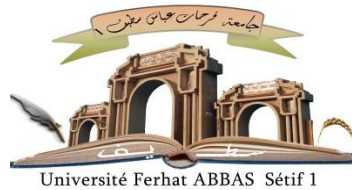


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat de 3ème Cycle

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Option: Matériaux des Polymères

Par

BENARAB Amina

THÈME

**Structure et propriétés d'un PP copolymère
métallocène, Effet d'agent de nucléation et de
charge.**

Soutenue le/...../..... devant le Jury:

BENANIBA Mohamed Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
KRACHE Rachida	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
BENAMRANI Hassane	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
DADACHE Deradji	Professeur	Univ. M.B.Ibrahimi BBA	Examineur
REFFAS Abdel Baki	Professeur	Univ. Mohamed Boudiaf Msila	Examineur

Remerciements

Je remercie ALLAH de m'avoir donnée la force et la volonté pour accomplir ce travail.

La réalisation de ce travail a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner tout ma reconnaissance.

*Je voudrais tout d'abord adresser ma gratitude à ma directrice de thèse Mm le Professeur **Rachida KRACHE**, pour sa patience, sa disponibilité, et surtout ses judicieux conseils qui contribué à alimenter ma réflexion .*

*J'adresse mes vifs remerciements au Pr **Rosario BENAVENTE**, Dr. **Enrique BLAZQUEZ-BLAZQUEZ**, et Pr. **Ernesto PEREZ** Docteurs à l'institut des sciences et de la technologie des polymères (CIPT-CSIC), Madrid (Espagne) de m'avoir accueilli dans leur laboratoire ainsi que pour leurs aides le long de mon stage à Madrid, pour leurs confiance qu'ils m'ont accordée, et me faire profiter de leurs riches connaissances scientifiques, ce travail n'aurait pas abouti sans leur soutien et leur aide pour la caractérisation de mes échantillons, encore une fois merci.*

*Je désire exprimer ma profonde gratitude au Pr. **Mohamed Tahar BENANIBA** qui m'a honoré de présider le jury et chacun des membres du jury **Pr. Hassane BENAMRANI**, **Pr. Mustapha Kaci**, et*

Pr. Abdel Bakı REFFAS

Je ne pouvais accomplir cette thèse sans l'aide et le support de ma très chère famille que je ne remercierais jamais assez. Son soutien, ses encouragements, et la confiance qu'elle a en moi m'ont donnée davantage l'envie et le courage de continuer jour après jour.

Dédicaces

Je dédie ce travail

- *A mes très chers parents, tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'amour et le respect que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé consentir pour mon bien-être. Je vous rends hommage par ce travail en guise de ma reconnaissance éternelle et de mon infini amour.*
- *A mes très chers et adorables sœur et frères, pour leurs aides précieuses dans les moments les plus délicats de cette vie mystérieuse et leurs encouragements.*
- *A mon très cher mari, pour sa patience, sa gentillesse, sa compréhension son encouragement et son soutien inconditionnel.*
- *A toutes mes amies de parcours et en particulier mes amies thésards, Ounissa CHERRAD à qui je souhaite une bonne continuation, et Keltoum Maallem pour leur apport précieux à ce travail, et je n'oublierai pas la sympathie et le soutien de toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au cours de ces années. Je pense particulier à Esther PASTOR, Asma BENBAKAI, et Hanane Ayad.*
- *A tous les membres de ma famille, petits et grands, en particulier mon oncle Ali.*

Sommaire

Liste des abréviations	i
Liste de Tableaux	iii
Liste des figures	iv
Introduction générale	1
Chapitre I : Polypropylène et ses propriétés	7
I-1-Généralité	7
I.2. Synthèse de polypropylène	8
I.2.1. Modes de synthèse.....	8
I.2.1.1. Polymérisation de type Ziegler-Natta.....	9
I.2.1.2. Polymérisation de type Métallocène	10
I.3. Mise en œuvre du polypropylène	10
I.3.1 : Les additifs	10
I.3.1.1. Les charges.....	11
I.3.1.2. Les antioxydants	11
I.3.1.3. Les agents de nucléation	11
I.3.2: Les Procédé de mise en œuvre	12
I.3.2.1: Procédé d'injection.....	12
I.3.2.2 : Procédé d'extrusion soufflage	12
I.4. Propriétés du polypropylène	13
I.5. Copolymérisation du polypropylène avec les co-monomères	13
I.6. Influence de la copolymérisation sur les propriétés du polypropylène	14
I.7. Domaines d'application du polypropylène	15
Références bibliographiques	17
Chapitre II : Composites à base PP/Charges lignocellulosiques	19
II.1. Les charge lignocellulosiques.....	19
II.2. Structure anatomique des fibres lignocellulosiques	19
II.2.1. La cellulose	19
II.2.2. L'hémicellulose	20
II.2.3. La lignine	21
II.3. Noyau de datte.....	21
II.5. C'est quoi un matériau composite ?	23
II.5.1. L'effet de l'interface dans les composites polymères/ charges lignocellulosiques	23
II.5.2. Méthodes d'amélioration de l'interface Polymère / fibre lignocellulosiques.....	24

II.5.2.1. Présentation des principales méthodes de modification chimique des fibres lignocellulosiques	25
II.5.2.1.a.Traitement alcalin (KOH, LiOH, NaOH)	25
II.5.2.1.b. Traitement par les silanes	26
Références bibliographiques	28
Chapitre III : Cristallisation et morphologie du polypropylène	31
III.1.Structure cristalline (le polymorphisme)	31
III.1.1.Forme α (monoclinique)	32
III.1.2.Forme β (hexagonale)	32
III.1.3.Forme γ (triclinique)	33
III.1.4.La forme smectique.....	34
III.2.Morphologie du polypropylène.....	35
III.2.1.Modèles d'arrangement des chaînes.....	35
III.2.2.Multi-échelles de la morphologie	36
III.2.3.Description de la morphologie du polypropylène.....	37
III.3.Les paramètres influents sur la morphologie (facteurs)	39
III.3.1. L'effet de la copolymérisation	39
III.3.2.L'effet de l'agent du nucléation	40
III.3.3. L'effet de la présence d'une charge lignocellulosique	41
III.3.4 .Influence des conditions de mise en œuvre.....	42
III.4.Cristallisation	43
III.4.1.Mécanisme de cristallisation	43
III.4.1.1.Germination.....	43
III.4.1.2.Croissance	43
III.4.1.3. Cristallisation	43
III.5. Théorie de la cinétique globale de cristallisation.....	44
Références Bibliographiques	46
Chapitre IV : Matériaux, méthodes et techniques d'analyse	51
IV.1. Présentation des matériaux utilisés.....	51
IV.1.1. Le polypropylène-éthylène random copolymère	51
IV.1.2. Additifs.....	51
IV.1.2.a. Antioxydant.....	51
IV.1.2.b. Agent de nucléation	52
IV.1.2.c. Noyaux de datte (fibre cellulosique).....	52
IV.2. Méthodes expérimentales.....	53

IV.2.1. Composition chimique des noyaux de datte.....	53
IV.2.1.a. Détermination du taux d'humidité.....	53
IV.2.1.b. Matière minérale.....	53
IV.2.1.c. Taux d'extractibles.....	53
IV.2.1.d. Détermination du taux de lignine.....	54
IV.2.1.e. Détermination du taux de cellulose.....	54
IV.2.1.f. Détermination du taux d'hémicellulose.....	55
IV.2.2. Modification chimique de la FND avec le vinyl-trimethoxy –silane.....	55
IV.2.3. Préparation des échantillons.....	55
IV.3. Techniques d'analyse et caractérisation.....	56
IV.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	56
IV.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	57
IV.3.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	57
IV.3.4. Calorimétrie différentielle a balayage (DSC).....	58
IV.3.5. Microscope optique.....	59
IV.3.6. Microdureté.....	60
IV.3.7. Analyse mécanique dynamique (DMA).....	60
Références Bibliographiques.....	62
Chapitre V. Résultats et discussion.....	63
Partie I. Structure et propriétés mécaniques des composites à base de polypropylène random copolymère – farine de noyau de datte (PPR-FND).....	63
V.I.1. Analyse spectroscopie (IRTF).....	64
V.I.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	66
V.I.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	67
V.I.4. Calorimétrie différentielle a balayage (DSC).....	72
V.I.5. Microdureté.....	76
V.I.6. Conclusions.....	80
Références Bibliographiques.....	81
Partie II. Cinétique de cristallisations non isothermes et caractéristiques morphologiques du polypropylène random copolymère en présence la farine noyaux de datte et de dérivé de sorbitol.....	83
V.II.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	84
V.II.1.1. Comportement à la fusion.....	84
V.II.1.2. Cinétique de cristallisation non isotherme.....	85
V.II.2. Microscope optique.....	90
V.II.3. Analyse mécanique dynamique (DMA).....	92

V.II.4.Conclusion	94
Références Bibliographiques	96
Conclusion générale	97
Perspectives	99

Liste des abréviations

PP : Polypropylène

PPR : Polypropylène-éthylène random copolymère

Millad 3988 : (1,3:2,4 bis (3,4diméthylbenzylidène) Sorbitol)

FND : Farine de noyau de datte

FNDNT : Farine de noyau de datte non traitée

FNDT : Farine de noyau de datte traitée

MS : matière sèche

Th : Taux d'humidité

MM : Taux de matière minérale

TE : Taux d'extractibles

IRTF : Analyse infrarouge à transformé de Fourier

MEB : Microscopie électronique à balayage

DRX : Diffraction des rayons X

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

T_c : Température de cristallisation

T_f : Température de fusion

X_c : Taux de cristallinité

ΔH_f : Enthalpie de fusion

MH : Microdureté

DMA : Analyse mécanique dynamique

E' : module de conservation

E'' : Module de perte

tan δ : Tangente de l'angle de perte

f_y : Proportion de cristaux orthorhombiques

X_t : la cristallinité relative au temps

dH/dt : flux de chaleur

n : Valeur de l'exposant d'Avrami n

k : Vitesse de cristallisation

t_{1/2} : Demi-temps de cristallisation

T_f¹ : Température de fusion de premier cycle de chauffage par DSC

T_f² : Température de fusion de deuxième cycle de chauffage par DSC

ΔH_c : Enthalpie de cristallisation

Liste des tableaux

Tableau III.1 : Caractéristiques des principales phases présentes dans le polypropylène isotactique

Tableau III.2 : les caractéristiques principales de la forme gamma du polypropylène isotactique

Tableau III.3 : Structures et morphologies des polypropylènes. Les différents ordres de grandeur

Tableau III.4 : Coefficients d'Avrami, germination et géométrie de croissance

Tableau IV.1 : Propriétés physico-chimiques du polypropylène-éthylène random copolymère.

Tableau IV.2 : Analyse chimique de la farine de noyau de datte (wt%)

Tableau IV.3 : Code des échantillons et la formulation des différents composites

Tableau V.II.1 : Paramètres de fusion et de cristallisation non isotherme du PPR vierge et sa composition

Liste des figures

Figure I.1 : Structure de polypropylène

Figure I.2: Stéréoisomères du polypropylène

Figure I.3 : Le mécanisme de la polymérisation du polypropylène isotactique par les catalyseurs Ziegler-Natta

Figure I.4 : Exemple de catalyseurs de type métallocènes et semi-métallocène

Figure I.5 : différentes méthodes de dispersion de l'agent de nucléation dans la matrice polymérique

Figure I.7: fabrication des préformes (paraison)

Figure II.1 : Structure chimique de la cellulose

Figure II.2 : Exemple de structure chimique d'hémicelluloses

Figure II.3 : Représentation schématique de la lignine

Figure II.4 : Réaction de traitement par la soude

Figure II.5 : Réaction chimique du traitement par le silane

Figure III.1. Conformation en hélice des chaînes du polypropylène isotactique

Figure III.2 : Conformation des chaînes de polypropylène isotactique : Droite(R), Gauche (L), Haute (up), et Bas (down)

Figure III.3 : Structures cristallines des phases α , β et γ

Figure III. 4 : Modèles d'arrangement des chaînes du polypropylène isotactique :

- a) lamelles à chaînes repliées, b) lamelles à chaînes étendues, et c) lamelles à micelles franges.

