4.1. Propriétés thermiques (DSC) et structurales (WAXS):

- Les courbes DSC pour les iPP conventionnels z-iPP et m-iPP, purs et avec différentes teneurs en agent de nucléation) sont montrées sur la **figure III.B.1**.

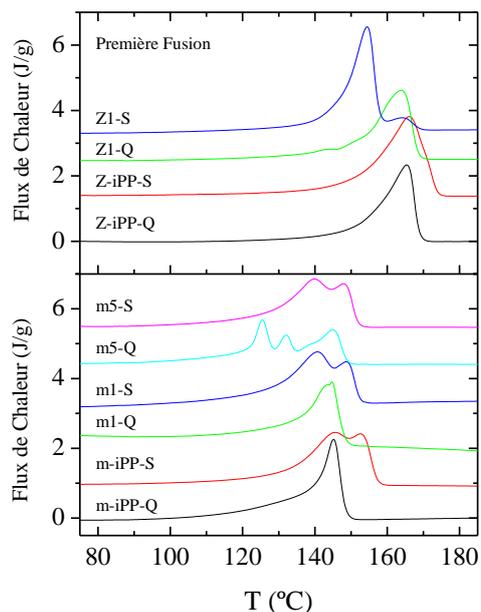
Les échantillons z1-Q et z1-S montrent un pic de fusion large. La température de fusion des différents échantillons se situe autour de 165°C sauf pour le z1-S, dont le pic principal apparaît 10°C plus bas que les autres et se chevauche sur un autre petit endotherme à environ 165°C.

Ces résultats peuvent être dus à la présence de deux populations cristallines différentes de tailles distinctes ou à l'existence de deux modifications cristallines différentes. On rapporte que la température de fusion de la phase  $\beta$  dans l'iPP est à environ 158°C, tandis que la forme  $\alpha$  fond à environ 165°C. [Rom.04]

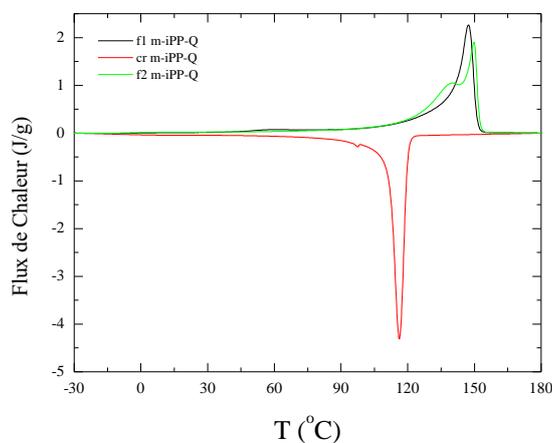
D'autre part, le graphe du bas de la **figure III.B.1** montre les différents comportements présentés par le m-iPP, plusieurs endothermes sont perceptibles en fonction de l'histoire thermique et du contenu en agent de nucléation.

- La deuxième courbe de fusion de la **figure III.B.2** de m-iPP-Q montre un pic de fusion principal à 145°C et un petit pic à 136°C, correspondant, respectivement, à la fusion du cristal  $\alpha$  et à la petite proportion de la phase  $\gamma$  présente dans l'échantillon, comme déduit de son profil WAXS représenté sur la **figure III.B.3**. L'échantillon m-iPP-S présente plus clairement les deux pics endothermiques attribués à la fusion des deux types de cristaux existants  $\gamma$  et  $\alpha$ , comme le montrent également les mesures de diffraction des rayons X.

- L'origine des deux endothermes est différente dans les cas de z-iPP et m-iPP, car les processus de fusion-recristallisation-fusion sont responsables dans le premier alors que la présence de deux modifications cristallines engendre les deux pics dans le second échantillon. Il faut dire que la phase  $\gamma$  est favorisée en cristallisation isotherme à haute température et en cristallisation dynamique à faibles vitesses de refroidissement. La coexistence de ces deux polymorphes se retrouve également dans les spécimens m1-S et m5-S. Curieusement, et malgré la présence de 1% d'agent de nucléation, aucune modification  $\beta$  n'est formée dans aucun des m1 échantillons, comme déduit des diffractogrammes de rayons X correspondants, sur la **figure III.B.3**.



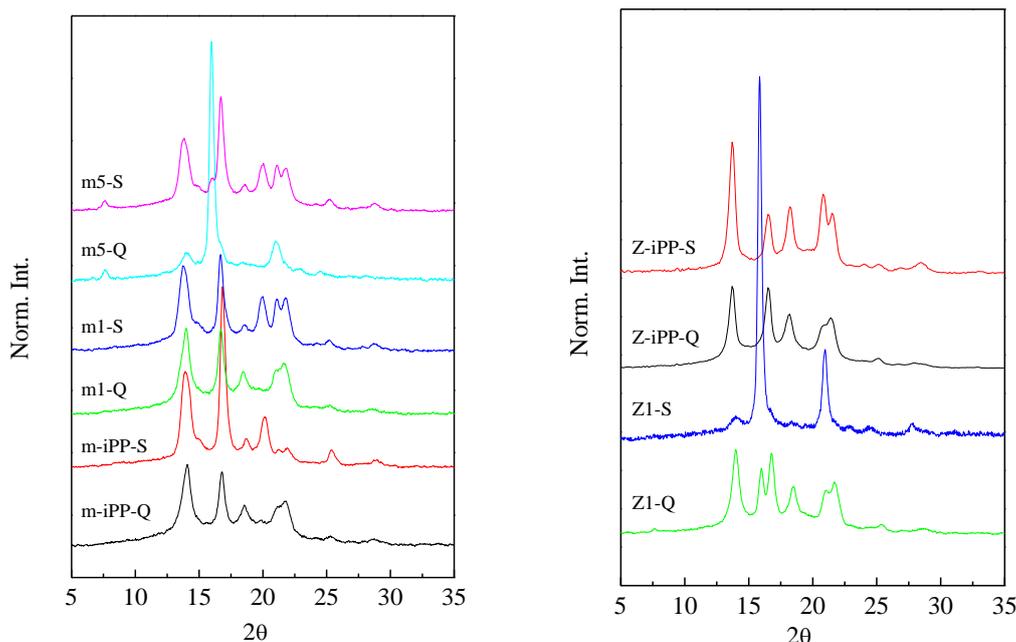
**Figure III.B.1:** Courbes de fusion DSC pour les échantillons indiqués dans la figure avec les différents traitements thermiques. Les courbes correspondent à la première fusion à 20°C/min.



**Figure III.B.2:** Courbes DSC correspondant à la première fusion f1 et deuxième f2 et la cristallisation cr pour le polypropylène métallocène obtenue avec le traitement thermique de la trempe Q (m-iPP-Q) à 20°C/min.

L'échantillon métallocénique trempé avec la teneur la plus élevée en agent de nucléation, m5-Q, présente de multiples endothermes. Le pic de température le plus bas apparaît à environ 124 °C et correspond maintenant à la fusion de la fraction de cristallites  $\beta$  (voir diagramme WAXS sur la **figure III.B.3**).

Ceci est suivi d'un petit endotherme attribué aux processus de fusion-recristallisation-fusion de ces cristallites  $\beta$  et d'un autre asymétrique qui implique une petite quantité de cristaux  $\gamma$  et ceux sous la forme  $\alpha$ . La détermination, à partir de l'endotherme de fusion, de la proportion relative de chaque modification existant dans l'échantillon initial, à température ambiante, n'est pas simple, les profils de diffraction des rayons X étant plus adaptés à cette quantification.



**Figure III.B.3:** Diffractogrammes des rayons X, à température ambiante, pour les différents échantillons.

- Les mesures WAXS fournissent des informations sur le type de modification cristalline présente ainsi que sur le degré de cristallinité. Quoiqu'il en soit, les combinaisons linéaires appropriées sont illustrées sur la **figure III.B.4** pour les trois pures modifications, où les indices de Miller correspondants sont également présentés. Les diffractogrammes des rayons X correspondant aux différents échantillons sont représentés sur la **figure III.B.3**. Le z-iPP sans nucléant  $\beta$  cristallise dans la modification  $\alpha$  indépendamment du traitement thermique Q et S. Les z-iPP-S présentent des pics de diffraction plus étroits que ceux exposés par l'échantillon Q en raison de sa structure plus parfaite et de sa cristallinité plus élevée. La modification  $\beta$  peut être observée si 1% en poids de  $\beta$  NA est ajouté, et spécialement lorsqu'un refroidissement lent est appliqué pendant le traitement. Les diffractions caractéristiques de la forme  $\beta$  trigonale sont situées à des angles de diffraction de  $16,2^\circ$  et  $21,2^\circ$ .

La teneur en phase  $\beta$  dans l'iPP cristallin était généralement estimée à l'aide de l'expression proposée par Turner-Jones et coll. [Tur.64]

$$K_{\beta} = \frac{H_{\beta 1}}{H_{\beta 1} + (H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3})}$$

Où  $H_{\beta 1}$  est la hauteur de la diffraction  $\beta$  la plus forte à environ  $16,1^{\circ}$  et  $H_{\alpha 1}$ ,  $H_{\alpha 2}$  et  $H_{\alpha 3}$ , sont les hauteurs des trois premiers pics, apparaissant respectivement à environ  $14,1$ ,  $16,9$  et  $18,6^{\circ}$ . Mais les valeurs  $K_{\beta}$  ne représentent pas avec précision la proportion réelle de cristaux  $\beta$ .

- Maintenant que les moyens informatiques sont facilement disponibles, la prise en compte de tous les pics de diffraction est le protocole le plus approprié pour déterminer la proportion des différents polymorphes, comme cela a été fait pour le calcul des valeurs présentées dans le **tableau III.B.2**.

**Tableau III.B.2:** Le taux global de cristallinité déterminé par rayons X, le pourcentage de chaque modification, l'enthalpie totale de fusion normalisée <sup>a</sup>, le degré de cristallinité déterminé par DSC <sup>b</sup> et l'enthalpie correspondant au cristal parfait (100) en considérant la cristallinité par diffraction des rayons X (WAXS).