Figure III.5 : Une structure lamellaire

Figure III.6: Représentation schématique d'une sphérolite

Figure III.7. Représentation schématique de la structure fibrillaire

Figure III.8 : Micrographie du phénomène de transcristallisation d'un polypropylène isotactique en présence d'une fibre de chanvre prise sous microscope optique en lumière polarisée

Figure IV.1 : Structure de stabilisant (antioxydant) Irganox 1076

Figure IV.2 : Structure générale d'un agent de nucléation dérivé du sorbitol

Figure IV.3 : Représentation de la condition de diffraction de Bragg

Figure IV.4 : Soustraction du halo amorphe dans un diffractogramme de rayons X

Figure IV.5 : Principe de la microdureté Vickers

Figure V.I.1 : Spectre IRTF de la farine de noyau de datte traitée et non traitée

Figure V.I.2 : Spectres IRTF de la farine de noyaux de datte dans l'intervalle $1700 - 700 \text{ cm}^{-1}$.

Figure V.I.3 : Micrographies MEB des composites PPR-D à (5,15, 25) % de charge

Figure V.I.4 : Diffractogrammes des rayons X pour les différents échantillons : a) et b) : traitement Q, pour les échantillons PPR et PPRN, respectivement ; c) et d) traitement S, pour les échantillons PPR et PPRN, respectivement

Figure V.I.5 : Variation du pourcentage de la forme γ en fonction de la teneur en charges (FND et, éventuellement, nucléant Millad) ; a) et b) : échantillon Q et S, respectivement

Figure V.I.6 : Résultats de la cristallinité aux rayons X en fonction de la teneur en charges (FND et, éventuellement, nucléant Millad) ; a) et b) : échantillons Q et S, respectivement

Figure V.I.7 : Courbes de cristallisation DSC pour les différents échantillons ; a), b) et c) : courbes de cristallisations à 40, 10 et 1 °C/min, respectivement.

Figure V.I.8 : Variation du pic de température de cristallisation avec la vitesse de refroidissement, pour les différents échantillons

Figure V.I.9 : Variation du pic de température de cristallisation avec la teneur en charges (FND et éventuellement Millad), pour les trois vitesses de refroidissement indiquées, cx, avec x en °C/min

Figure V.I.10 : Variation avec la teneur en FND de la différence entre la température de cristallisation maximale d'un certain échantillon et celle de l'échantillon PPR, pour une vitesse de refroidissement de 10 °C/min

Figure V.I.11 : Courbes de fusion DSC pour les différents échantillons ; a), b) et c) : courbes de fusion, à 20 °C/min, après refroidissement à 40, 10 et 1 °C/min, respectivement

Figure V.I.12 : Valeurs de microdureté pour les différents échantillons dans les conditions de préparation Q et S

Figure V.II.1 : Courbes endothermiques DSC pour PPR, PPRD, PPRN, et PPRN-D. (a) première cycle de fusion, (b) deuxième cycle de fusion.

Figure V.II.2 : Courbe exothermique de DSC pour les différents échantillons

Figure V.II.3 : Courbe de la cristallinité relative X_t en fonction du temps (parties A) et courbe d'Avrami de $\ln[-\ln(1-X_t)]$ en fonction de $\ln t$ (partie B)

Figure V.II.4 : Image microscopique optique à 130°C, objectif 6,3 X avec compensateur nλ . (a) PPR, (b) PPRN, (c) PPRN-D5

Figure V.II.5 : Images microscopiques optiques à 123°C, objectif 12,5X avec compensateur. (a) PPRN, (b) PPRN-D5, (c) PPRN-D25.

Figure V.II.6 : Variation de la tangente de perte δ (à droite) et du module de stockage E' (à gauche) des différents échantillons en fonction de la température.

Fréquence de mesure : 3 Hz.

Introduction Générale

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, il y a eu une préoccupation croissante concernant la durabilité et la conservation de l'environnement. Néanmoins la réduction des sources de pétrole, et en particulier, les nouvelles réglementations écologiques plus strictes, ont entraîné le besoin de nouveaux matériaux respectueux de l'environnement, en plus de contribuer à une économie circulaire.

Afin de palier à ces problèmes, plusieurs approches et solutions pratiques ont été proposées et ainsi appliquées, l'une des possibilités la plus attractive est l'utilisation de ce que l'on appelle les éco-composites ou les bio-composites verts avec des fibres naturelles [1-7]. La substitution des charges minérales (le carbonate de calcium, la silice ou le talc, ...) et les renforts synthétiques (fibre de verre, carbone, ...) par des fibres végétales (comme le bois, le chanvre, le jute, ...) devient une alternative avantageuse et se fait de plus en plus courantes, de sorte qu'elles sont naturellement abondantes, facilement accessibles et de caractère écologique du fait qu'elles sont issues de ressource renouvelable et biodégradable, avec l'avantage supplémentaire qu'elles nécessitent une faible énergie pour leur traitement éventuel [7].

Ces éco-composites présentent cependant certains inconvénients qui constituent un empêchement au niveau de leur développement industriel, principalement liés : d'une part, à une grande variation des propriétés (qui dépendent du type de fibre, des conditions environnementales et des procédures de traitement [7,8]); et deuxièmement, de la nature hydrophile des fibres végétales qui présentent un désavantage lorsqu'ils sont incorporés dans une matrice, du fait de caractère hydrophobe des polymères ; qu'ils peuvent présenter une moins aptitude au traitement et ils nécessitent également des méthodes de compatibilité spécifiques, en fonction de la matrice polymère utilisée. L'utilisation d'agents de compatibilité spécifiques ou une méthode de modification appropriée de la charge par des traitements chimiques permettra de surmonter certains de ces inconvénients. Ces traitements chimiques visent à réduire le caractère hydrophile des fibres cellulosiques et ainsi améliorer l'adhésion interfaciale avec la matrice polymère [9-11].

La valorisation des ressources végétales produit par le sol Algérien apporte une alternative forte intéressante aux problèmes environnementaux et à l'épuisement probable, des ressources fossiles. L'une des charges d'origine végétale est la farine de noyau de datte (FND), une matière lignocellulosique résultant du fruit de datte, qui est aussi disponible dans les régions d'Afrique du Nord. C'est l'abondance de cette matière lignocellulosique qui a

motivé le choix de la farine de noyau des dattes Deglat-Ennour Algérienne du la Wilaya d'Ouargla comme charge dans la fabrication des matériaux composites à matrice polypropylène-éthylène statistique copolymère (PPR). Beaucoup de travaux de recherche sont consacrés aux composites PP/ charge lignocellulosique telle que la farine de bois [12], seules quelques études ont été rapportées sur les composites polymères avec FND [8, 13-16], qui englobent les problèmes de compatibilité de FND avec polymère, de sorte que la modification chimique par un agent de compatibilité a été utilisé.

Concernant la matrice polymère, le polypropylène PP, est une polyoléfine très utilisée, car son bon rapport prix/performances lui permet d'offrir un bon marché, avec des utilisations dans des secteurs majoritaires, ainsi qu'une application de grande consommation et d'ingénierie [17]. Le développement considérable du PP est principalement dû aux différentes structures et morphologies qui peuvent être générées en modifiant les conditions de synthèse et de traitement, et/ou par la présence de surface étrangère dans la matrice PP. Parmi les polymères PP, il existe un type spécial appelé copolymère statistique de polypropylène (PPR), qui, selon la norme ASTM F2389, est à base de propylène et un comonomère, au moins, étant le propylène au-dessus de 50 % de la composition. Les comonomères les plus courants sont l'éthylène ou le 1-butène et leur présence entraîne une certaine diminution de la température de transition vitreuse et de fusion, ainsi que de la cristallinité et de la rigidité, par rapport à l'homopolymère PP [18-21].

Il est bien connu que l'ajout d'additifs hétérogènes affecte le polymorphisme, la taille et la distribution des sphérolites, qui à leur tour dépendent de la vitesse de cristallisation et du nombre de sites de nucléation. Étant une particule inorganique, le dérivé de sorbitol présente un potentiel de nucléation considérable et agit comme un excellent clarificateur lorsqu'il est incorporé dans la matrice de polyoléfine [22-24]. De plus, les charges de cellulose organique offrent une grande surface pour favoriser l'effet de nucléation hétérogène dans la matrice PP, ce qui peut affecter la cinétique de cristallisation et les phénomènes de polymorphisme du PP. Cet effet peut se produire de deux manières différentes, la transcristallisation réalisée dans la charge cellulosique fibreuse et la cristallisation cylindrique obtenue avec la charge sphérique [25-26]. Ainsi, la tolérance du dérivé de sorbitol inorganique et du composé de cellulose organique peut permettre un effet synergique dans les propriétés microscopiques et macroscopiques du polymère, par rapport aux constituants individuels.

L'objectif de ce travail est la préparation, la caractérisation et une évaluation des propriétés de composites de polypropylène-éthylène statistique copolymère comme matrice polymérique et différentes quantités de farine noyaux de datte comme charge de fibres végétales. De plus, l'effet de l'ajout d'un dérivé du sorbitol, comme agent de nucléation et de clarification, est également étudié.

L'étude présentée dans cette thèse a donc un caractère prospectif et son but est double. Il consiste, en premier lieu d'obtenir un matériau avec des propriétés spécifiques et avec un faible cout de revient. La réussite dans telle tentative aura sans doute un impact sur l'économie et la protection de l'environnement. L'étude de l'effet de traitement thermique sur les propriétés morphologique, thermique et mécanique du différent composite. En plus, l'influence de la charge individuelle et composée sur la cinétique de cristallisation dans des conditions non isothermes (à la vitesse de refroidissement 20°C/min) et des caractéristiques morphologiques, ainsi que sur les propriétés viscoélastiques du polypropylène statistique copolymère (PPR) a été ainsi étudié.

La thèse est constituée de cinq chapitres :

- Le premier chapitre concerne une présentation générale sur le polypropylène en particulier ses fabrications, ses propriétés et ses applications, ainsi que les différents types du polypropylène.
- Le deuxième chapitre concerne une présentation générale des différents constituants utilisés pour la mise en forme des composites PP/ charge lignocellulosique (structure, composition chimique, propriétés), ainsi que les principales techniques de modification de la surface des substrats cellulosique et les composites à matrices polymères, en particulier, l'effet de traitement chimique sur la charge lignocellulosique à travers la présentation des travaux effectués dans cet axe.
- Nous présenterons la structure cristalline avec une description de la morphologie du polypropylène à différentes échelles. Ainsi que leur mécanisme de cristallisation et les paramètres influant sur la cristallisation, de plus on a présenté la théorie de la cinétique globale de cristallisation, ceci est détaillé dans le troisième chapitre.
- Le quatrième chapitre décrit les différentes étapes du travail expérimental que nous avons mené, la méthode de mélangeage de la matrice avec les différents additifs, les concentrations des différentes formulations, la procédure de fabrication des films et enfin les méthodes de caractérisations utilisées.

-Le cinquième chapitre présente la discussion des différents résultats enregistrés et il est divisé en deux parties :

-Partie I. L'effet de traitement thermique sur les propriétés structurelles, thermiques, mécaniques des composites à base de polypropylène statistique copolymère – farine de noyau de datte (PPR-FND).

-Partie II. Étudié la cinétique de cristallisation non isotherme et caractéristiques morphologiques du polypropylène statistique copolymère en présence la farine noyaux de datte et le dérivé de sorbitol.