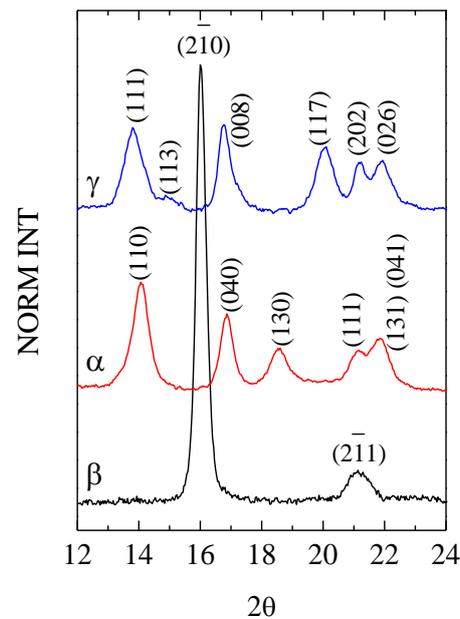
spécimen	$f_c^{\text{WAXS}}$	% de chaque forme			$\Delta H^{\text{norm}}$ (J/g)	$f_c^{\text{DSC}}$	$\Delta H^{100}$ (J/g)
		$\beta$	$\alpha$	$\gamma$			
z1-Q	0,60	12	88	0	97	0,47	162
z1-S	0,66	91	9	0	107,5	0,52	161
m1-Q	0,56	0	72	28	89	0,43	159
m1-S	0,63	0	22	78	99,5	0,48	158
m5-Q	0,55	71	20	9	86	0,41	156
m5-S	0,62	3	26	71	98	0,47	158

<sup>a</sup> Normalisé à la teneur réelle en iPP de l'échantillon. <sup>b</sup> En supposant une enthalpie de 209 J/g.

- Contrairement à ce qui est observé en z1-S, le spécimen m1-S ne montre aucun signe de polymorphe  $\beta$ , les cristallites de type  $\gamma$  sont trouvés en proportion majeure. Cependant, si la teneur en agent de nucléation est augmentée, pour l'échantillon m5-S, une petite quantité de phase  $\beta$  est développée avec les modifications  $\gamma$  et  $\alpha$ . La teneur en cristallites  $\beta$  est

significativement plus élevée si une trempe à partir de la fusion est imposée pendant le traitement, comme on le voit pour m5-Q sur la **figure III.B.3**. En plus de ce polymorphe  $\beta$ , la forme  $\alpha$  est également observée. Ce comportement est complètement différent de celui montré par z-iPP.

Dans un travail précédent [Kra.07], la compétition entre les formes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  a été trouvée en fonction de la vitesse de refroidissement et de la température de cristallisation isotherme et une diminution de la teneur en phase  $\beta$  a été observée alors que la quantité de cristallites de type  $\gamma$  a subi une augmentation. La formation de cristaux bêta dans les copolymères et les terpolymères d'iPP, obtenue par l'addition d'un agent de nucléation  $\beta$ , s'est avérée être fortement dépendante du type de comonomère et des conditions de cristallisation en raison de la compétition de la forme  $\gamma$ . [Cav.17]



**Figure III.B.4:** Diffractogrammes des rayons X correspondant aux trois modifications des cristaux purs. Les indices Miller sont indiqués.

### III.B.4.2. Propriétés mécaniques DMA, Traction, Micro-dureté et Résistance aux chocs:

- L'évaluation du comportement mécanique présenté par ces échantillons est une préoccupation très intéressante en raison des changements considérables que l'incorporation d'agents de nucléation  $\beta$ - NA provoque dans la structure cristalline.
- Dans ce travail, le comportement viscoélastique a été étudié. Les processus de relaxation observés dans les iPP conventionnels ont fait l'objet d'innombrables investigations.

Celles-ci ont montré la présence de trois relaxations différentes:  $\gamma$ ,  $\beta$  et  $\alpha$  par ordre

croissant de température.

- Cependant, peu de travaux se sont concentrés sur les mécanismes de relaxation du métallocène iPP et l'influence de  $\beta$ -NA. La relaxation  $\gamma$  varie peu avec la cristallinité et a été attribuée aux mouvements locaux des groupes "méthyle" dans la phase amorphe de l'iPP.

- La relaxation  $\beta$  a été identifiée avec la transition vitreuse de la fraction amorphe de l'iPP, bien que les interactions avec la phase cristalline soient une variable à considérer. Elle est située à environ 0°C, indépendamment du type d'iPP (Ziegler-Natta ou métallocène), la présence de NA et des différents traitements thermiques n'ont pas d'influence significative sur sa localisation et son intensité.

- Enfin, la relaxation  $\alpha$  est liée aux mouvements au sein de la phase cristalline de l'iPP, et il a été rapporté que cette relaxation est due à la diffusion de défauts dans le cristal.

- Les principales différences entre l'iPP conventionnel et l'iPP métallocène attribuées au processus  $\alpha$  sont dues à sa localisation et à la distribution des temps de relaxation, apparaissant à des températures plus basses et étant plus étroite, respectivement dans les iPP métallocènes. Ces caractéristiques sont associées à des tailles de cristallites inférieures et à une distribution de taille de cristal plus uniforme, respectivement, dans ces métallocènes iPPs.

#### [Arr.02]

- La **figure III.B.5** montre la tangente de perte  $\tan\delta$  et le module de stockage, à 3 Hz, pour les matériaux étudiés z-iPP et m-iPP purs et  $\beta$ -nucléés avec les deux traitements thermiques S et Q. On voit que la relaxation  $\gamma$  ne change pratiquement pas avec le traitement thermique ou la présence d'agent nucléant pour les différents échantillons.

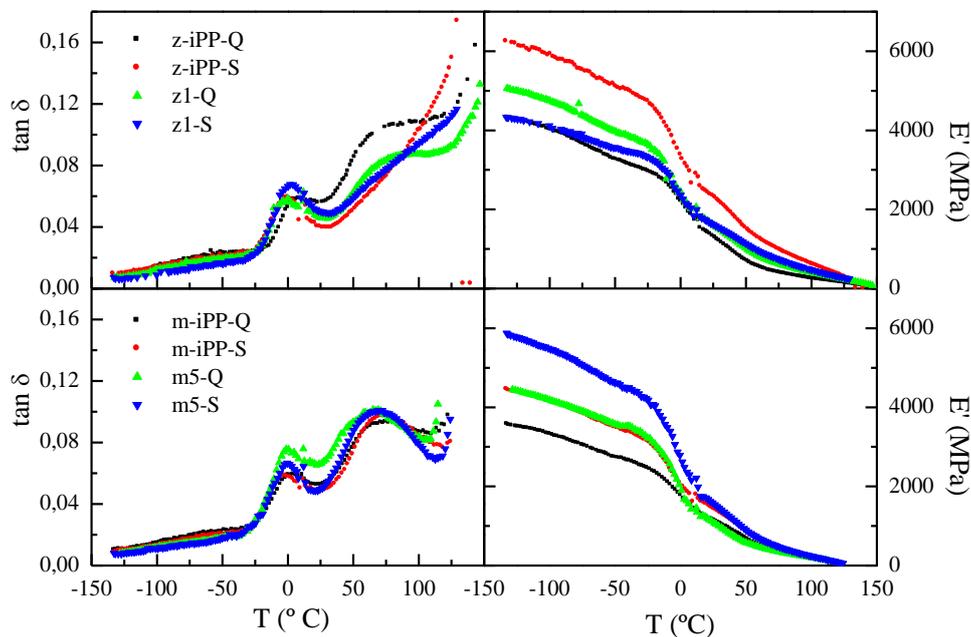
- La localisation de la relaxation  $\beta$  liée à la transition vitreuse est pratiquement inchangée, bien que son intensité soit augmentée quand la teneur en phase  $\beta$  augmente, comme observé dans les échantillons z1-S et m5-Q.

- À propos, la transition cristalline  $\alpha$  se trouve à environ 60-75°C dans  $\tan\delta$ . Son emplacement dépend, tout d'abord, du traitement thermique, étant déplacé à des températures légèrement plus élevées dans les échantillons refroidis lentement, en raison de sa cristallinité plus élevée qui gêne la mobilité dans les régions cristallines comme discuté précédemment. Ce fait est également responsable de l'augmentation constatée du module de stockage dans toute la gamme de températures.

- En général, z-iPP présente des valeurs  $E'$  plus élevées que m-iPP pour les deux traitements thermiques Q et S, respectivement comme indiqué dans le **tableau III.B.3**. Cette caractéristique est attribuée, d'une part, à la taille de cristallite plus élevée que les cristaux

dans z-iPP présentent toujours et, d'autre part, à la coexistence de deux polymorphes ( $\gamma$  et  $\alpha$ ) dans m-iPP.

- L'effet de la présence d'agent de nucléation est vraiment significatif dans la rigidité. Les spécimens où la majorité du réseau cristallin est de forme  $\beta$  montrent les valeurs de module de stockage les plus faibles. Dans le cas du z-iPP nucléé, le développement de ce polymorphe est favorisé dans les échantillons lentement refroidis tandis que le m-iPP avec le refroidissement rapide bénéficie de la formation majeure de ce type de cristallites. L'échantillon m5-S présente la valeur  $E'$  la plus élevée, fait qui indique que la coexistence des trois polymorphes ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) conduit à un bon équilibre dans la rigidité de ces matériaux polypropyléniques.



**Figure III.B.5:** Variation de la tangente de perte et du module de stockage  $E'$  des différents échantillons en fonction de la température. Fréquence de mesure : 3 Hz.

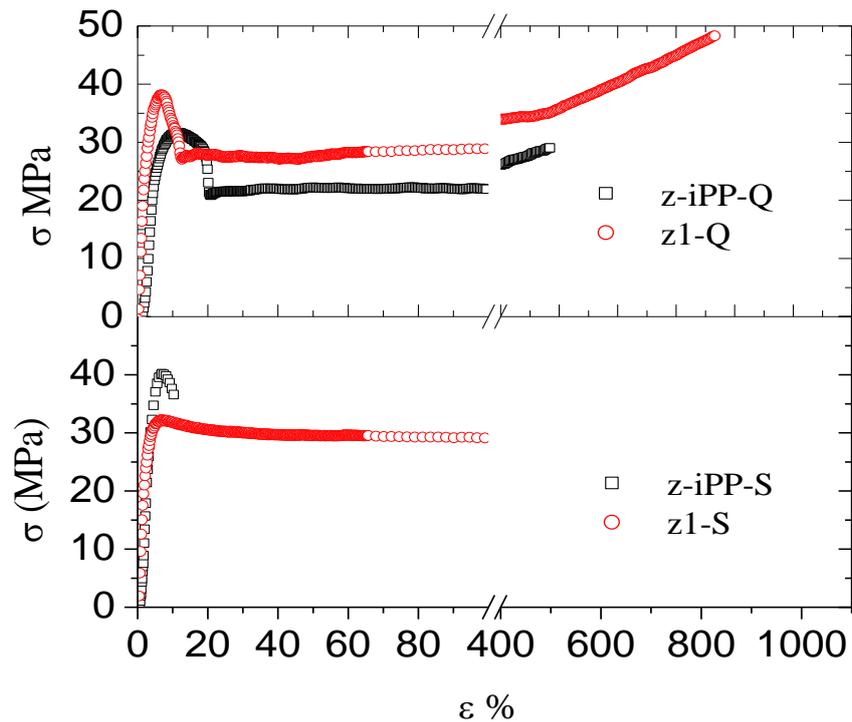
**Tableau III.B.3:** Résultats DMTA, le module de stockage  $E'$  des différents échantillons et traitements thermiques.