Références Bibliographiques

- [1] F.P. La Mantia, M. Morreale. «**Green composites: A brief review**». *Composites Part a- Applied Science and Manufacturing* (2011), 42: 579-588.
- [2] M.G. Bogoeva-Gaceva, M. Avella, A. Malinconico, A.Buzarovska, G. Grozdanov, M. Gentile, M.E. Errico. «**Natural fiber eco-composites**». *Polym. Compos* (2007) 28:98-107.
- [3] T.Vaisanen, A. Haapala, R. Lappalainen, L. Tomppo. «**Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites**»: A review. *Waste Management* (2016), 54: 62-73.
- [4] G.Koronis, A. Silva, M. Fontul. «**Green composites: A review of adequate materials for automotive applications**». *Composites Part B-Engineering* (2013), 44:120-127.
- [5] S.K.Ramamoorthy, M. Skrifvars, A. Persson. . «**A Review of Natural Fibers Used in Biocomposites: Plant, Animal and Regenerated Cellulose Fibers**». *Polymer Reviews* (2015), 55, 107-162.
- [6] O. Faruk, A.K. Bledzki, H.P. Fink, M. Sain. «**Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010**». *Progress in Polymer Science* (2012), 37:1552-1596.
- [7] M.Ramesh, K. Palanikumar, K.H. Reddy. «**Plant fibre based bio-composites: Sustainable and renewable green materials**». *Renewable & Sustainable Energy Reviews* (2017), 79:558-584.
- [8] A. Hamma, M. Kaci, A. Pegoretti. «**Polypropylene/date stone flour composites: Effects of filler contents and EBAGMA compatibilizer on morphology, thermal, and mechanical properties**». *Applied Polymer Science* (2013), 128: 4314-4321.
- [9] D.M.Panaïtescu, M.Iorga, Z.Vuluga, D.Donescu, M.Dan,S.Serban, D. Florea. «**L’effet de l’interface dans les composites de fibre naturelles et de matières plastiques**». *Revue Roumaine de Chimie* (2007), 52 : 409-414.
- [10] Th.Lampke, B.Weilage, H.Utschik, F.Soergel. «**Processing of natural-fiber reinforced polymers and the resulting dynamic-mechanical properties**». *Materials Processing Technology* (2003), 139: 140-146.
- [11]M .A. Rahmoune, A. Benhamou, F. Fernane , J. Toufaily. «**Effect of treatment with soda and dimethoxydimethylsilane on water absorption and thermal stability of olive pomace flour and date stone**». *Mater. Environ. Sci.* (2015) . 6 :2655-2664.
- [12] L.Y.Elhadj Badacar. «**Nouveaux matériaux composites thermo formables à base de fibres de cellulose**». Thèse de Doctorat, Université L’INP Grenoble, France (2008), p 9.
- [13] A. Alawar, A.M. Hamed, K. Al-Kaabi. «**Characterization of treated date palm tree fiber as composite reinforcement**». *Compos. Part B* (2009), 40 :601–606.
- [14] H. Kaddami, A. Dufresne, B. Khelifi, A. Bendahou, M. Taourirte, M. Raihane, N. Issartel, H. Sautereau, J.F. Gerard, N Sami.«**Short palm tree fibers—Thermoset matrices composites**». *Compos. Part A* (2006), 37 :1413–1422.
- [15] A.Al-Khanbashi, K. Al-Kaabi, A. Hammami. «**Date palm fibers as polymeric matrix reinforcement: Fiber characterization**». *Polym.Compos.* (2005), 26 : 486–497
- [16] A. Bendahou, H. Kaddami, H. Sautereau, M. Raihane, F. Erchiqui, A. Dufresne. «**Short palm tree fibers polyolefin composites: Effect of filler content and coupling agent on physical properties**». *Macromol. Mater. Eng.* (2008), 293: 140–148.
- [17]H.G. Karian. «**Handbook of polypropylene and polypropylene composites**», 2nd ed.; Karian, H.G., Ed.; Marcel Dekker: New York, (2009).
- [18] Y.W. Shin, T. Uozumi, M. Terano, K. H. Nitta. «**Synthesis and characterization of ethylene-propylene random copolymers with isotactic propylene sequence**». *Polymer* (2001), 42: 9611-9615.

- [19] M. Gahleitner, P. Jääskeläinen, E. Ratajski, C. Paulik, J. Reussner, J. Wolfschwenger, W. Neißl. « **Propylene-ethylene random copolymers: Comonomer effects on crystallinity and application properties**». Appl. Polym. Sci. 95 (2005) 1073-1081.
- [20] L. Yu, T. Wu, T. Chen, F. Yang, M. Xiang. « **Polypropylene random copolymer in pipe application: Performance improvement with controlled molecular weight distribution**». Thermochim. Acta(2014), 578: 43-52.
- [21] S.Caveda, E. Pérez, E.Blázquez-Blázquez, B Peña, R van Grieken, I. Suárez, R. Benavente. «**Influence of structure on the properties of polypropylene copolymers and terpolymers**». Polymer Testing (2017), 62: 23-32.
- [22] M. Dobrzyńska-Mizera, M. Dutkiewicz, T Sterzynski, M.L.Di Lorenzo. «**Polypropylene-based composites containing sorbitol-based nucleating agent and siloxane-silsesquioxane resin**».APPL. POLYM. SCI (2016), 43476.
- [23] Y. Mubarak, P.J. Martin & E. Harkin-Jones. « **Effect of nucleating agents and pigments on crystallisation, morphology, and mechanical properties of polypropylene**». Plastics, Rubber and Composites (2000), 29 : 307.
- [24] Z.Horváth, A. Menyhard, P. Doshev, M.Gahleitner, D.Friel, J.Varga, B. Pukanszky.. «**Improvement of the impact strength of ethylene-propylene random copolymers by nucleation**». APPL. POLYM. SCI (2016), 43823.
- [25] A. Amash, P. Zugenmaier. «**Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre–polypropylene composites**».Polymer (2000), 41 : 1589–1596
- [26] N. Ning, S. Fu, W. Zhang, F. Chen, K.Wang, H. Deng, Q.Zhang, Q.Fu. «**Realizing the enhancement of interfacial interaction in semicrystalline polymer/filler composites via interfacial crystallization**». Progress in Polymer Science (2012), 37:1425– 1455

Chapitre I :

Polypropylène et ses propriétés

Chapitre I : Polypropylène et ses propriétés

I-1-Généralités

Au cours des dernières décennies, le polypropylène isotactique est parmi les matériaux polymériques qui ont pris une croissance remarquable. Son essor considérable est principalement dû à sa structure et morphologie qui peut être contrôlée en modifiant les conditions de synthèse, de traitement, et/ou par la présence d'une surface étrangère dans la matrice PP [1-2].

Le polypropylène est une polyoléfine saturée formée des chaînes linéaires constituées des motifs propylène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) répétés par la polymérisation d'addition dont la formule est représentée sur la figure I-1 [3].

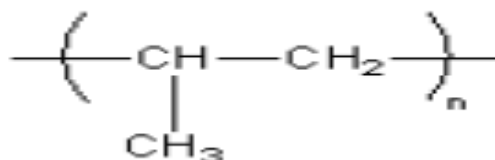


Figure I.1 : Structure de polypropylène [3].

Il existe trois stéréoisomères possible pour le polypropylène, celles-ci étant évaluée selon la position du groupement méthyle (CH_3), disposé d'une façon ordonnée ou non, le long de squelette carboné du polymère. Avec une structure géométrique régulière *tête-queue*, tel que les méthyles latéraux étant organisés dans la même configuration, Natta emploie le terme *isotactique* pour décrire ce polymère (iPP). Les chaînes d'un polymère isotactique peuvent se rapprocher les unes des autres pour former un solide ordonné. En plus, l'organisation régulièrement alternée est dite *syndiotactique* (sPP). Quand il n'y a pas d'organisation régulière, l'enchaînement est dit *atactique* (aPP) [4-5]. En 1957 le polypropylène isotactique est commercialisé tandis que le polypropylène syndiotactique est industrialisé en 1992 (sPP), ainsi que le polypropylène atactique (aPP) [6]. Les différentes stéréoisomères possibles sont présentées en figure I.2.

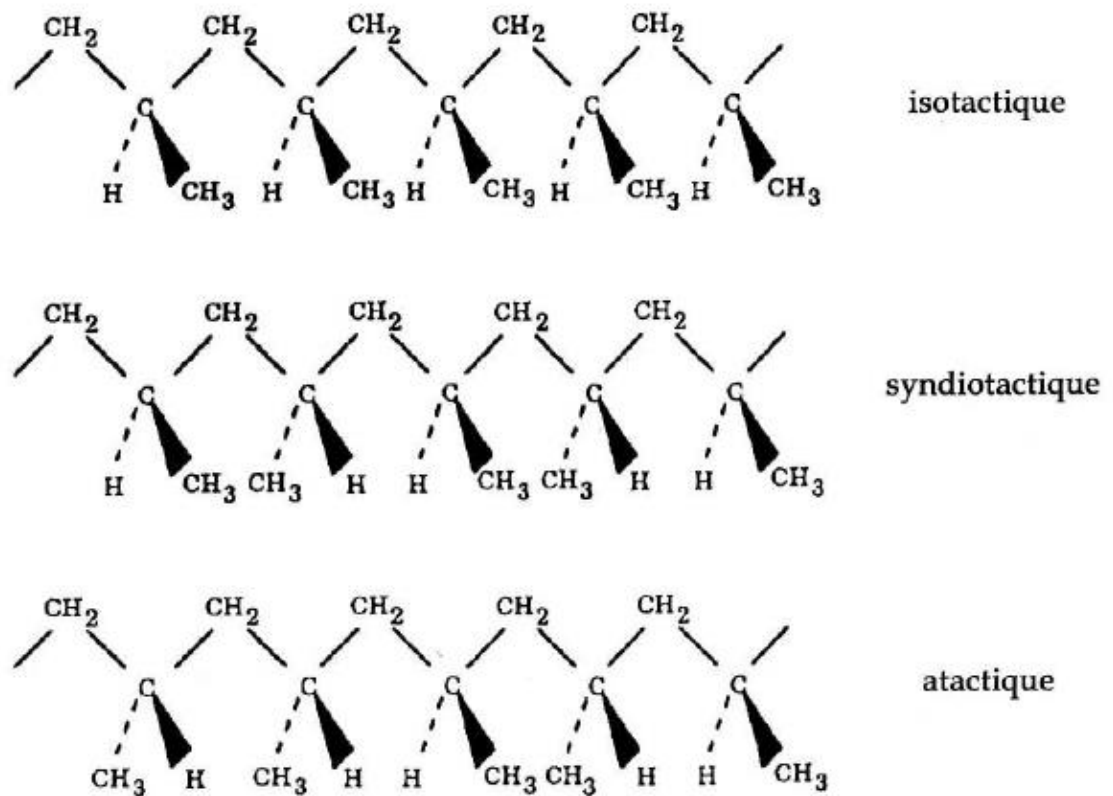


Figure I.2: Stéréoisomères du polypropylène [6].

Les chaînes de polypropylène isotactique et syndiotactique peuvent s'aligner les unes par rapport aux autres du fait de leur stéréorégularité et ainsi former des structures cristallines; ce sont des polymères semi-cristallins. En revanche les chaînes de polypropylène atactique ne peuvent pas s'aligner de cette façon du fait de l'absence de stéréorégularité au sein des chaînes. Par conséquent l'aPP est entièrement amorphe [3].

I.2. Synthèse de polypropylène

I.2.1. Modes de synthèse

Il existe deux voies de synthèse principales pour la production du polypropylène : la première, et la plus ancienne, est la polymérisation Ziegler-Natta qui permet de produire des chaînes de polypropylène isotactique de tacticité contrôlée; et la polymérisation amorcée par des catalyseurs de type métallocène, plus récente, qui permet un meilleur contrôle de défauts ainsi que la longueur de chaînes obtenue [7].

I.2.1.1. Polymérisation de type Ziegler-Natta

Les catalyses Ziegler-Natta sont en constante évolution depuis les années 50, ce système catalytique s'est avéré capable de contrôler la polymérisation dans des conditions standard. En conséquence, cela simplifier la production considérable du polypropylène, et qui se traduit de nos jours par une production mondiale proche des 20 milliards de tonnes du polypropylène isotactique. Cette découverte a été l'une des plus importantes de la chimie de ce siècle, elle a d'ailleurs valu le prix Nobel en 1963 à Karl Ziegler pour la découverte du catalyseur et à Giulio Natta pour son application à la polymérisation stéréospécifique du polypropylène [8].