Echantillon	$E'$ (MPa) à $-125^{\circ}\text{C}$
z-iPP- S	6300
z-iPP- Q	4600
z1-S	4400
z1- Q	5100
m-iPP- S	4600
m-iPP- Q	3600
m5-S	5900
m5- Q	4400

- Les tracés de contrainte-déformation obtenus, à température ambiante, pour les matériaux étudiés z-iPP nucléé en bêta avec les deux traitements thermiques S et Q sont présentées dans la **Figure III.B.6**. Les valeurs moyennes des caractéristiques de traction sont résumées dans le **Tableau III.B.4**. Il a été démontré que le module d'Young  $E$ , la contrainte  $\sigma_b$  et l'allongement  $\varepsilon_b$  à la rupture du z-iPP  $\beta$ -nucléé sont plus élevés que ceux du z-iPP pur pour les deux traitements thermiques. Les valeurs de  $\sigma_b$  et  $\varepsilon_b$  obtenues avec des échantillons trempés sont plus élevées par rapport à celles obtenues par recuit.

- Ce changement peut être dû à la structure lamellaire particulière (y compris les molécules de liaison) et super-moléculaire de la modification  $\beta$ . [**Che.02**]

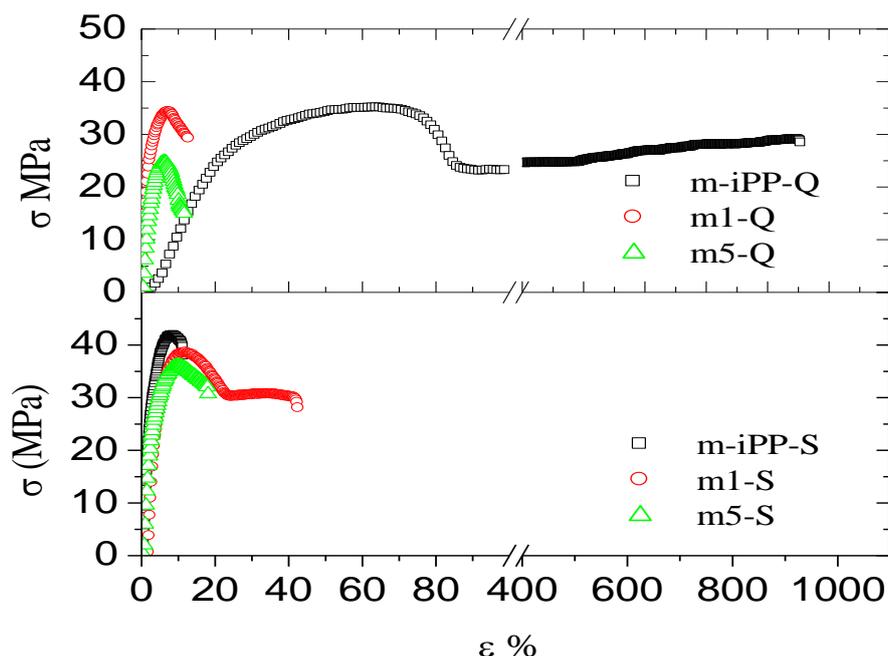
Les auteurs ont rapporté que l'allongement à la rupture du  $\beta$ -PP est bien supérieur à celui de l' $\alpha$ -PP à différentes vitesses de déformation, ce qui implique que la ductilité de l'iPP est considérablement améliorée par l'ajout de  $\beta$ -NA. [**Gra.05**]



**Figure III.B.6:** Les courbes de contrainte-déformation des différents échantillons de polypropylène Ziegler Natta

Les valeurs moyennes du module de Young  $E$ , de la contrainte ultime  $\sigma_b$  et de la déformation ultime  $\varepsilon_b$  pour les matériaux étudiés m-iPP nucléés en bêta sont résumées dans le **tableau III.B.4**. En prenant PP sans aucun nucléant comme matériau de référence, nous pouvons voir l'effet de ramollissement distinct de la modification  $\beta$  se manifeste par des valeurs plus faibles de  $E$  et  $\sigma_b$  dans le traitement thermique la trempé. Ce ramollissement est plus prononcé à la concentration de nucléant plus élevée (5% en poids) (**figure III.B.7**). La plasticité PP a été supprimée car les échantillons se sont cassés immédiatement après avoir atteint la limite d'élasticité. Le traitement S favorise la modification  $\gamma$  tandis que le traitement Q favorise la modification  $\beta$ .

- Par conséquent, l'effet macroscopique ne peut pas être expliqué par les  $\beta$ -cristallites eux-mêmes, mais plutôt par l'ensemble de la structure super-moléculaire.



**Figure III.B.7:** Les courbes de contrainte-déformation des différents échantillons de polypropylène métallocène.

-Les valeurs de la micro-dureté pour les différents échantillons étudiés sont résumées dans le **tableau III.B.4**. Le traitement thermique Q montre des valeurs de micro-dureté des deux types de polypropylène plus faibles que celles obtenues par le traitement S, cette différence peut être directement liée à la différence dans le degré de cristallinité. Dans tous les cas, la présence de l'agent nucléant conduit à des valeurs de dureté notablement inférieures à celles correspondant au polypropylène métallocène sans additif, cela pourrait s'expliquer comme suit: il est bien connu que l'expression qui relie la dureté cristalline  $H_c$  d'un matériau d'épaisseur du cristal  $l_c$  à la valeur  $H_{c^\infty}$  correspondante pour un cristal infini est donnée par:

$$H_c = H_{c^\infty} / (1 + b/l_c)$$

\*Le paramètre  $b$  est ici défini comme:  $2\sigma_e/\Delta h$ ,

\*  $\sigma_e$  étant l'énergie de surface libre,

\* et  $\Delta h$  l'énergie nécessaire à la déformation plastique des cristaux. [Liu.17]

- La valeur  $b$  peut être influencée par le degré d'ordre à la surface du cristal. Par conséquent, la présence de l'agent de nucléation dans le cas du traitement thermique Q, pourrait bien affecter la valeur  $b$  donnant lieu à une diminution de  $H_c$  qui, par conséquent, contribue à une valeur  $H$  globalement plus faible.

**Tableau III-B-4:** Micro-dureté MH et résultats de traction : le module de Young E, la contrainte  $\sigma_b$  et la déformation  $\varepsilon_b$  à la rupture des différents échantillons et traitements thermiques.

Specimen	MH (MPa)	E (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\varepsilon_b$ (%)
z-iPP-S	104	1187	35	15
z-iPP-Q	73	893	40	584
z1-S	102	1430	39	125
z1-Q	95	1198	48	870
m-iPP-S	109	1217	26	12
m-iPP-Q	101	1570	34	470
m1-S	102	1485	29	43
m1-Q	84	1139	23	14
m5-S	75	1441	33	18
m5-Q	70	1040	20	26

- La préparation d'une structure super-moléculaire contrôlée peut conduire à des améliorations significatives des propriétés mécaniques, thermiques et optiques. Quant au polypropylène isotactique (iPP), ses propriétés dépendent essentiellement de sa composition en phase cristalline, qui est due au polymorphisme de l'iPP. Ce qui suit va permettre d'analyser l'influence de la teneur en  $\beta$ -phase dans les deux types de polypropylène et de sa disposition spatiale sur les propriétés mécaniques, en particulier sur sa résistance à l'impact. **[Oba.04]**

- Sur les figures **III.B.8** et **III.B.9**, on a le comportement du polypropylène isotactique au choc, autant pour le m-iPP que le z-iPP. Les tracés des variations de la résilience aux chocs en fonction du taux d'agent de nucléation ajouté montrent différents comportements: selon le taux de l'agent de nucléation et selon le traitement thermique subi par les différents échantillons.

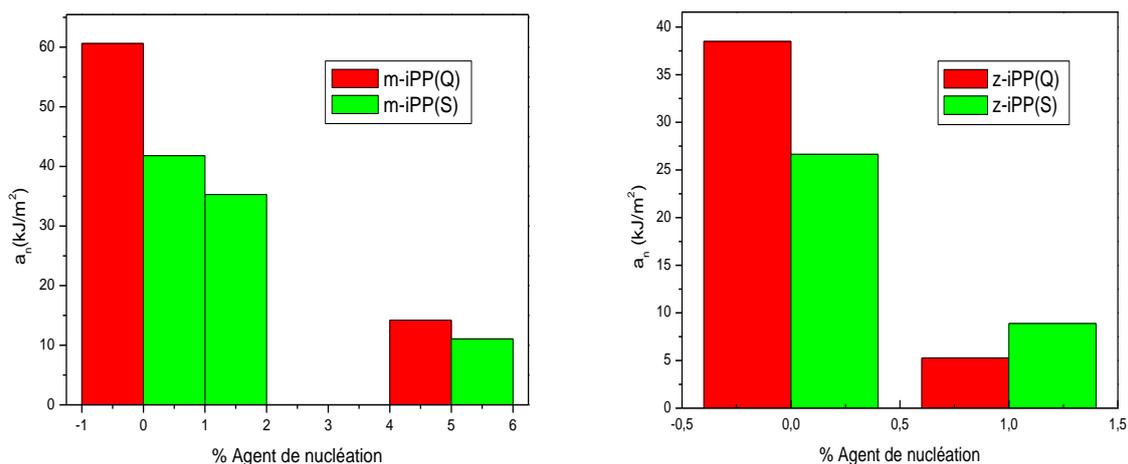
On remarque que le traitement thermique a une grande influence sur le PP vierge (autant pour le

m-iPP que le z-iPP), les échantillons trempés montrent une grande résistance par rapport à ceux refroidis lentement, cette même évolution est remarquée pour le m-iPP nucléé bien que les valeurs se rapprochent. Tandis que pour le z-iPP, l'influence du traitement est atténuée surtout en présence de l'agent de nucléation.