Les systèmes catalytiques à base du catalyseur Ziegler-Natta sont généralement constitués de deux éléments :

- Un halogène de métal de transition des groupes IV à VII, les plus couramment utilisés sont le TiCl_3 et TiCl_4 .
- Un composé organométallique renfermant un cation métallique issu des groupes I à III. Les plus couramment utilisés sont des composés à base d'aluminium de type AlR_3 ou AlR_2X [9].

La stéréospécificité de cette polymérisation vient de la capacité du métal de transition à réagir par coordination avec le monomère et à être simultanément connecté avec l'extrémité de la chaîne principale en croissance par une liaison σ , ces polymérisations peuvent être réalisées en suspension ou bien en phase gazeuse [10].

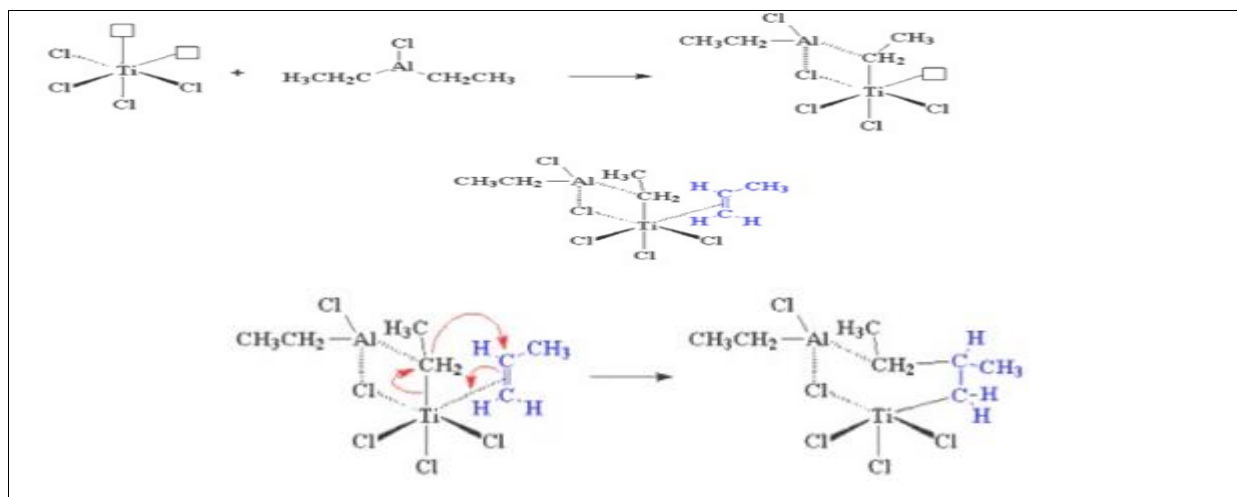


Figure I.3 : Le mécanisme de polymérisation du polypropylène isotactique par les catalyseurs Ziegler-Natta [10].

I.2.1.2. Polymérisation de type Métallocène

En 1980, Kaminsky et Sinn ont découvert que les métallocènes (cation métallique) de la colonne IV de la classification périodique essentiellement les métallocènes du zirconium et du titane présentent une activité élevée pour la polymérisation α -oléfin [8].

Les catalyseurs de type métallocènes sont des initiateurs à un seul site actif, contrairement aux initiateurs multi site de type Ziegler-Natta. Les différents composés métallocène et ses dérivés organométalliques qui peuvent être rattachés à cette famille sont présentés dans la figure I.4 [9-10]. Le caractère stéréospécifique de ces catalyseurs a permis les synthèses successives du polypropylène isotactique (1984), et du polypropylène syndiotactique (1988). Actuellement les recherches s'orientent vers la catalyse métallocène supportée afin principalement de limiter le coût économique de ces nouveaux systèmes catalytiques [10-12].

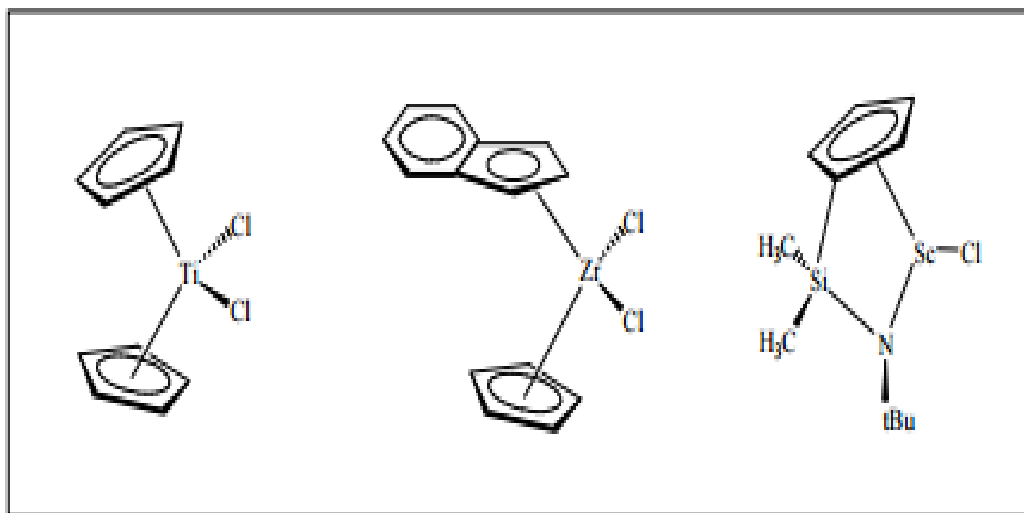


Figure I.4 : Exemple de catalyseurs de type métallocènes et semi-métallocène [8].

I.3. Mise en œuvre du polypropylène

I.3.1 : Les additifs

De nombreux additifs rentrent dans la composition finale des matières plastiques pour améliorer ou adapter leurs propriétés à leur utilisation. Ces adjuvants sont de plusieurs types avec des rôles spécifiques, en fonctions de la quantité incorporée.

Les polymères « purs » sont fragiles, et ils peuvent subir, sous l'action de diverses sources (chaleur, humidité, lumière...), une dégradation qui se traduit par une modification de leur structure chimique, et entraînent une altération des propriétés physiques et mécaniques.

Ils ne peuvent donc pas être utilisés tels quels lors de leur élaboration, les fabricants ajoutent diverses substances qui modifient et renforcent leurs propriétés [13].

I.3.1.1. Les charge

Une charge c'est toute substance inerte, minérale ou végétale qui, est ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient du matériau transformé, on distingue :

- Les charges organiques: farines de bois, farines d'écorces de fruit et de noyaux, fibres végétales, pâtes de cellulose, amidon, utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques et faciliter la mise en œuvre du matériau.
- Les charges minérales: tel que le carbonate de calcium, le sulfate de calcium, qui sont souvent utilisés comme additif permettant de diminuer le cout de revient du matériau. Et de modifier aussi certaines propriétés mécaniques.
- Oxydes et hydrates métalliques: les céramiques, les oxydes de béryllium, permettent de conférer au matériau des propriétés électriques, ou améliorer leur comportement thermique [14].

I.3.1.2. Les antioxydants

Pour interrompre le processus d'oxydation, on ajoute des espèces anti oxydantes à la formulation, elles permettant aux polymères de ne pas réagir en présence de l'oxygène de l'air. Certaines molécules des antioxydants sont fixées en un endroit de la chaîne, tandis que d'autres diffusent dans la phase amorphe. Il existe divers types d'antioxydants, les antioxydants primaires comme les phénols substitués, et les antioxydants secondaires ou préventifs comme les phosphites et les composés à base de soufre [15].

I.3.1.3. Les agents de nucléation

Les agents de nucléation, appelés aussi agents de germination. Cet agent accélère la germination de la cristallisation, et par suite diminue la taille de sphérolites, ce qui est favorable pour améliorer les propriétés mécaniques et augmenter la transparence du polymère [16].

Les agents de nucléation peuvent être ainsi classés en deux types:

- Agents de germination inorganiques : argile, silice, fibre de verre, talc, carbonate de calcium, dérivé de sorbitol.
- Agent de germination organique : fibre naturelle, noir de carbone, graphite, nanotube de carbone. .

La dispersion de l'agent de germination dans la matrice polymérique se fait par trois méthodes : mélanger à l'état fondu, en solution, ou par polymérisation in-situ [15].

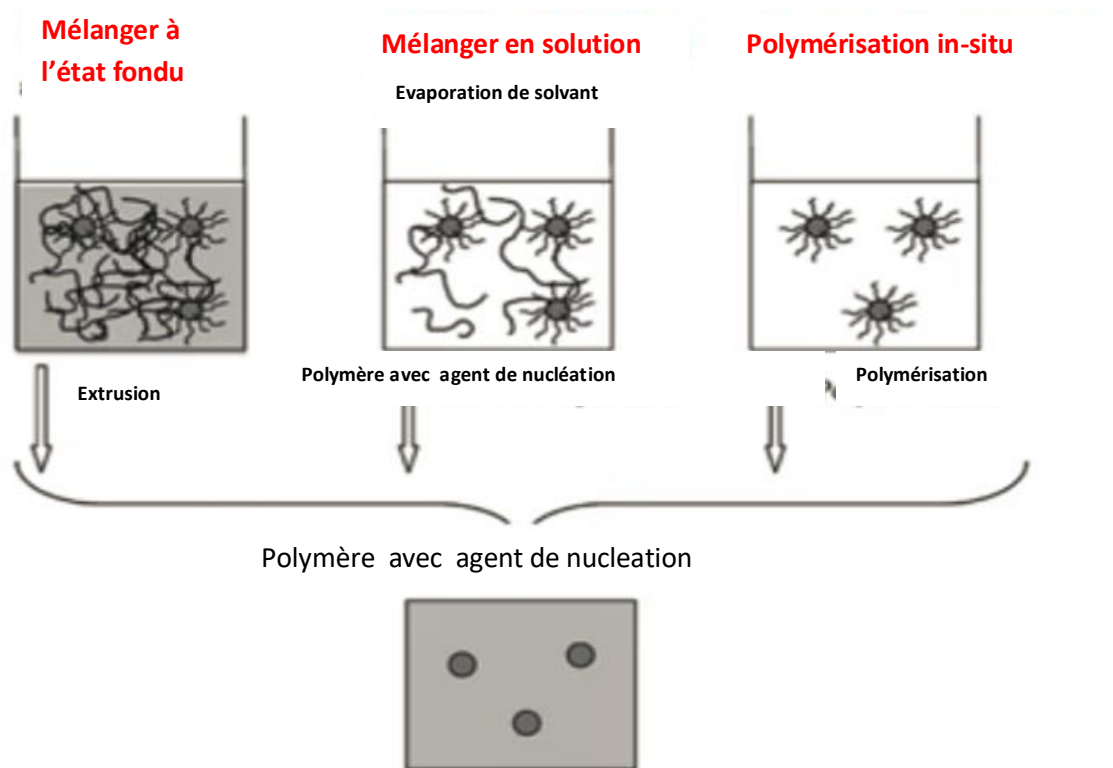


Figure I.5 : différentes méthodes de dispersion de l'agent de nucléation dans la matrice polymérique [17].

I.3.2: Les Procédés de mise en œuvre

I.3.2.1: Procédé d'injection

Le moulage par injection passe par plusieurs étapes, ce procédé consiste à plastifier la matière sous forme de solide avant de l'injecter à travers une filière, puis seuil dans un moule régulé en température (sous pression=>pression de maintien) puis il va y'avoir un refroidissement où la matière subira un retrait et un changement d'état thermodynamique. Enfin, l'ouverture du moule et l'éjection de la pièce s'effectuent lorsque le polymère s'est solidifié et a pris la forme de l'empreinte [18].

I.3.2.2 : Procédé d'extrusion soufflage

L'extrusion soufflage est composée de deux technologies : l'extrusion, par laquelle on obtient une pâte de plastique homogène appelée paraison ; et le soufflage donnant la forme

souhaitée au flacon. On distingue : soufflage des corps creux et soufflage des gaines (l'extrusion gonflage) comme suit :

a) L'extrusion soufflage des corps creux : C'est un processus cyclique qui a pour objectif de transformer les matériaux thermoplastiques en corps creux. À l'aide d'une filière coudée, on extrude un tube vertical (parison) que l'on pince à la base pour pouvoir le gonfler de l'intérieur contre les parois d'un moule refroidi qui vient entourer la bulle ; on souffle ainsi des bouteilles, (voir la figure. I.7.) [4].