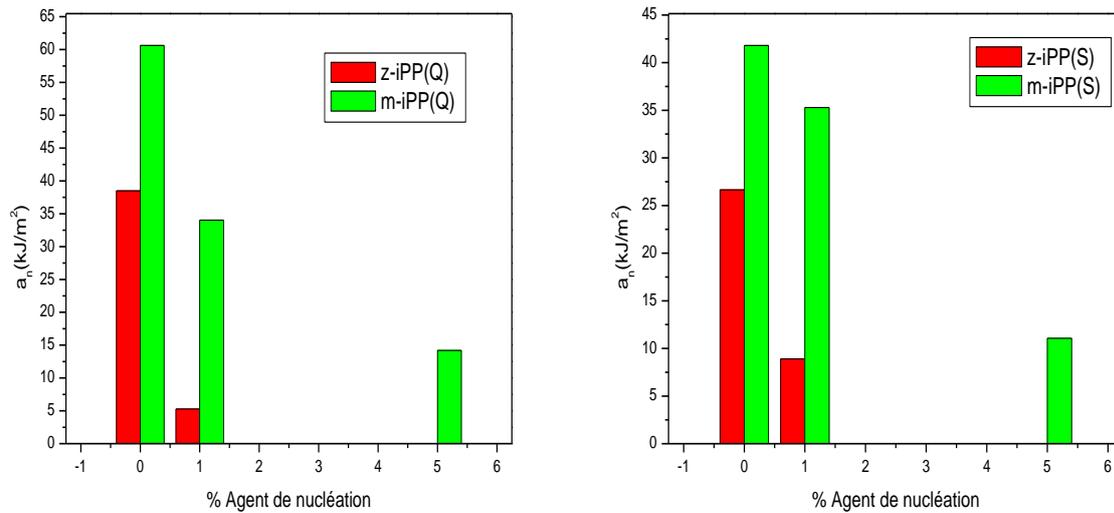
- Comme pour le reste de l'étude, au z-iPP a été ajouté 1% d'agent de nucléation, ce taux a causé une chute considérable de la résilience, à comparer avec le m-iPP qui arbore aussi une diminution importante avec les deux taux d'ajout (1% et 5%). La même évolution est observée lors des deux traitements thermiques.

- Ces résultats des propriétés mécaniques sont en général en accord avec les propriétés de cristallisation. En général, les propriétés mécaniques du PP cristallin dépendent du degré de cristallinité, des dimensions et de l'uniformité de la distribution des sphérolites. Le grain de cristal doit être sensible à la force d'impact. En outre, l'agent de nucléation détermine le degré d'orientation du polymère et améliore le taux de cristallisation, retarde la relaxation du processus de refroidissement de la fonte polymérique. Ceci produira une structure de molécule plus liée parmi l'intra- et l'inter-sphérolites pour améliorer l'enchevêtrement moléculaire entre les grains de cristal .[Zha.12]

Par conséquent, la limite de résistance entre sphérolites augmente, donc il sera bénéfique à l'amélioration de la force d'impact des matériaux. L'ajout de l'agent de nucléation rend le nombre de noyaux augmentant, le taux de cristallisation accélérant, les dimensions sphérolites diminuant, la distribution des dimensions des particules de cristallisation uniforme, ce qui élimine le phénomène de concentration de contraintes sous charge. Elle a démontré que les propriétés de cristallisation de l'IPP sont directement liées aux propriétés mécaniques de l'IPP. [Nit.09]



**Figure III.B. 8:** Effet des différents traitements thermiques et de l'agent de nucléation sur la résistance aux chocs des polypropylènes ziegler-natta et métallocène

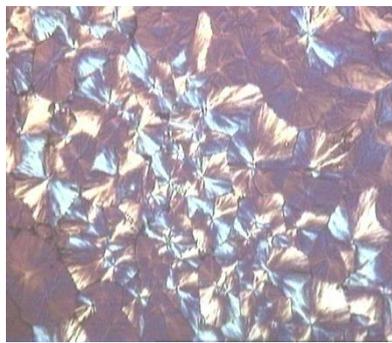


**Figure III.B.9:** Variation de la résistance aux chocs des polypropylènes Ziegler-Natta et métallocène en fonction de l'ajout de l'agent de nucléation

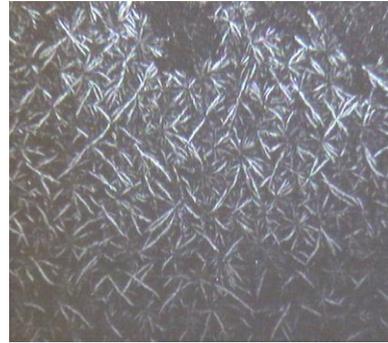
#### III.B.4.3. Propriétés morphologiques par microscope optique:

- On observe quatre types de sphérolites à partir de la fusion dans iPP selon Padden et Keith [Pad.66], ils ont expliqué que les sphérolites de type I présentaient une biréfringence positive dans la direction radiale et une simple croix de Malte avec une structure radiale à ramification grossière en raison de l'orientation cristalline dans les zones amorphes.
- Ils ont en outre rapporté pour les études de diffraction des rayons X du PP que les types les plus courants des sphérolites (type I et type II) peuvent être identifiés comme la structure monoclinique tandis que les sphérolites de type III et de type IV présentant une biréfringence négative sont classés dans le deuxième métastable de formes cristallines  $\beta$ .
- Les conditions thermiques (température de cristallisation, vitesse de refroidissement) de cristallisation régissent non seulement le type, le caractère optique des sphérolites, la composition polymorphe et les caractéristiques thermo-physiques (par exemple, température de fusion  $T_m$ ) des échantillons obtenus, mais influencent également la taille et la distribution de taille des sphérolites. En réduisant la température de cristallisation ou en augmentant la vitesse de refroidissement, la taille - moyenne de la sphérolite diminue en raison d'une augmentation de la densité moyenne des agents de nucléation. Avec l'augmentation de la température, la texture sphérolitique devient relativement grossière avec une extinction irrégulière de la Croix de Malte. [Par.05]

- Des micrographies optiques des grandes sphérolites z-iPP cristallisées à 130°C pendant 90 minutes sont illustrées à la **figure III.B.10** (a), un mélange de sphérolites de forme  $\alpha$  sont identifiées par des couleurs bleues et jaunes aléatoires dans le même quadrant lorsqu'une plaque sensible aux couleurs est insérée. Il est intéressant de noter qu'une biréfringence positive dans le cœur des sphérolites de type mixte est généralement observée, et que là les structures lamellaires sont similaires à celles de la sphérolite de type I. La taille et la forme des sphérolites changent totalement en présence de l'agent de nucléation bêta (**figure III.B.10** (b)), et on peut observer que les lamelles de forme  $\beta$  cristallisent épit-axialement sur les plans latéraux de l'agent de nucléation  $\beta$ .



(a) z-iPP



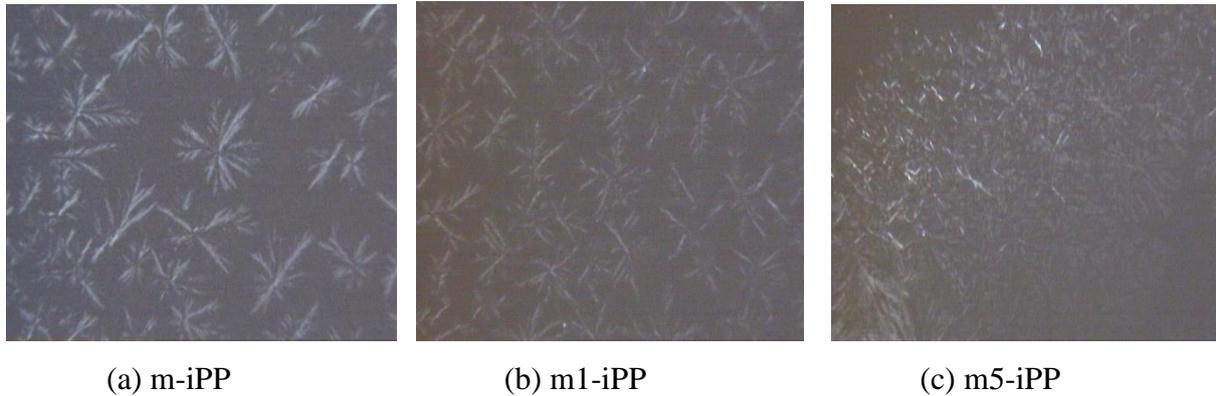
(b) z1-iPP

**Figure III.B. 10:** Observation au microscope optique du polypropylène Ziegler-Natta pur (a) et nucléé (b) cristallisé à 130°C pendant 90 minutes.

Il est intéressant de noter que l'on observe habituellement une biréfringence positive dans les noyaux des sphérolites mixtes, et que les structures lamellaires y sont semblables à celles du sphérolite de type I. La taille et la forme des sphérolites changent totalement en présence de l'agent de nucléation bêta (**figure III.B.10** (b)), et on peut observer que les lamelles de forme  $\beta$  se cristallisent sur les plans latéraux de l'agent de nucléation  $\beta$ .

Des micrographies optiques des sphérolites du i-PP métallocène cristallisés à 115 °C pendant 90 minutes sont représentées sur la **figure III.B.11** (a). Le nombre de sphérolites a augmenté par l'ajout de l'agent de nucléation. Dans le cas du m-iPP avec 1% en poids de NA (**figure III.B.11** (b)), il n'y a pas de changement significatif dans la taille de la sphérolite. Cependant, comme le montre la **figure III.B.11(c)**, l'addition de 5% en poids de NA entraîne une diminution significative des dimensions de la sphérolite. Une morphologie très fine ne permet pas de déterminer précisément la taille des sphérolites. On peut supposer qu'au lieu de sphérolites bien développés, seules des lamelles distribuées au hasard créent la morphologie du m-iPP hautement nucléé. Les arrangements lamellaires morphologiques sont différents

pour les formes  $\alpha$  et  $\beta$ , dans les sphérolites  $\alpha$  on trouve des lamelles radiales et tangentielles. En revanche, il n'y a pas de lamelles tangentielles en forme  $\beta$ .



**Figure III.B.11:** observation au microscope optique du polypropylène métallocène pur (a) et nucléé (b, c) cristallisé à 115°C pendant 90 minutes.

#### III.B.4. Conclusion:

Il a été possible de produire des échantillons de polypropylène avec un degré de cristallinité et des tailles de sphérolites donnés mais avec des proportions variables de phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , en ajoutant de petites quantités d'agent nucléant et en agissant sur le traitement thermique défini dans cette étude. La présence d'agent nucléant a un effet significatif sur la rigidité. Le développement du polymorphe  $\beta$  est favorisé dans les échantillons z-i PP nucléés lentement refroidis, tandis que dans les échantillons m-iPP nucléés, il est favorisé dans les échantillons rapidement refroidis. Une amélioration simultanée de la résistance et de la ténacité a été réalisée avec succès dans le z-iPP PP nucléé, qui est attribué à la morphologie cristalline différente induite par la trempe.