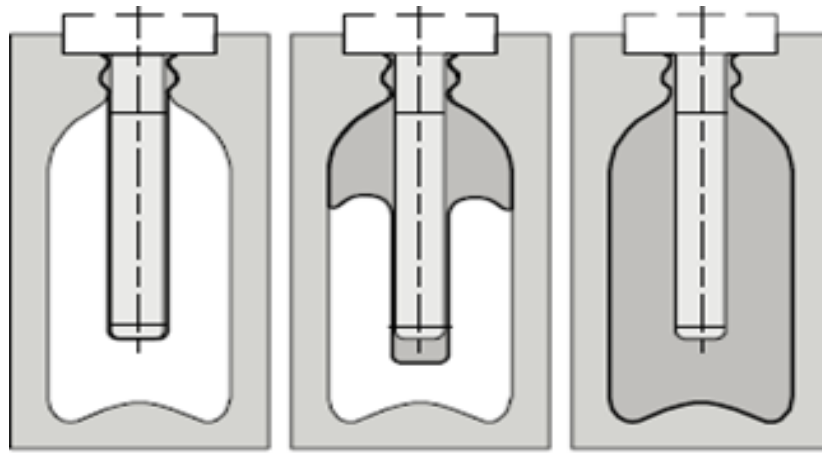


Figure I.7: fabrication des préformes (parison) [19].

b) L'extrusion gonflage : C'est un processus cyclique qui a pour objectif de transformer les matériaux thermoplastique en films ou en gaines d'épaisseur inférieure à 0.25 mm à l'aide d'une filière annulaire la gaine, une fois refroidie, est coupée latéralement et enroulée ensuite en bobine par des rouleaux de tirage. L'épaisseur de la gaine dépend de la vitesse de rotation de la vis d'extrusion et de celle des rouleaux de tirage [19].

I.4. Propriétés du polypropylène

Le PP, le plus léger des thermoplastiques d'usage courant (moins de $0,92 \text{ g.cm}^{-3}$), présente l'avantage d'une tenue thermique supérieure à celle du PE et d'une plus grande dureté en surface. La cristallinité importante cause un retrait à l'injection dont il faut tenir compte. Le PP est transparent quand il est refroidi très rapidement. Sa tenue à la flexion répétée est excellente, propriété utilisée pour la fabrication de boîtes à charnière intégrée.

L'étirage augmente considérablement le module et diminue l'allongement avant la rupture. La résistance à la fissuration est élevée. L'ajout de charges minérales (fibres de verre, talc,

carbonate) augmente la rigidité et la dureté. La nucléation de la forme cristalline bêta produit une rigidité plus élevée et une meilleure résistance au choc. Le PP a une reprise d'humidité très faible. Les produits les plus cristallins sont très imperméables aux gaz. Les PP sont de très bons isolants électriques. Les ultraviolets dégradent le PP quand il n'est pas stabilisé. La stabilité chimique est élevée, les PP ne sont attaqués ni par les acides, ni par les bases, ni par les sels. Les PP sont insolubles au-dessous de 60 °C. Les PP sont facilement combustibles [20-22].

I.5. Copolymérisation du polypropylène avec les co-monomères

Sous le nom de polypropylène homopolymère, se cache en réalité tout un ensemble de matériaux. On peut au moins distinguer les copolymères.

Un copolymère est un assemblage aléatoire ou ordonné d'au moins deux monomères, dans le cas du polypropylène, il est obtenu par copolymérisation du propylène et α -oléfines. La structure de ces copolymères est semblable à celle des homopolymères avec une distribution statistique des co-unités (copolymères « Random »). On estime que 20% de la production de matériaux étiquetés PP sont en fait des copolymères [23].

I.6. Influence de la copolymérisation sur les propriétés du polypropylène

Les propriétés du polypropylène peuvent être largement modifiées par la présence d'unités comonomères qui sont distribuées de manière aléatoire dans la chaîne du polymère. En général, la présence d'un comonomère est considérée comme un défaut expulsé de la chaîne cristalline en croissance, conduisant à l'obtention de polymères à plus faible taux de cristallinité et de plus petite taille de cristal, ce qui conduit à une température de fusion plus basse [24-25].

De plus, lorsque le comonomère est une α -oléfine de courte longueur, il peut faire partie des cristaux à un degré plus ou moins important, conduit à la co-cristallisation avec les unités polypropylène. Par conséquent, la taille des cristaux diminue toujours et, dans certaines conditions, elle peut favoriser le développement de la forme cristalline γ , qui fond à une température plus basse. Tout cela dépend de nombreux facteurs, tels que le type et la concentration du comonomère ainsi que sa distribution dans la chaîne [26-28].

La teneur en comonomère qui devient une partie du réseau cristallin est également influencée par l'histoire thermique appliquée, lorsque la teneur en comonomère incorporé dans le cristal est plus élevée lorsque le refroidissement est rapide, produisant une expansion cellulaire cristalline supérieure à celle qui se produit, le plus lent [29].

Avec l'incorporation de faible niveau de comonomère, le copolymère présente une rigidité légèrement inférieure, un point de fusion plus bas et une dureté réduite par rapport à l'homopolymère PP. Cependant, il présente une meilleure transparence, résistance aux chocs légèrement améliorée à 0 ° C [30].

L'effet du type et de la concentration d'une α -oléfine sur la relation structure-propriétés du polypropylène a été largement étudié, avec une corrélation linéaire entre la proportion de forme γ et la longueur des séquences de polypropylène cristallisables. Ce résultat confirme que l'interruption des séquences isotactiques au fur et à mesure que le comonomère s'insère dans la chaîne favorise le développement de la forme γ [31]. La microstructure joue également un rôle important dans les propriétés du copolymère puisque la T_f et le pourcentage de la forme cristalline γ dépendent non seulement de la teneur en comonomère, mais également de sa distribution le long de la chaîne macromoléculaire [25; 29].

I.7.Domains d'application du polypropylène

Tous les paramètres cités auparavant contribuent à faire du polypropylène un polymère de grande commodité et c'est pourquoi il est très utilisé pour des applications dans des secteurs extrêmement différents.

-Textile

Comme la fabrication de fibres synthétiques. Les principales applications sont : tapis, moquettes, cordes, ficelles et de sacs tissés à haute résistance comme les géotextiles et les géomembranes.

Il est également utilisé pour la fabrication de tissus d'ameublement, de vêtements professionnels jetables (combinaisons de peinture, masques chirurgicaux, etc.), les vêtements de sport et de loisirs, des pailles à boire.

-Emballage

Le polypropylène est aussi beaucoup utilisé pour les emballages alimentaires pour sa résistance à la graisse et son aspect brillant.

Le polypropylène isotactique sous la forme de films simple est utilisé pour l'emballage des denrées alimentaires en raison de sa faible perméabilité à la vapeur d'eau. et il est employé aussi pour l'emballage des produits textiles.

Les récipients à parois minces injectés sont surtout utilisés pour le conditionnement de la margarine et des crèmes glacées. Aussi le polypropylène isotactique permet de produire

des récipients thermoformés avec de bonnes propriétés barrière utilisés pour le conditionnement de produits alimentaires longue conservation (crème de lait).

-Automobile

On trouve beaucoup de pièces moulées en polypropylène pour la construction automobile, notamment les pare-chocs, les éléments tableaux de bord ainsi que les réservoirs d'essence et de liquide de frein.

On peut citer d'autres applications dans l'industrie automobile qui sont réalisées par extrusion-soufflage comme la boîte à gants, la planche de lunette arrière, les doublures de garnitures et les supports de sièges.

Sous le capot, le polypropylène isotactique est utilisé pour les bacs d'accumulateur en copolymère, les conduits de chauffage ou de climatisation sont souvent en polypropylène isotactique renforcé au talc, ainsi que les supports de batteries ou de radiateurs sont en polypropylène renforcé par des fibres longues [32-34].

Références bibliographiques

- [1] D. C. Miles Et J. H. Briston. «**Technologie des polymères** ». Ed Dunod, Paris(1968).
- [2] D.E. Hudgin. «**Handbook of polypropylene and polypropylene composites**». Edit. Marcel Dekker New York (1999).
- [3] L.Garnier. « **Relation entre élaboration, structure et propriétés de mélange de polypropylène isotactique et syndiotactique. Application au procédés d'élaboration de fils élastiques**». Thèse de Doctorat, Université Lille, France (2009), p20 .
- [4] M. Carrega. «**Aide-mémoire : Matières plastiques**», Ed Dunod, Paris (2009), p 109.
- [5] C. Duval. « **Polypropylène PP**». Technique de l'ingénieur, Article, AM3320 (2004).
- [6] E. KOSCHER. «**Effets du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène : Aspects cinétiques et morphologiques** ». Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, France (2001), p 20.
- [7] D.W. van der Meer. «**Structure-property relationships in isotactic polypropylene**». Thèse de Doctorat , UniversitéTwente, Enschede Pays Bas (2003),p 15.
- [8] N. Medard. «**Elaboration par la technique des plasmas froids de nouveaux catalyseurs métallocène supportés par un film polymère**». Thèse de Doctorat, Université du Maine, France (2000),p 12 .
- [9] M.Humbert. « **Réactivité et spectroscopies pour caractériser l'effet des acides de Lewis en catalyse de polymérisation Ziegler-Natta**». Thèse de Doctorat, Université de Lyon, France (2019), p 30-32.
- [10] «**Senninger Catalyse De Polymérisation**», Techniques De L'ingénieur, J 1260.
- [11] L.Piche. «**Synthèse et caractérisation de nouveaux catalyseurs à base de palladium et de ruthénium pour la polymérisation de l'éthylène et sa co- polymérisation avec des monomères polaires**». Université du québec à montréal, Canada (2011), p 17.
- [12] W. Kaminsky, A. Laband, « **Metallocene catalysis** », Journal Applied Catalysis (2001) pp 47-61.
- [13]H.Saci. «**Préparation et caractérisation thermique du polyéthylène basse densité modifié par réticulation**». Thèse des Doctorat,Université Ferhat Abbas, Sétif (2017), p17
- [14] S.Samira. « **Effet de l'introduction d'une charge végétale sur les propriétés et la biodégradabilité des composites PEBD/farine de maïs**». Thèse de Doctorat, Université A.Mira, Bejaia (2016),p 7.
- [15] J. K. Fink, «**A Concise introduction to additives for thermoplastic polymers** ». Ed.Wiley, USA (2011).
- [16] J.Z. VARGA, I. MUDRA., G.W. EHRENSTEIN. « **Highly active thermally stable b-nucleating agents for isotactic polypropylene**». Journal of Applied Polymer Science(1999) , 74 : 2357–2368.
- [17] Y. Mubarak, P.J. Martin & E. Harkin-Jones. « **Effect of nucleating agents and pigments on crystallisation, morphology, and mechanical properties of polypropylene**». J;Plastics, Rubber and Composites (2000), 29 : 307
- [18] J. Gossot, « **Matière plastique, fabrication et technologie** », Ed Dunod, Paris (1971)

- [19] « **Extrusion gonflage** », Pdf, [En Ligne], Disponible sur <http://schwendiplasturgie.free.fr/lycee/cours/extrusion%20gonflage.pdf>, (consultée 06.04.2016).
- [20] A. Harper, « **Modern plastics handbook** », Ed McGraw, Hill (2000).
- [21] J. A. Brydson, « **Plastics materials** », 7ème Edition, Ed Data, London (1999) .
- [22] G. Natta Et P. Corradiri, « **Structure and properties of isotactic polypropylene** ». J Springer(1960),15: 40-51.
- [23] C. Duval, «**Polypropylene PP** », Technique De L'ingénieur, AM 3320.
- [24] J I.L Hosier, R. G Alamo., P .Esteso., J. R Isasi., and L .Mandelkern. «**Formation of the alpha and gamma polymorphs in random metallocene-propylene copolymers. Effect of concentration and type of comonomer**». J Macromolecules (2003), 36: 5623-5636.
- [25] C. De Rosa, F. Auriemma,A. Di Capua, L.Resconi ., S.Guidotti, I.Camurati., «**Structure-property correlations in polypropylene from Metallocene catalysts: stereodefactive, regioregular isotactic polypropylene**». J. AM. CHEM. SOC (2004), 126:17040-17049.
- [26] C .Stern. «**On the performance of polypropylene. between synthesis and end-use properties**». Thèse de doctorat. Université Twente , Enschede Pays Bas (2005).
- [27] J.Arranz-Andrés, I .Suárez., R. Benavente, and E.Pérez.. «**Characterization and properties of ethylene-propylene copolymers synthesized with homogeneous and supported metallocene catalyst in the whole range of compositions**». J Macromolecular Research (2011); 19 : 351.
- [28] S.Bruckner, S.V Meille, V Petraccone, et al. «**Polymorphism in isotactic polypropylene**». J Progress in Polym Science (1991); 16: 361-404.
- [29] S.Caveda., E. Perez, EBlazquez-Blazquez.,B.Pena,R. van Grieken, I. Suarez,R.Benavente. «**Influence of structure on the properties of polypropylene copolymers and terpolymers**». J Polymer Testing (2017), 62:23-32.
- [30] J.R Isasia., J.A. Haigha., J.T Grahama, L Mandelkerna., R.G Alamo. « **Some aspects of the crystallization of ethylene copolymers**». J. Polymer (2000) 41:8813–8823
- [31] P .Stagnaro., G Costa., V Trefiletti, M .Canetti, F. Forlini., .G.C Alfons. «**Thermal behavior, structure and morphology of propene/higher 1-olefin copolymers**». J. Macromol. Chem. Phys. (2006), 207 :2128–2141.
- [32] G. W. Ehrenstein, F. Montagne, « **Matériaux polymères, structure, propriétés et applications** », Ed Hermes Science, Paris (2000).
- [33] A. K. Mikitaw, M. K. Ligidov Et G. E. Zaikov, « **Polymers,polymer blend,polymer composite and filled polymer : synthesis, properties and application** », Ed : Nova Science Publisher, New York (2006).
- [34] S. Khellaf, «**Reticulation, mecanisme reactionnel du polypropylene isotactique et du polypropylene isotactique reticule**». Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif (2012), p 15-18.

Chapitre II :

Composites à base PP/Charges lignocellulosiques

Chapitre II : Composites à base PP/Charges lignocellulosiques

II.1. Les charge lignocellulosiques

Les charges lignocellulosiques sont utilisées depuis 3000 ans dans les composites, par exemple dans l'ancienne Égypte, où la paille et l'argile étaient mélangées pour construire des murs. Au cours de la dernière décennie, les composites renforcés avec les charges naturelles ont reçu une attention croissante, tant auprès du monde universitaire que de diverses industries. Il existe une grande variété de fibres naturelles qui peuvent être utilisées pour le renforcement des polymères [1-2]. Elles sont des structures biologiques principalement constituées de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine, mais contiennent aussi des composés de faible poids moléculaire (extractibles non azotés, matière protéique brute, lipide, matière minérale) [3-4].

La proportion d'holocellulose (comprenant la cellulose et l'hémicellulose) et de lignine dépendent énormément de type, de l'âge et organe de la plante, ainsi que de la condition de croissance [5-6].

Suivant l'organe de la plante dont elles sont issues, les fibres végétales peuvent être classées en fibres de tige (Kénaf, jute, lin, ramie, etc.), de feuilles (sisal, abaca, paille de graminées), de fruits (noix de coco), et de graines (coton, kapok, etc.) [7]. Suivant leur teneur en holocellulose et en lignine, on peut distinguer les fibres ligneuses (dures et rigides provenant de matériels ligneux comme le bois, résidus d'industrie du bois, etc.), et les fibres non ligneuses (douces, souples, issues de végétaux non ligneux souvent annuels relativement moins riches en lignine tel que le kénaf, le chanvre, le sisal, le jute, etc.) [8].

De part leur longueur, on trouve les fibres longues et les fibres courtes. Les fibres longues, dites libériennes, provenant de tiges et d'écorces de tige de plantes annuelles sont douces. Par contre, les fibres lignocellulosiques longues issues de feuilles, de tronc d'arbre, d'enveloppe de fruits, etc, sont plus dures et rigides du fait de leur richesse en lignine. Les fibres courtes ou étoupes sont des fibres lignocellulosiques qui sont associées aux fibres longues. Un cas particulier est celui des fibres longues des poils de la graine de coton qui sont monocellulaires et totalement cellulosique [9].

II.2. Structure anatomique des fibres lignocellulosiques

II.2.1. La cellulose

La cellulose constitue le matériau le plus abondant sur notre planète. Il s'agit d'un polymère naturel dont les molécules, formées de polysaccharide homopolymère linéaire

$(C_6H_{10}O_5)_n$ constitué de successions d'unités D-anhydroglucose reliées entre elles par des liaisons β -1,4-glycosidiques [10-11]. L'unité structurale de la cellulose est appelée cellobiose (Figure II.1).

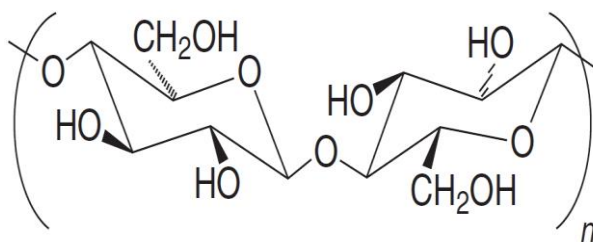


Figure II.1 : Structure chimique de la cellulose [12].

La cellulose peut contenir des successions de zones cristallines et des zones amorphes. Le taux de cristallinité généralement constaté dans la cellulose est de l'ordre de 80%. Cette valeur n'est pas fixe et dépend de la zone de récolte, de la méthode d'extraction des fibres de la plante et des traitements thermiques et chimiques appliqués [12].

Les groupes hydroxyles (OH) sont susceptibles d'être impliqués dans la formation de liaisons intra et inter chaînes de cellulose et confèrent à celle-ci ses propriétés mécaniques (rigidité et résistance). La forte densité de liaisons hydrogènes entre les chaînes permet une orientation des zones cristallines et empêche la pénétration de solvants. Cependant, les zones amorphes possèdent moins de liaisons hydroxyles inter-chaînes et peuvent réagir avec les molécules de l'eau [1 ; 13-14].

II.2.2. L'hémicellulose

L'hémicellulose est constituée d'une sélection de polysaccharides (Dxylopyranose, D-glucopyranose, D-galactopyranose., etc.) qui se présentent en chaînes courtes et hautement ramifiées. Le degré de polymérisation dans ce polymère est de 20 à 300 fois plus faible que dans la cellulose. Les hémicelluloses sont différentes des celluloses par leurs multiples variétés de saccharides constituant le polymère qui sont différents d'une plante à une autre. Ils présentent un degré considérable de ramification de chaînes, tandis que la cellulose est un polymère linéaire. Aussi, l'hémicellulose est rarement cristalline et est responsable de la sensibilité des fibres à l'eau à travers l'interface (groupes hydroxyles). Ceci augmente le risque de la dégradation sous l'effet des agents extérieurs (bactéries, acides, etc.). Une des classes d'hémicelluloses les plus étudiées correspond aux xyloglucanes [1 ; 11,13].

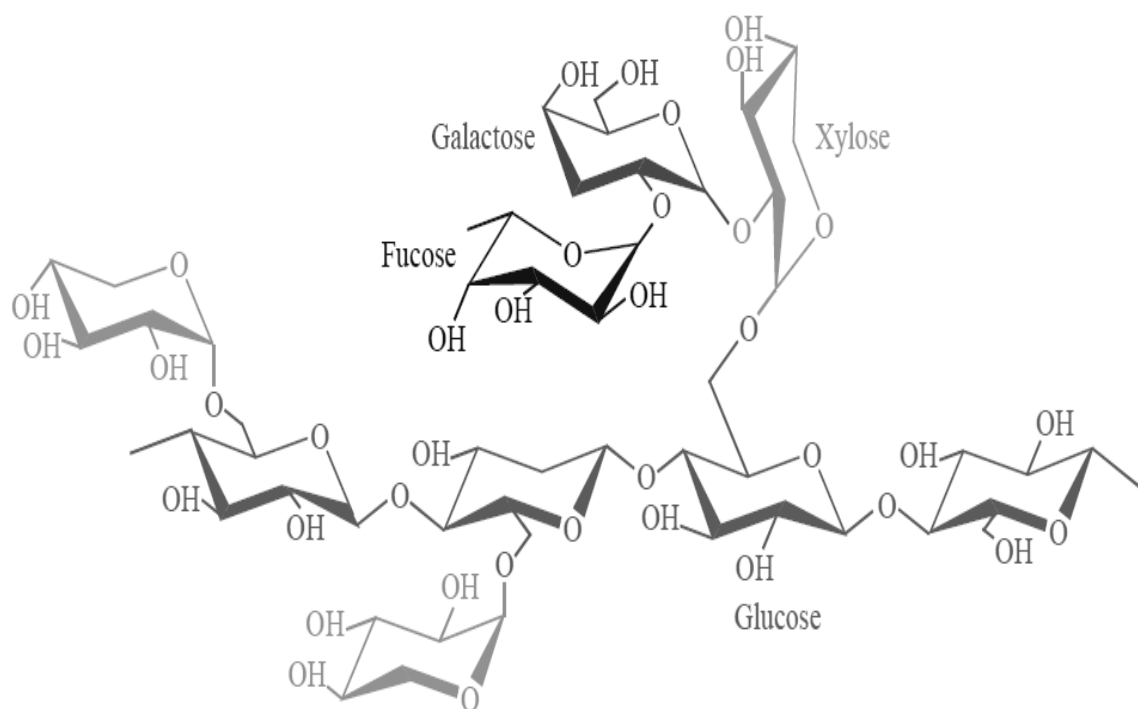


Figure II.2 : Exemple de structure chimique d'hémicelluloses [12].

II.2.3. La lignine

La lignine est après la cellulose, la matière organique renouvelable la plus abondante. Elle est constituée de polymères phénoliques tridimensionnels et ne possède pas de motifs répétitifs. La structure complexe de la lignine comprenant de nombreuses fonctions phénoliques, hydroxyles et éthers explique sa grande réactivité. Cependant leur accessibilité est limitée par la conformation tridimensionnelle de réseau moléculaire. La structure chimique de la lignine est donnée en la figure II.3 [1, 11,13].

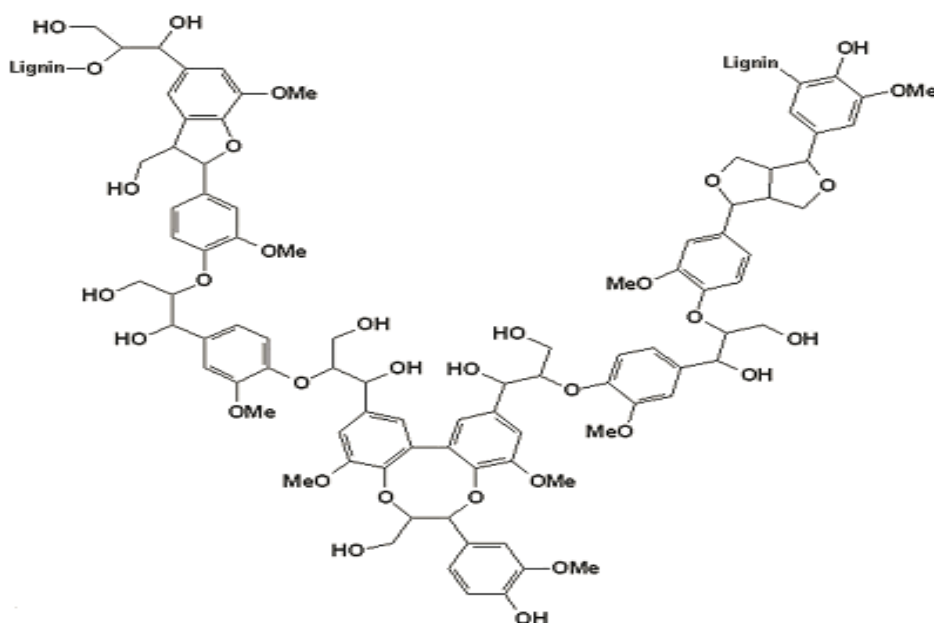


Figure II.3 : Représentation schématique de la lignine [11].