**Références bibliographiques**

- [**Isa.99**] J.R. Isasi, L. Mandelkern, M.J. Galante, R.G. Alamo, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 37, 323, 1999.
- [**Man.99**] S. Mansel, E. Pérez, R. Benavente, J.M. Pereña, A. Bello, W. Roll, R. Kirsten, S. Beck, H.-H. Brintzinger, Macromol. Chem. Phys., 200, 1292, 1999.
- [**Rom.04**] A. Romankiewicz, T. Sterzynski, W. Brostow, Polym. Int., 53, 2086, 2004.
- [**Tur.64**] A. Turner-Jones, J.M. Aizlewood, D.R. Beckett, Makromol. Chem., 75, 134, 1964.
- [**Kra.07**] R. Krache, R. Benavente, J.M. López-Majada, J.M. Pereña, M.L. Cerrada, E. Pérez, Macromolecules, 40, 6871, 2007.
- [**Cav.17**] S. Caveda, E. Pérez, E. Blazquez, B. Peña, R. V. Grieken, I. Suárez, R. Benavente, Polym. Test., 62, 23, 2017.
- [**Arr.07**] J. Arranz-Andrés, B. Peña, R. Benavente, E. Pérez, M.L. Cerrada, Eur. Polym. J. 43, 2357, 2007.
- [**Che.02**] H. Chen, J. Karger-Kocsis, J. Wu, J. Varga, Polymer, 43, 6505, 2002.
- [**Gra.05**] A. Gradys, P. Sajkiewicz, A.A. Minakov, S. Adamovsky, C. Schick, T. Hashimoto, K. Saijo, Mat. Sc. and Eng. A., 413-414, 442, 2005.
- [**Liu.17**] Z. Liu, X. Liu, G. Zheng, K. Dai, C. Liu, C. Shen, R. Yin, Z. Guo, Polym. Test., 58; 227, 2017.
- [**Oba.04**] M. Obadal, R. Čermák, N. Baran; International Polymer Processing Journal of the Polymer Processing Society 19(1), 35-39, 2004.
- [**Zha.12**] X. Zhang, D. Zhang, T. Liu, Energy Procedia; 17,1829-1835, 2012.
- [**Nit.09**] K.H Nitta, K.Odaka, Polymer, 50, 2304-2319, 2009.
- [**Pad.66**] F.J. Padden, H.D. Keith, J. Appl. Phys., 37, 4013,1966.
- [**Par.05**] D. Park, I. Kim, Y. Han, S. Seul, B. Kim, C. Ha, J. Appl. Poly. Sc., 95, 231,2005.

## *Chapitre IV*

### *Elaboration des composites polypropylène /farine de bois*

## IV.1. Matériaux utilisés et techniques expérimentales

### IV.1. Objectif

L'objectif de notre travail est l'élaboration des composites à base de polypropylène nucléé (agent de nucléation  $\beta$ ) renforcé par des renforts à base de fibres végétales, notamment la farine de bois d'eucalyptus. La charge végétale a été modifiée par la soude à une concentration de 5 % en masse et par un silane qui est le vinyltriméthoxysilane à une concentration de 1 % en masse.

Le but de ce chapitre est, en premier lieu de présenter les matériaux qui ont été utilisés pour la réalisation des composites à base de farine modifiée.

Ensuite, le mode opératoire employé pour le traitement de la charge végétale et les conditions de l'élaboration des composites ainsi que les techniques de caractérisation y seront détaillés.

### IV.2. Matériaux utilisés

#### IV.2.1. Polypropylène (PP)

Le Polypropylène utilisé au cours de cette étude est toujours le i-PP, d'une part, le z-iPP (ziegler-Natta) et d'autre part le m-iPP (utilisés uniquement avec l'agent de nucléation  $\beta$ ).

Le z-iPP a été fourni par Basell, le m-iPP fourni par Repsol YPF et l'agent de nucléation offert par Fluka

#### IV.2.2. Les charges végétales (La farine de bois)

La farine de bois utilisée est celle de l'eucalyptus récolté dans des végétations aux environs de la ville de Sétif.

#### IV.2.3. Produits chimiques utilisés

##### IV.2.3.1. L'acétone

Produit fourni par MERCK.

Formule chimique:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$

- Masse molaire :  $M = 58,08 \text{ g/mol}$ ;
- Densité (à  $20^\circ\text{C}$ ) : 0,79;
- Pureté : 99,7%;

##### IV.2.3.2. Le méthanol

Produit fourni par Sigma-Aldrich

Formule chimique:  $\text{CH}_3\text{OH}$ ;

- Masse molaire :  $M = 32,04 \text{ g/mol}$ ;
- Densité (à  $20^\circ\text{C}$ ) : 0,791-0793 ;

- Pureté : 99,7% ;

#### IV.2.3.3. L'acide acétique

Produit fourni par VWR Chemicals.

Formule chimique:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;

- Masse molaire :  $M = 60,05 \text{ g/mol}$ ;
- Densité (à  $20^\circ\text{C}$ ) :  $1,05$  ;
- pureté :  $109$  à  $112^\circ\text{C}$  ;

#### IV.2.3.4. La soude caustique (hydroxyde de sodium)

Produit fourni par Biochem-Chemopharma.

Formule chimique:  $\text{NaOH}$ ;

- Masse molaire :  $M = 40 \text{ g/mol}$ ;
- Densité (solution à 40%) :  $1,43$ ;
- Ebullition (solution à 40%):  $128^\circ\text{C}$  ;

#### IV.2.3.5. Le vinyltriméthoxysilane

Produit fourni par Sigma-Aldrich

Formule chimique:  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  ;

- Masse molaire :  $M = 190,31 \text{ g/mol}$ ;
- Densité (à  $20^\circ\text{C}$ ) :  $0,903$  ;
- Ebullition :  $156^\circ\text{C}$  ;

### IV.2.4. Protocole du traitement de la charge

#### IV.2.4.1. Prétraitement de la farine de bois

- Quelques branches furent prises sur des arbres, écorcées ensuite séchées à l'air libre et au moyen de radiateurs.
- Un premier broyage à l'aide d'un moulin manuel en pierre, ensuite un deuxième au moyen d'un moulin à café.
- Un tamisage a été effectué et la farine obtenue est aux environs de  $200\mu\text{m}$ , de dimension.
- La farine ainsi obtenue est lavée pendant 8 heures à l'acétone à l'aide d'un soxhlet, pour éliminer toute contamination.
- La farine récupérée est étuvée à  $105^\circ\text{C}$  pendant 24 heures.

#### IV.2.4.2. Traitement alcalin de la farine de bois

- Une fois séchée, la farine de bois est immergée dans une solution alcaline à 5% massique en soude et agitée pendant une heure, ensuite elle est filtrée, lavée à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre.

- Elle sera étuvée pendant 24 heures, à 105°C, en vue d'un séchage.

#### **IV.2.4.3. Traitement au vinyltriméthoxysilane**

- On introduit une quantité de silanes correspondant à 1% en masse relativement à la masse de farine à modifier, dans un mélange méthanol/eau (90/10), à température ambiante.

- On laisse agiter pendant 20 minutes, le pH de la solution est ajusté à 4 grâce à l'acide acétique.

- Une fois le pH de la solution est ajusté, la farine de bois y est immergée et subit une agitation à température ambiante, pendant une heure.

- Enfin, la farine est filtrée et séchée au moyen d'une étuve à 105°C, pendant 24 heures.

#### **IV.3. Préparation des composites**

Avant la préparation des composites, les composants PP, farines traitées ont subi un étuvage à 60°C pendant 24h. La réalisation des composites a été effectuée sur un plastographe du type Brabender, assisté par un ordinateur pour visualiser les variations du couple de malaxage en fonction du temps, avec une vitesse de rotation de 40 tr/min et une température de 200°C et un temps de mélangeage de 10 min. A la fin du malaxage, les mélanges sont extraits du mélangeur, refroidis à l'air libre, puis broyés à l'aide d'un broyeur de type «Breher Brabender».

Plusieurs types de composites ont été élaborés dans le souci de trouver la meilleure composition pour diverses propriétés à étudier; donc la farine de bois a été ajoutée à: 5%, 10%, 20% et 40%, dans une matrice de polypropylène isotactique: métallocène et Ziegler-Natta et en présence d'un agent de nucléation.

#### **IV.4. Préparation des échantillons (éprouvettes et films)**

A partir des différentes formulations obtenues après broyage et préalablement étuvées, nous avons préparé des éprouvettes et des films à l'aide d'une presse hydraulique de marque «Carver». Le moulage par compression est effectué selon les conditions de travail:

- Température des deux plateaux: 200°C, préchauffage: t=5min, dégazage 6 fois, compression 5 min .

- A la sortie des plaques de la presse, deux traitements thermiques ont été appliqués: une trempe (Q) et un refroidissement lent (S).

#### **IV.5. Techniques expérimentales**

##### **IV.5.1. Diffraction des rayons X (DRX):**

La diffraction des rayons X des composites a été faite en utilisant la machine DRX de marque Bruker D8 Discover utilisant une radiation  $\text{CuK}\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda=1,54184\text{nm}$  et

un détecteur GADDS. Le scanne a été réalisé avec un angle ( $2\theta$ ) entre 3 et  $30^\circ$  à des pas de  $0,02^\circ$ , avec un voltage de 45kV et un courant de 40mA.

L'utilisation de la DRX offre aussi l'opportunité d'évaluer les indices de cristallinité des composites en utilisant l'équation de Ségal donnée comme suit:

$$I_c = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

$I_c$  : l'indice de cristallinité;

$I_{002}$  : l'intensité de diffraction maximale pour l'angle  $2\theta$  compris entre  $22^\circ$  et  $23^\circ$  représentant le plan 002;

$I_{am}$  : l'intensité de diffraction à l'angle  $2\theta$  compris entre  $18^\circ$  et  $19^\circ$  représentant la partie amorphe du matériau.

#### IV.5.2. Test de la résistance aux chocs (Izod) :

Le test a été réalisé à l'aide d'un appareil de marque Ceast-Resil, consistant fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau de 7,5 J et incliné par un angle de  $150^\circ$  et un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours de l'impact.

L'éprouvette sans entaille a été préparée selon les dimensions ( $63 \times 12,7 \times 2$ ) mm<sup>3</sup> et a été encastrée verticalement à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité. La résistance au choc des éprouvettes est exprimée par la relation:

$$a_n = \frac{A_n}{b \times h} \times 10^3$$

$a_n$ : Résilience de l'éprouvette (kJ/m<sup>2</sup>);

$A_n$ : Energie cinétique pour rompre l'éprouvette en joules;

$b$ : Largeur de l'éprouvette en millimètres;

$h$ : Épaisseur de l'éprouvette en millimètres.