II.3. Noyau de dattes

L'agriculture oasienne en général et le palmier dattier en particulier jouent un rôle très important tant sur le plan culturel et socio-économique que sur le plan écologique. En effet, le palmier dattier est une plante vitale pour les régions désertiques où il constitue une base de survie à leurs populations [15]. Actuellement en Algérie, plus de 900 variétés ou cultivars différents existent, mais seul un nombre limité est valorisé pour la qualité de leurs fruits [16]. Les sous-produits du palmier dattier (feuilles, tronc, noyaux, pédicelles...etc) ont diverses utilisations dans les régions sahariennes. Les noyaux de dattes, en particulier, sont destinés aux applications traditionnelles quand ils ne sont pas carrément jetés. Cependant, Les noyaux du palmier dattier sont des déchets de beaucoup d'industries de transformation des dattes [16-17]. En 2020, l'Algérie a produit près de un Million de tonnes de dattes dont plus de 10% sont des dattes molles destinées surtout à la transformation industrielle en pâte de dattes, vinaigre et jus de dattes [18].

La valorisation des sous-produits organiques dans l'industrie, telle que la valorisation des noyaux de dattes par des moyens chimiques a attiré l'intérêt de beaucoup de chercheurs pour deux buts principaux : protection de l'environnement et exploitation économique. De nombreux travaux de recherche sont consacrés à la valorisation du noyau de dattes sous différentes formes: charbon actif [19], supplément en alimentation de bétail [20], préparation de l'acide citrique et de protéines [21], en médecine traditionnelle pour ses propriétés antimicrobienne et antivirale [22].

De plus, les noyaux de datte sont de nature lignocellulosique, on peut l'utiliser pour l'élaboration de matériaux composites « bon marché », en l'occurrence les matériaux à matrice polymère et charge ou renfort végétal. Dans cet esprit que s'inscrit ce travail qui visé à la valorisation du noyau de datte, par son incorporation dans un matériau composite.

II.5. C'est quoi un matériau composite ?

Un composite est par définition, une combinaison à l'échelle microscopique de deux ou plusieurs constituants à structure différente, l'assemblage final ayant des propriétés supérieures à celle de chacun pris individuellement. On appelle maintenant de façon courante matériaux composites des arrangements de renforts (appelés aussi charge) qui sont noyés dans une matrice. La matrice n'assure pas seulement la cohésion et l'orientation de la charge, mais permet également de transmettre à la charge les sollicitations auxquelles est soumis le composite. Les matériaux ainsi obtenus sont très hétérogènes et souvent anisotropes. La nature de la matrice et de la charge, la forme et la proportion de charge, la qualité de l'interface et le procédé de production utilisé sont autant de paramètres qui peuvent influencer les propriétés microscopiques et macroscopiques du matériau composite [9,23].

Auparavant, les matériaux composites étaient le plus souvent des matrices thermoplastique ou thermodurcissable renforcée de fibre de carbone, de verre, Toutefois, ces dernières années, les matériaux composites renforcés avec des fibres naturelles attirent l'attention des chercheurs car ils pourraient être une solution efficace pour résoudre les problèmes d'environnement, de biodégradabilité et d'épuisement du pétrole, tout en développant des composites à moindre prix [1,24].

II.5.1. L'effet de l'interface dans les composites polymères/ charges lignocellulosiques

La connaissance approfondie de la relation entre la structure morphologique, la composition et les caractéristiques des matériaux composites polymère-fibres naturelles biodégradables rendait possible le développement de matériaux performants, ayant d'excellentes propriétés mécaniques. Ces matériaux performants se basent sur la connaissance approfondie de la relation : structure morphologique-composition-propriétés. Les propriétés de ces matériaux composites dépendent essentiellement des caractéristiques de l'interface polymère-charge [25].

Les composites formés de polymères et de fibres naturelles sont des matériaux peu coûteux avec un impact réduit sur le milieu ambiant et des propriétés mécaniques excellentes qui s'obtiennent seulement aux conditions d'une bonne adhésion à l'interface polymère-fibre naturelle et d'une dispersion homogène des fibres dans la matrice thermoplastique [26].

Toutefois la nature hydrophile des matériaux lignocellulosiques présente un désavantage lorsqu'ils sont incorporés dans un polymère, du fait de l'hydrophobie des polymères, de la mauvaise dispersion de la charge ou du renfort végétal dans les matrices polymères, une interface entre charge/renfort et matrice non propice au transfert de contraintes et des poches d'eau causant des cavités lors de la transformation, le tout conduit à un matériau de faible propriété microscopique et macroscopique [27].

Le traitement des fibres lignocellulosiques ou la matrice utilisées dans le composite assure la modification de la tension à l'interface et l'amélioration de ses propriétés. La plupart des études se réfèrent à la modification de l'interface dans les composites bois-polymère.

II.5.2. Méthodes d'amélioration de l'interface Polymère / fibre lignocellulosiques

Les fibres lignocellulosiques sont incompatibles avec les polymères hydrophobes. Or, la qualité de l'interface fibre-matrice est importante pour l'utilisation des fibres naturelles comme fibres de renfort pour les polymères. Il est donc très souvent nécessaire de modifier la surface des fibres pour optimiser cette interface. Les méthodes de modification sont différemment efficaces en ce qui concerne l'adhésion entre la matrice et les fibres. Ces diverses techniques peuvent être divisées en deux catégories : les méthodes de modification physiques et les méthodes chimiques [28-29].

➤ **Modifications physiques :** les méthodes physiques induisent un changement de propriétés structurelle et surfacique de la fibre cellulosique où la matrice thermoplastique. On peut citer entre autres :

- L'irradiation par ultra-violet;
- Les traitements par les décharges électriques (corona, plasma, froid);
- Le traitement par irradiation γ [30-32].

➤ **Modifications chimiques :** La méthode de couplage chimique est l'une des méthodes chimiques importantes, qui permet l'amélioration de l'adhérence interfaciale, par l'introduction d'un agent modifiant ou un agent comptabilisant. Telle que la composition chimique de ces agents leur permet de réagir avec la surface des fibres formant un pont de liaisons chimiques entre la fibre et la matrice. En général, les agents de couplage sont des molécules possédant deux fonctions, la première fonction réagit avec les groupes -OH de la cellulose et la seconde avec la matrice.

Les méthodes les plus fréquemment utilisées dans la littérature sont le traitement alcalin en premier lieu souvent suivi par une silanisation ou une acétylation ou encore l'addition d'un comptabilisant [29,33-34].

II.5.2.1. Présentation des principales méthodes de modification chimique des fibres lignocellulosiques

II.5.2.1.a. Traitement alcalin (KOH, LiOH, NaOH)

Traitement alcalin des fibres naturelles change l'ordre de la structure cristalline de la cellulose et élimine la partie amorphe de la charge lignocellulosique. Dans la région amorphe, les macromolécules de la cellulose sont séparées à des distances importantes et les espaces créés sont remplis de molécules d'eau. Les hydroxyle d'alcalins se décomposent et réagissent avec les molécules d'eau (H-OH), ensuite ils sortent de la structure fibreuse. Dans le cas de traitement par la soude par exemple, figure II.4, les molécules réactives restantes forment des groupements cellule-O-Na entre les chaînes moléculaires de cellulose, donc les groupements OH de la cellulose sont convertis en groupement -ONa , élargissant les dimensions des molécules. Pour cette raison, les groupements hydroxyle hydrophiles sont réduits et la résistance à l'humidité des fibres a augmenté. Ce traitement supprime la cire, la pectine, une partie de la lignine, et l'hémicellulose ce qui est favorable à l'utilisation ultérieure des fibres comme renfort de matériaux polymères. En effet, l'élimination de ces composants est nécessaire du fait de leur structure amorphe. La surface des fibres devient plus uniforme grâce à l'élimination des micro-vides et donc la capacité de transfert de contraintes entre ultime cellule s'améliore, En plus, il réduit le diamètre des fibres et augmente ainsi le facteur (longueur/diamètre), ce qui augmente efficacement la surface spécifique de fibres pour une bonne adhérence avec la matrice.

Si la concentration alcaline est supérieure que les conditions optimales, la délignification en excès de la fibre peut avoir lieu, ce qui se traduit par l'affaiblissement ou l'endommagement des fibres. Figure II.4 présente la structure des fibres de cellulose, avant et après un traitement alcalin. Les fibres traitées ont une teneur en lignine inférieure, une élimination partielle de la cire et de l'huile, et une relaxation de la structure cristalline de cellulose [35-36].

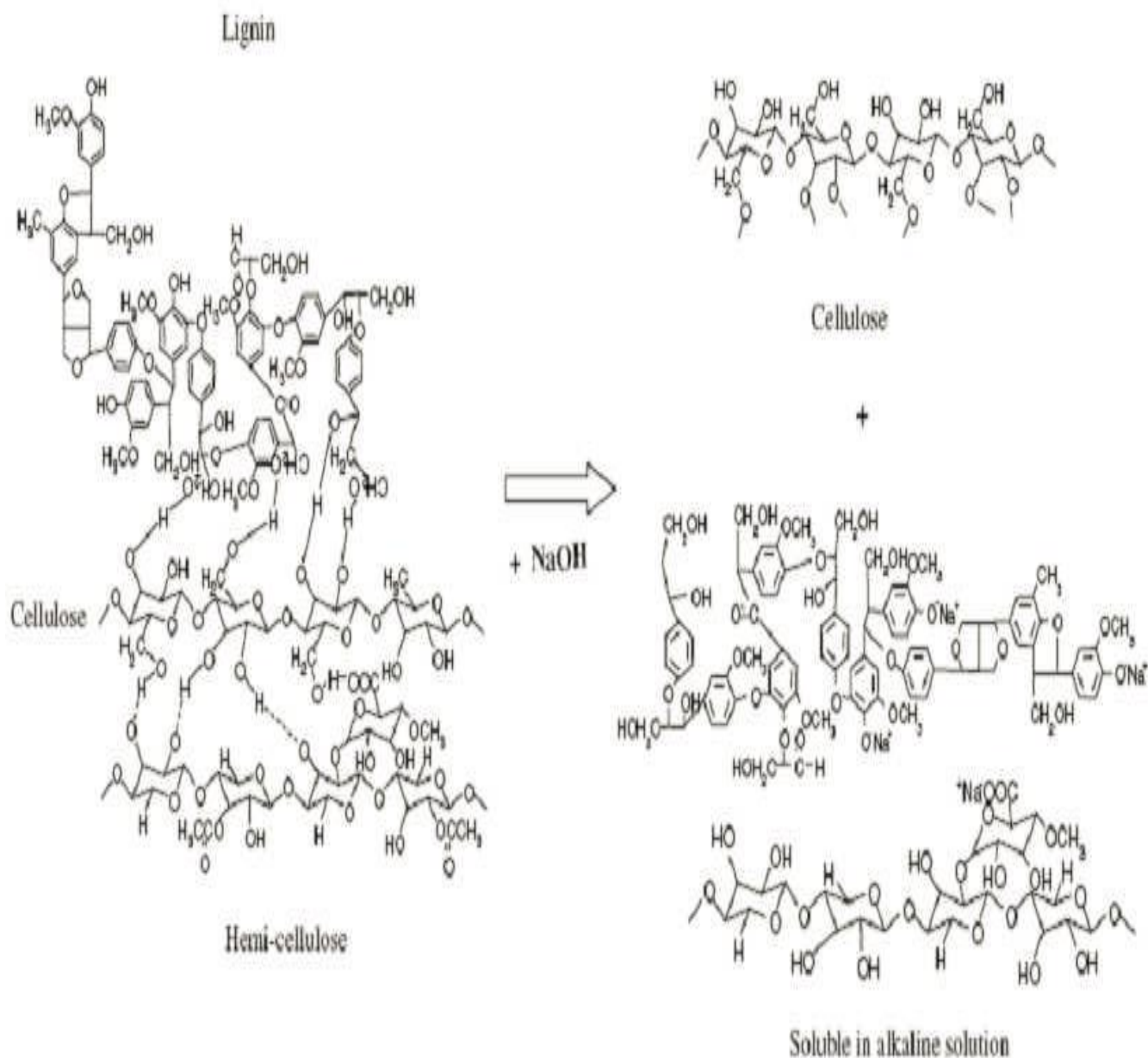


Figure II.4 : Réaction de traitement par la soude [1].