### IV.5.3. Test de traction:

Parmi tous les essais mécaniques, l'essai de traction est certainement l'essai le plus fondamental, il sert à déterminer les principales caractéristiques mécaniques telles que le module d'élasticité (E), la contrainte ( $\sigma_r$ ) et la déformation ( $\varepsilon_r$ ) à la rupture .

Les essais de traction ont été effectués à température ambiante sur une machine d'essai universelle (Zwick Roell de la proline) assistée par micro-ordinateur. La vitesse du module de traction a été fixée à 10mm/min et la vitesse d'essai à 5mm/min.

**Module d'élasticité:** C'est le rapport de la contrainte à la déformation correspondante dans la limite de contrainte maximale qu'un matériau peut supporter. Il représente un critère de rigidité, il s'exprime comme suit:

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

E: Module d'élasticité (N/m<sup>2</sup>)

$\sigma$ : Contrainte (N/m<sup>2</sup>)

$\varepsilon$  : Déformation (%)

**Contrainte à la rupture:** C'est la charge de traction supportée par l'éprouvette à l'instant de sa rupture par unité de surface, elle est donnée par la relation suivante:

$$\sigma_r = \frac{F_r}{S}$$

$\sigma_r$ : Contrainte à la rupture (N/m<sup>2</sup>)

$F_r$ : Charge de traction supportée par l'éprouvette à la rupture (N)

S: Section initiale (m<sup>2</sup>)

**Allongement à la rupture:** C'est l'augmentation de la distance entre les repères sur la partie calibrée de l'éprouvette produite par une charge de traction au moment de la rupture .

Il est indiqué en pourcentage selon la formule suivante:

$$\varepsilon_r = \frac{\Delta l_r}{l_0}$$

$\varepsilon_r$ : Déformation à la rupture (%)

$\Delta l_r = l - l_0$  : Allongement à la rupture

$l_0$  : Longueur initiale de l'éprouvette

$l$  : Longueur finale de l'éprouvette

## IV.6. Résultats et discussion:

### IV.6.1. Diffraction des rayons X (DRX):

- Les diffractogrammes des rayons X de la matrice "PP nucléé" et de ses composites sont représentés sur la **figure IV.1** et la **figure IV.2**. Les deux types de polypropylène utilisés: le m-iPP et le z-iPP avec, respectivement, 3% et 1% d'ajout en agent de nucléation possèdent,

entre autres, la forme cristallographique  $\alpha$ , assignée aux angles de diffraction  $2\theta = (14,2^\circ; 16,9^\circ; 18,6^\circ; 21,2^\circ; 21,9^\circ)$  correspondant, respectivement, aux plans de diffraction (110); (040); (130); (111) et (131) ceci pour les pics les plus prononcés, quand aux pics apparaissant à  $2\theta = 25,5^\circ$  et  $28,5^\circ$  ils correspondent aux plans cristallographiques (150) et (220).

- Les différences résident seulement dans l'intensité des pics selon le taux d'ajout de la farine de bois ou selon le type du polypropylène utilisé à savoir, le z-iPP dont l'intensité des pics est plus importante que celle des de m-iPP. Il est à noter que le pic caractéristique de la modification  $\beta$  qui devait paraître à  $2\theta = 16^\circ$  et qui donne le plan (300) a été atténué ou peut être confondu avec l'un des autres pics. Ce qui serait en accord avec les travaux de Nekaa et col. [Nek.13], Zhou et col. [Zho.03] ou encore Pracella et col. [Pra.06] qui ont montré qu'aucune modification  $\beta$  n'a été observée dans des composites de PP renforcés par des fibres de chanvre.

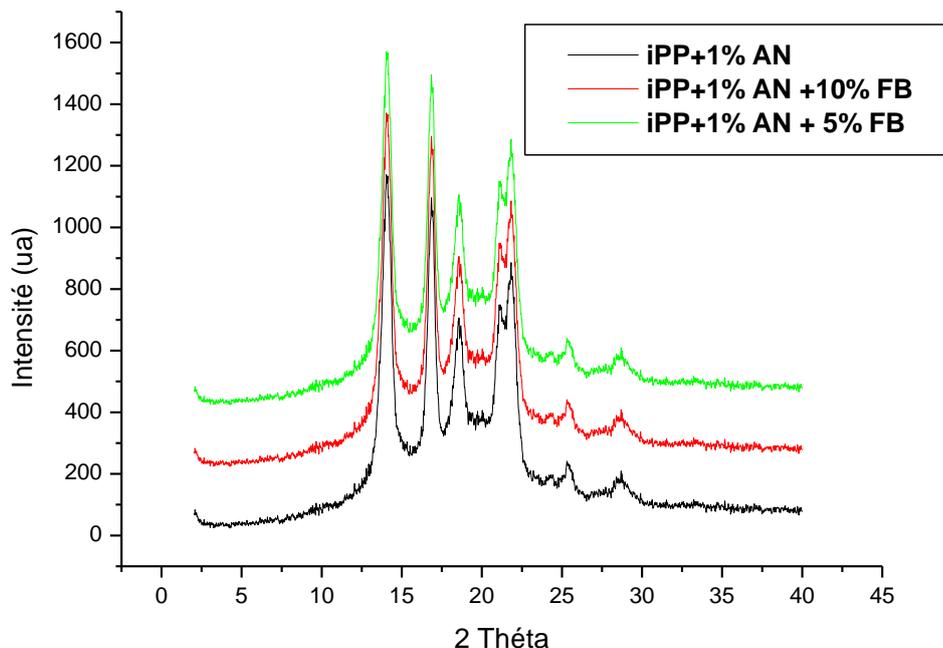
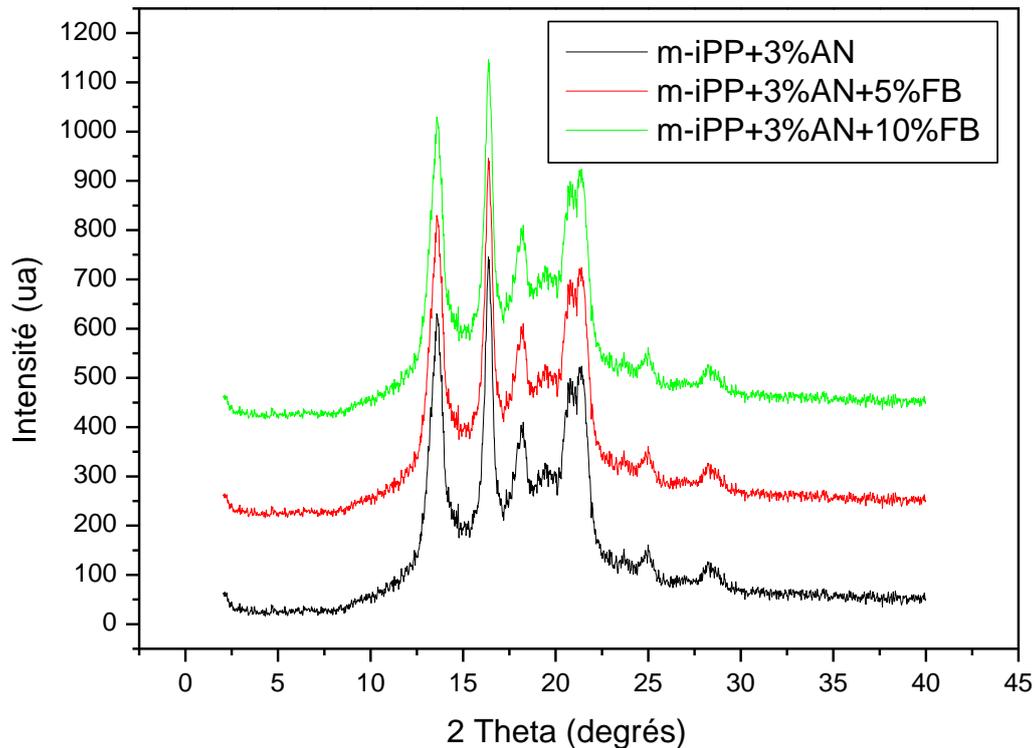


Figure IV.1: Courbes DRX des composites à base de z-iPP



**Figure IV.2:** Courbes DRX des composites à base de m-iPP

#### IV.6.2. Test de la résistance aux chocs:

La résistance aux chocs des composites dépend de plusieurs facteurs tels que la rigidité du renfort, sa dispersion dans la matrice et la nature de la région inter faciale. Celle-ci est particulièrement importante dans la détermination de la rigidité du matériau composite. [Ble.08]

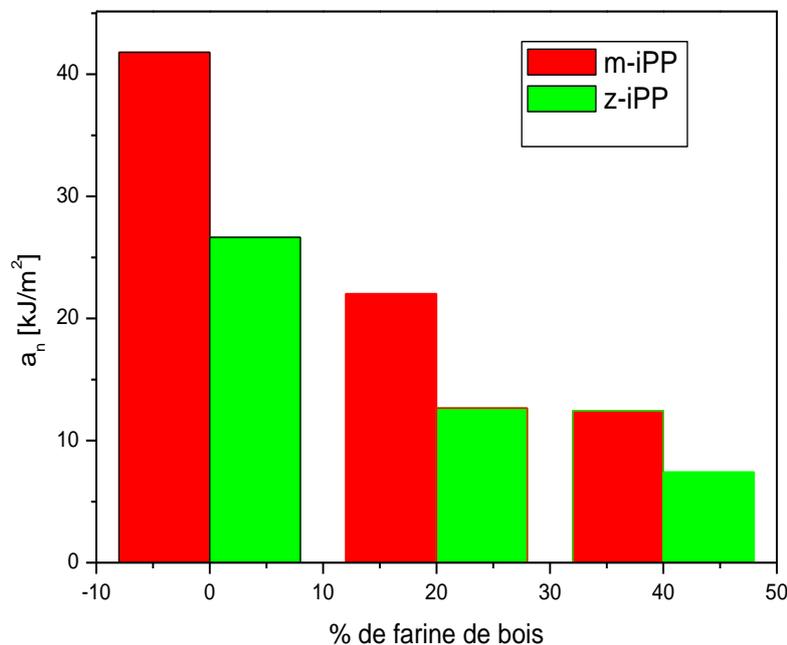
Les variations de la résilience des composites PP/farine de bois en fonction du taux de farine de bois ajouté sont illustrées sur la **figure IV-3**, les éprouvettes de PP vierge ont manifesté une grande ductilité mais après l'incorporation de la farine de bois on remarque une diminution notable de la résistance aux chocs, il est à noter que les concentrations en farine de bois sont assez importantes (20% et 40%).

- Les valeurs de la résilience pour le m-iPP varient de: 41,8; 22,02 et 12,45 kJ/m<sup>2</sup> pour , respectivement, 0%, 20% et 40% de farine de bois, on remarque une diminution de pratiquement 50% par palier.

- Pour le z-iPP, la même diminution, presque, est observée (26,6; 12,6 et 7,42 kJ/m<sup>2</sup>), sans oublier de noter la différence des valeurs entre le m-iPP et le z-iPP, il se trouve que le polypropylène métallocène est de loin plus ductile que le z-iPP renforcé ou pas.

La diminution de la résistance aux chocs relative à l'ajout de la farine de bois peut être attribuée à la présence de la cellulose qui est particulièrement rigide et dont les particules peuvent créer des zones de contraintes localisées et donc des sites initiateurs de fissures quand l'impact est apporté.

D'autre part, ce comportement peut également être dû à l'incompatibilité entre le thermoplastique apolaire et la farine de bois naturelle polaire. [Nac.07]



**Figure IV-3:** Variations de la résistance aux chocs en fonction du taux de farine de bois ajouté

#### IV.6.3. Test de traction:

Les composites comportant 20% de farine de bois connaissent une rupture rapide, survenant dans le domaine élastique du matériau. Aucune variation de pente n'est observée et l'allongement à la rupture est inférieur à 1%, caractéristique d'un comportement fragile. Les composites comprenant 40% de farine de bois présentent également un faible allongement à rupture (< 2%). Plusieurs variations de la pente de la courbe contrainte-déformation sont observées, indiquant des modifications successives de la rigidité du matériau au cours de l'essai.

- Ces variations peuvent être attribuées à la création et propagation de microfissures dans le matériau ou à un décollement des particules et de la matrice.(Figure IV-4 et Figure IV-5)

- La forme et la granulométrie du renfort étant deux facteurs très importants dans l'élaboration du composite, la farine utilisée a été prise à 200 $\mu$ m, sa dispersion dans la matrice a pu créer des zones de faiblesse du matériau.

Ceci se trouve être en parfait accord avec les travaux de M. Ali Lahmar et ses collaborateurs [Lah.16]

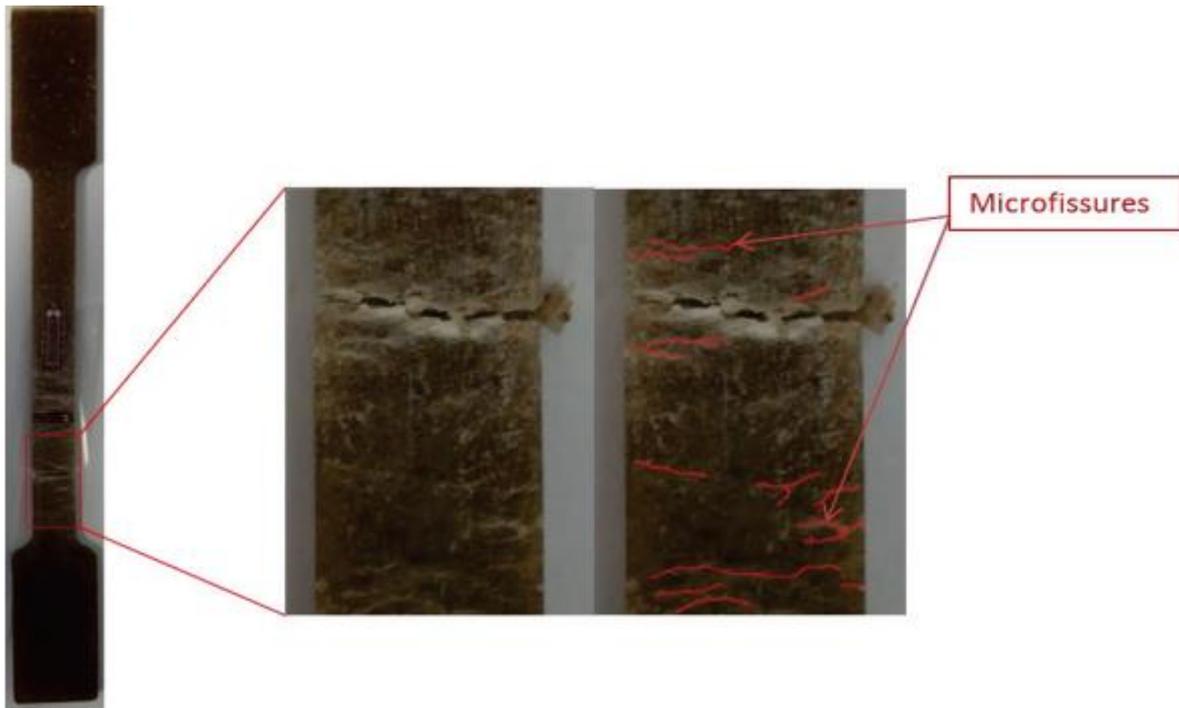


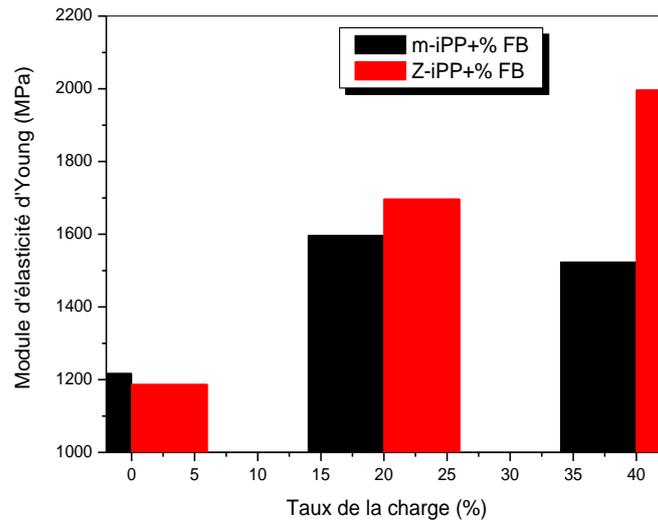
Figure IV-4: Zone de rupture d'une éprouvette à 20% d'ajout de farine de bois



**Figure IV-5:** Zone de rupture d'une éprouvette à 40% d'ajout de farine de bois

Avec l'ajout de la farine de bois, on observe un accroissement de la pente à l'origine des courbes, qui définit le module d'élasticité du matériau. Plus le taux de renforts est élevé, plus le module d'élasticité semble amélioré. (**Figure IV-6**)

- Le module de Young augmente avec le taux de la farine de bois ajouté autant pour la matrice de z-iPP que celle de m-iPP.
- On remarque la même évolution avec 20% d'ajout qu'avec 40% avec une nette amélioration avec le z-iPP.



**Figure IV-6:** Variations du module de Young en fonction du taux de farine de bois ajouté

- Par ailleurs, la présence de la farine de bois diminue la déformation et la contrainte à rupture du polypropylène. Avec 20% de renfort, la contrainte à la rupture est divisée par 6, toutefois, cet effet négatif est atténué avec l'augmentation du taux de renfort. **Figure IV-7** et **Figure IV-8**.

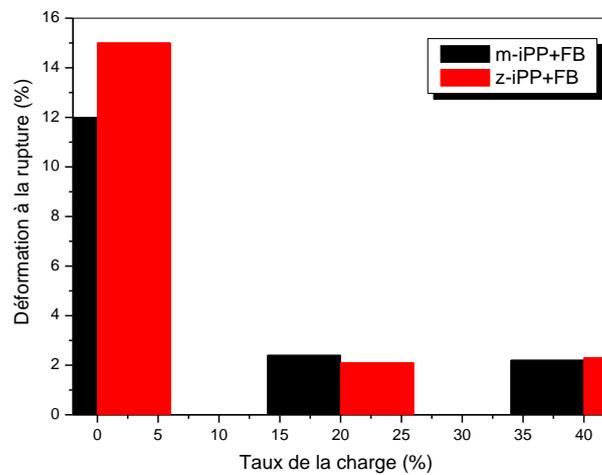
- Cette modification de la contrainte à la rupture peut être expliquée d'une part par la présence d'un plus grand nombre de pores à l'intérieur du composite et d'autre part par une mauvaise interface fibre-matrice. Les pores présents dans les composites suite à la mise en œuvre peuvent entraîner la création de fissures, provoquant une rupture du matériau pour une valeur de contrainte moins élevée.

- Par ailleurs, dans un composite, une mauvaise interface renforts-matrice est également cause d'un mauvais transfert des charges à l'interface. Les particules tendraient alors à fragiliser la matrice polymère au lieu de la renforcer. Les porosités des composites restent faibles (de l'ordre de 0,15%), leur fragilité peut être principalement attribuée à une mauvaise interface renforts-matrice. [Sau.13]

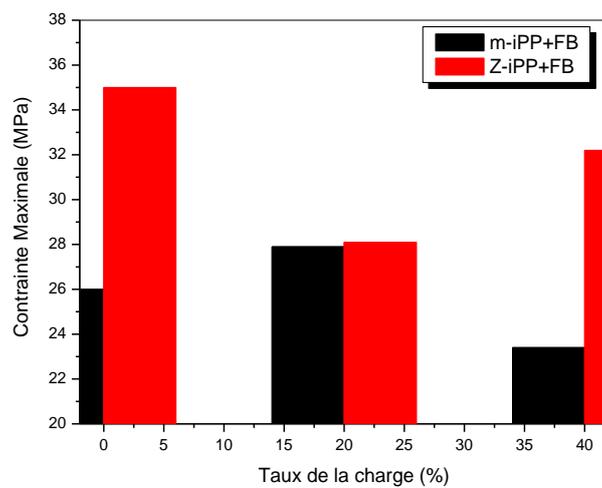
- On observe une faible diminution de la contrainte à la rupture en fonction du taux de renfort ajouté, cela peut être attribué à la mauvaise répartition de la farine de bois dans la matrice polymérique et la différence de polarité qui provoque une diminution de l'adhésion et par conséquent une fragilisation du matériau (chute de la contrainte à la rupture).

- L'évolution de la déformation à la rupture et celle du module de Young nous informe sur la rigidité des composites, elle est responsable de l'augmentation du module et la diminution

progressive de la déformation. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux trouvés par Arrakhiz et ses collaborateurs [Arr.13] et Pasquini et ses collaborateurs [Pas.08]



**Figure IV-7:** Variations de la déformation à la rupture en fonction du taux de farine de bois ajouté



**Figure IV-8:** Variations de la contrainte à la rupture en fonction du taux de farine de bois ajouté

**Références bibliographiques**

- [Nek.13] S. Nekkaa, M. Guessoum, R. Benamara, Polym-Plast Technol. C; 52 (2): 175-181,2013.
- [Zho.03] X. P. Zhou, R. K. Y. Li, X. L. Xie, J.Appl. Polym.Sci.; 88 (4): 1055-1064, 2003.
- [Pra.06] M. Pracella, D. Chionna, I. Anguillesi, Compos. Sci. Technol.; 66, (13): 2218-2230, 2006.
- [Ble.08] A.K. Bledzki, A. A. Mamun, M. Lucka-Gabor, Express. Polym. Lett.; 2 (6): 413-422, 2008.
- [Nac.07] S. M. B. Nachtigall, G. S. Cerveira et S. M. L. Rosa. Polym. Test.; 26 (5): 619-628, 2007.
- [Lah.16] M.A. Lahmar, thèse de doctorat "Caractérisation d'un composite bois-polymère pour utilisation en plaques de bardage par l'extérieur", Université C. Bernard, Lyon, France, 2016.
- [Sau.13] F. Saulnier, thèse de doctorat "Influence de traitements physico-chimiques des renforts sur le comportement mécanique des composites à base de co-produits de bois", Université B. Pascal, Clermont-Ferrand, 2013.
- [Arr.13] F.Z. Arrakhiz, M. Achaby, M.Malha, M.O. Bensalah, 43: 200-205, 2013.
- [Pas.08] D. Pasquini, E. De Morais Teixeira, A.A. Da Silva Curvelo, M.N. Belgacem, Composites Science and Technology, 68: 193-201, 2008.

*Conclusion générale  
et perspectives*

## **Conclusion générale**

Ce travail de thèse avait pour but d'étudier l'effet de certains agents de nucléation et de la farine de bois d'eucalyptus sur certaines propriétés du polypropylène isotactique. De ce fait le travail a été divisé en trois parties:

1- La sélection de l'agent de nucléation ainsi que la concentration adéquate pour obtenir la forme cristalline requise.

2- L'étude de l'effet de l'ajout de l'agent de nucléation  $\beta$  sur plusieurs propriétés du polypropylène ( z-iPP et m-iPP ) ainsi que l'effet de deux traitements thermiques différents.

3- Elaboration et caractérisation de composites à base de polypropylène et de farine de bois, préalablement traitée chimiquement.

- Il a été possible de produire des échantillons de polypropylène avec des vitesses de cristallisation, des degrés de cristallinité et des tailles de sphérolites différents (et avec des proportions variables de phases  $\alpha$  et  $\beta$ ), en ajoutant des quantités adéquates d'agent de nucléation et en agissant sur le traitement thermique.

- Il a été possible de produire des échantillons de polypropylène avec un degré de cristallinité et des tailles de sphérolites donnés mais avec des proportions variables de phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , en ajoutant de petites quantités d'agent de nucléation et en agissant sur le traitement thermique défini dans cette étude.

- La présence d'agent de nucléation a un effet significatif sur la rigidité. Le développement du polymorphisme  $\beta$  est favorisé dans les échantillons (z-i PP) nucléés lentement refroidis, tandis que dans les échantillons (m-iPP) nucléés, il est favorisé dans les échantillons trempés.

- Une amélioration simultanée de la résistance et de la ténacité a été réalisée avec succès dans le z-iPP PP nucléé, qui est attribué à la morphologie cristalline différente induite par la trempe.

- La farine de bois a subi un traitement chimique pour améliorer l'interface bois/Polymère, un traitement à la soude et aux silanes a été sélectionné.

- Les taux d'ajout en farine de bois a été choisi selon ce type de traitement, en l'absence d'un agent de couplage (notamment le PP-g-AM) le choix a été porté sur les plus faibles concentrations (5 et 10%), toutefois dans le souci d'élaborer ou d'approcher un bio-polymère des concentrations de l'ordre de 20 et 40% ont été ajoutées, et les composites ainsi conçus ont été testés de point de vue mécanique.

- Les essais de traction et de la résistance aux chocs ont montré d'importantes variations en fonction du taux d'ajout en farine de bois, plus celui là augmente, plus l'adhésion inter-faciale

diminue et provoque une importante porosité et même des fissures, au niveau des échantillons.

- La diminution de la résistance aux chocs relative à l'ajout de la farine de bois peut être attribuée à la présence de la cellulose qui est particulièrement rigide
- Il se trouve que le polypropylène métallocène est de loin plus ductile que le Ziegler-Natta renforcé ou pas.

## **Perspectives**

Au cours de la recherche faite au tour du thème de ce travail, et suite aux résultats trouvés beaucoup de points d'intérêt ont été soulevés, comme:

- Une éventuelle comparaison avec d'autres fibres naturelles de forme et de taille différentes,
- L'exploration de nouvelles matrices polymériques,
- L'utilisation d'un agent de couplage pour améliorer l'interface charge/polymère, l'utilisation d'un traitement de surface bio,
- Il faut trouver le moyen d'explorer la durabilité de ce type de composites (vu qu'ils sont fortement sollicités dans le bâtiment),
- L'utilisation des charges végétales comme agent de nucléation, ceci est en voie d'exploration avec des études en cours (toujours encadrées par le Pr.krache),
- Une étude comparative de traitements thermiques s'impose pour choisir le meilleur moyen de refroidissement

# *Annexes*

## Résumé

Dans le présent travail, nous avons étudié l'effet de deux traitements thermiques recuit (S) et trempe (Q) et celui de la concentration (1-5% en poids) d'un agent de nucléation  $\beta$ , sur la structure, la morphologie et les propriétés finales du polypropylène conventionnel (isotactique z-iPP) et metallocène (m-PP). L'analyse DSC a révélé que le polypropylène préparé par recuit et contenant 1% en poids de l'agent  $\beta$  noté z1-S contient à la fois les formes cristallines  $\alpha$  et  $\beta$ , tandis que le m5-Q présente des endothermes multiples des formes cristallines  $\beta$  et  $\gamma$ . Les résultats DSC sont en bon accord avec ceux obtenus par les mesures de diffraction des rayons X (WAXS).

-Le traitement thermique par trempe entraîne une diminution de la micro-dureté (H) et du module Young (E) dans tous les échantillons étudiés, ce qui signifie que la cristallisation est entravée, sauf pour le m-iPP-Q qui présente la valeur la plus élevée de E. L'échantillon m5-S présente la valeur la plus élevée du module de stockage E', indication de la coexistence des trois polymorphes ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ), -En seconde partie de ce travail de thèse, un composite à base de polypropylène isotactique (contenant l'agent de nucléation  $\beta$ ) et de farine de bois (bois d'eucalyptus) a été élaboré et caractérisé, les concentrations en charge végétale ont été volontairement choisies à 5 et 10%. Pour remédier aux problèmes d'incompatibilité ou d'adhésion charge/matrice, les farines ont été traitées par de la soude et par un agent de couplage le silane. L'évolution des propriétés des composites PP/FB a été suivie en fonction du taux d'ajout de la farine..

**Mots clés:** Polypropylène Metallocène et Ziegler Natta, agent de nucléation  $\beta$ , traitement thermique, Polymorphisme, DSC, WAXS, DMTA, microscope optique, composites, farine de bois, traitement de la charge.

## Abstract

In this work, we have studied the effect of two heat treatments annealed (S) and quenched (Q) and that of the concentration (1-5% by weight) of a nucleating agent  $\beta$  on the structure, morphology and final properties of conventional polypropylene (isotactic z-iPP) and metallocene (m-PP). The DSC analysis revealed that annealed polypropylene containing 1% by weight of the agent  $\beta$  noted z1-S contains both the crystalline forms  $\alpha$  and  $\beta$ , while m5-Q has multiple endotherms of the crystalline forms  $\beta$  and  $\gamma$ . DSC results are in good agreement with those obtained by X-ray diffraction measurements (WAXS). The addition of the  $\beta$  nucleating agent in iPPs has no significant change in the glass transition temperature  $T_g$  as revealed by the DMTA analysis. Heat treatment by quenching results in a decrease in micro-hardness (H) and Young module (E) in all samples studied, which means that crystallization is hampered, except for m-iPP-Q which has the highest value of E. The m5-S has the highest value of the E' storage module, indicating the coexistence of the three polymorphs ( $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ ).

In the second part of this thesis, a composite based on isotactic polypropylene (containing the nucleation agent  $\beta$ ) and wood flour (eucalyptus wood) was developed and characterized, the concentrations in plant load were deliberately chosen at 5 and 10%. In order to remedy the problems of incompatibility or adhesion load/matrix, the flours were treated with soda and silane coupling agent.. In order to remedy the problems of incompatibility or adhesion load/matrix, the flours were treated with soda and silane coupling agent. The evolution of the properties of PP/FB composites was followed according to the rate of flour addition.

**Key words:** Polypropylene Metallocene and Ziegler Natta,  $\beta$  nucleation agent, heat treatment, Polymorphism, DSC, WAXS, DMTA, optical microscope, composites, wood flour, charge treatment

## ملخص

في هذا العمل درسنا تأثير نوعين من المعالجة الحرارية: الغطس (Q) والتبريد البطيء (S)، و تأثير إضافة عامل البلورة ( $\beta$ ) بتركيز (1-5%) على؛ بنية وخصائص البوليبروبيلان (z-iPP و m-iPP) تحليل الـ DSC أوضحت أن (z1-S) المحضر بتركيز 1% من عامل البلورة ( $\beta$ ) يحتوي في نفس الوقت على الأشكال البلورية ( $\alpha$ ) و ( $\beta$ )، بينما يحتوي (m5-Q) على أشكال بلورية ( $\beta$ ) و ( $\gamma$ ). نتائج الـ DSC تتوافق مع نتائج (WAXS).

المعالجة الحرارية بالغطس أدت إلى تناقص الصلابة (H) ومعامل (E) YOUNG بنسبة لكل العينات ماعدا عينات (m-iPPQ) التي تشهد تصاعدا في (E) هذا دليل على تواجد مشترك للأشكال البلورية ( $\alpha$ )، ( $\beta$ ) و ( $\gamma$ ). في الشق الثاني للعمل، قمنا بصنع مركب يحتوي على البوليبروبيلان ومسحوق الحطب، ثم بدراسة بعض خصائصه مع الأخذ بعين الاعتبار مشكل عدم توافق أو تلاصق المكونين، تمت معالجة مسحوق الحطب كيميائيا باستعمال الصود (NaOH) ونوع من أنواع السيلان.

درست الخصائص بدلالة نسبة إضافة مسحوق الحطب.

**الكلمات المفتاحية:** بولي بروبيلين ميتالوسين وزيجلر ناتا،  $\beta$  عامل تنوي، معالجة حرارية، تعدد الأشكال، DSC، WAXS، DMTA، مجهر ضوئي، مركبات، دقيق خشب، معالجة شحن