II.5.2.1.b. Traitement par les silanes

Silane est l'un des meilleurs agents de couplage, utilisés dans les composites polymère- fibres de bois. Ce sont des composés hydrophiles avec différents groupements associés au silicium ($Y-Si(X)_3$) telles qu'une extrémité va interagir avec la matrice et l'autre avec la fibre hydrophile, agissant comme un pont entre eux. Les Silanes sont d'abord hydrolysés en silanol dans une solution aqueuse, puis les silanols formés réagissent par une réaction de condensation directe avec les groupements hydroxyle des fibres naturelles, par une liaison covalente. Les autres groupements de silanols sont capables de former des ponts

hydrogènes ou de condensation avec un autre silanol voisin (Si-O-Si). Enfin, la partie hydrophobe des silanes sur la surface de la fibre pourrait chimiquement interagir par le biais de liaison de type van der Waals avec la matrice [1,37]. Les mécanismes d'hydrolyse et de condensation des silanes sur les fibres lignocellulosiques proposés par *C.Nah et al* [37] est illustré en figure II.5.

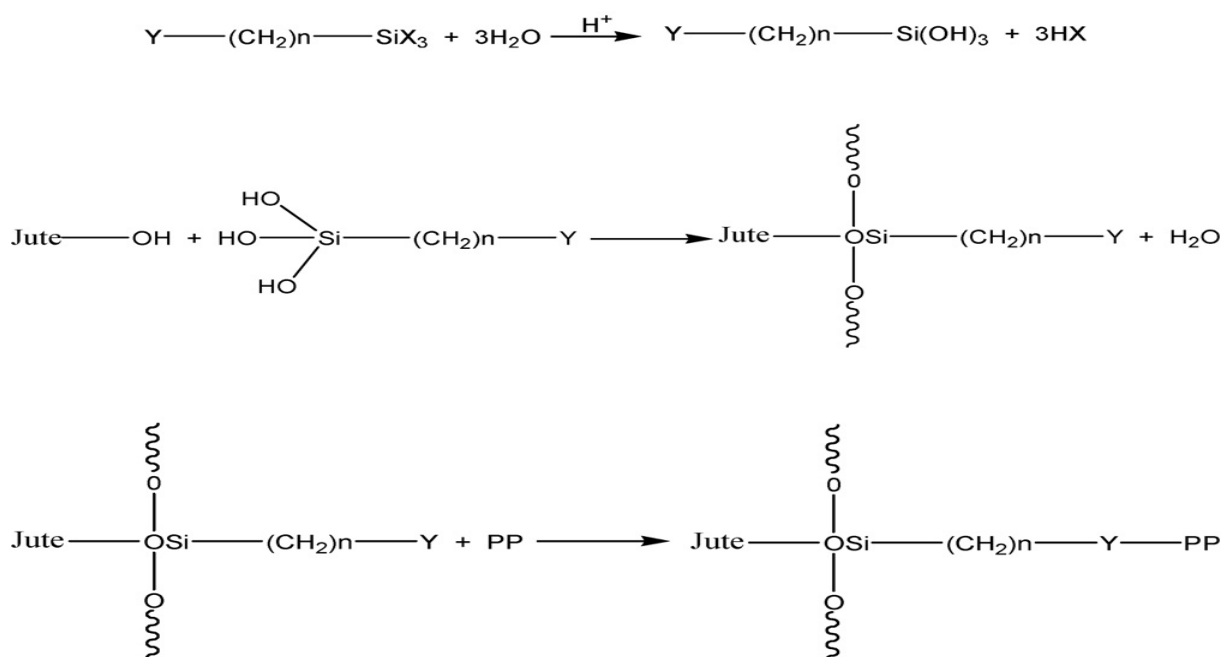


Figure II.5 : Réaction chimique du traitement par le silane [37].

L'utilisation de silane dépend d'un certain nombre de facteurs, dont le temps d'hydrolyse, l'organofonctionnalité du silane, la température et le pH. Selon *Nguyen Huy Tung et al.* [38], lorsque la concentration massique de silane augmente de 0,5% à 1%, la résistance au cisaillement à l'interface est augmentée. Toutefois, aucune différence n'est observée lorsque la concentration de silane passe de 1% à 2%. Avec l'augmentation de la concentration de silane, les groupements alcoyles réagissent avec les fibres de bambou et la surface est plus active. Mais, quand la concentration de silane est égale à 2%, la concentration de silane à la surface des fibres ne peut plus augmenter de celle-ci est saturée, le silane n'améliore plus l'activation de surface. Une quantité de 1% silane est donc suffisante pour couvrir toute la surface des fibres de bambou.

Références bibliographiques

- [1] T.V.V.DO. « **Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradable ou non** ». Thèse de Doctorat, Université de l'université de Grenoble et de l'Universités des sciences de Hochiminh ville, France (2011), pp (10-12).
- [2] M.Abdelmouleh, S. Boufi, M.N.Belgacem, A.Dufresne. « **Short natural-fiber reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibers loading** ». Composites Science and Technology (2007), 67:1-18.
- [3] R .Bodirlau,I. Spirida, .C.A Teaca. «**Chemical investigation of wood tree species temperate forest in east-northern Romania**». J Bio Resources (2007), 2:41-57.
- [4]S.Benyoucef, Dj.Harrache. «**Microstructure characterization of scots pine "*Pinus sylvestris*" sawdust**». Mater. Environ. Sci. (2015), 6: 765-772.
- [5] C.P.Neto, A.Seca, D.Fradinho, M.A.Coimbra, F.Dommingues, et al. « **Chemical composition and structure features of the macromolecular component of Hibiscus cannabinus grow in Portugal**».Industrial Crops and Product (1996), 5:189-196.
- [6] K.I.Kuroda, N.Nishumura, A.Izumi. « **Structural characterization of kenaf lignin: differences among kenaf varieties**».Industrial Crops and Product (2002),44:115-122.
- [7] S.Kalia, B.S. Kaith,I.Kaur. « **Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites** ». Polymer Engineering and Science (2009), 1253-1272.
- [8] A.Y. Nenonene. « **Elaboration et caractérisation mécanique de panneaux de particules de tige de kéraf et de bio adhesives à base de colle d'os, de tannin ou de mucilage** ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France (2009),pp 15.
- [9] N. Moussi. « **Elaboration et caractérisation des composites à base d'une matrice thermoplastique chargée avec des fibres lignocellulosiques traitées par irradiation gamma** ». Thèse de doctorat, Université A. Mira, Bejaia (2013), pp (6-13).
- [10] A. Sbiai. «**Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier Dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres** ». Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, France (2011), pp 12-14.
- [11] D. Sedan. « **Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. influence sur les propriétés mécaniques du composite** ». Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France (2007), pp(8-9).
- [12] S. Bouzouita. « **Optimisation des interfaces fibre-matrice de composites à renfort naturel** ». Thèse de Doctorat, l'École Centrale de Lyon, France (2011), pp (20-24).
- [13] L.Y.Elhadj Badacar. « **Nouveaux matériaux composites thermo formables à base de fibres de cellulose** ». Thèse de Doctorat, Université L'INP Grenoble, France (2008), pp17-18.
- [14] M.Jebrane. «**Fonctionnalisation chimique du bois par trans estérification des esters d'enol** ». Thèse de Doctorat, Université Bordeaux, France (2009), pp 21.
- [15] M. Khali, Z. Boussena, L. Boutekrabt. «**Effet de l'incorporation de noyaux de dattes sur les caractéristiques technologiques et fonctionnelles de la farine de blé tendre** ». Nature & Technology (2013), 16-26.
- [16] A.Hannachi, D. Benkhalifa, R.A Khitri. «**Brac de la Perrière, Inventaire variétal de la palmeraie algérienne** ». Edition CDARS/URZA 1998, 225p.
- [17] F. Lecheb, S. Benamara, H. Gougam, «**Valorisation de l'huile du noyau de dattes** », Editions universitaires europeennes EUE, (2011), 192p.
- [18] « **Datte: plus d'un million de tonnes en Algérie en 2020** », disponible sur le site <https://www.commerce.gov.dz> > statistiques > datte-plus // , consulte le 5 Décembre 2020.

- [19] A.El Nemer, A. Khaled, O .Abdelwahab, A;El-Sikaily. «**Treatment of waste water containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed**». Hazard. Mater (2007).
- [20] A.S .Hussein, G.A Alhadrami. «**Effect of enzyme supplementation and diets containing date pits on growth and feed utilization of broiler chicks**». mAgricultural and Marine Sciences (2003), vol.8:67-71.
- [21] S.A. A.Jassim, M.A. Naji. «**In vitro evaluation of the antiviral activity of an extract of date palm (phoenix dactylifera l.) Pits on a pseudomonas phage**». General Authority for Health Services for the Emirate of Abu Dhabi (2007).
- [22] B.H.Ali, A.K. Bashir. «**Statut hormonal reproducteur de Hadrami G. d'Al des rats traités avec des puits de date**»..*Nourriture Chem*(1999), 66: 437-441.
- [23] A.Seyni. «**Propriétés physico-chimique et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produit par Co-broyage**». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France (2008), pp 30.
- [24] M.G. Bogoeva-Gaceva, M. Avella, A. Malinconico, A.Buzarovska, G. Grozdanov, M. Gentile, M.E. Errico. «**Natural fiber eco-composites**». *Polym. Compos* (2007) 28:98-107.
- [25] D.M.Panaïtescu, M.Iorga, Z.Vuluga, D.Donescu, M.Dan, S.Serban, D. Florea. «**L'effet de l'interface dans les composites de fibre naturelles et de matières plastiques**». *Revue Roumaine de Chimie* (2007), 52 : 409-414.
- [26] Th.Lampke, B.Weilage, H.Utschik, F.Soergel. «**Processing of natural-fiber reinforced polymers and the resulting dynamic-mechanical properties**». *Materials Processing Technology* (2003), 139: 140-146.
- [27] M .A. Rahmoune, A. Benhamou, F. Fernane , J. Toufaily. «**Effect of treatment with soda and dimethoxydimethylsilane on water absorption and thermal stability of olive pomace flour and date stone**». *Mater. Environ. Sci.* (2015) . 6 :2655-2664.
- [28] A. L.DUC. «**Comportement et rupture de fibres cellulosiques lors de leur compoundage avec une matrice polymère**». Thèse de doctorat, l'École nationale supérieure des mines de Paris (2013), pp(22-26).
- [29] M.N .Belgacem, A.Gandini. «**The surface modification of cellulose fibers for use as reinforcing elements in composite materials**». *Composite Interfaces* (2005), 12: 41-75.
- [30] H.P.S. Abdul Khalil, M.Jawaid. «**Cellulosic/synthetic fiber reinforced polymer hybrid composites: A review**». *Carbohydrate Polymers* (2011), 86:1-18.
- [31] Q. Wang, X.He. «**Polypropylene surface modification model in atmospheric pressure dielectric barrier discharge**». *Surface and Coating Technology* (2006), 201:3377-3384.
- [32] S.R.Scagliusi, E.L.C.Cardoso, A.B.Lugao. «**Effect of gamma radiation on chlorobutyl rubber vulcanized by three different cross linking systems**»..*Radiation Physics and Chemistry* (2012), 81:1370-1373.
- [33] P.A.Tarantili, S.Th.Georgopoulos, E.Avgerinos, A.G.Andreopoulos, E.G. Koukios. «**Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues**». *Polymer Degradation and Stability* (2005), 90: 303-312.
- [34] M.N.Belgacem, D.Pasquin, A.Gandini, A.A.D.S. Curvelo. «**Surface esterification of cellulose fibers: Characterization by DRIFT and contact angle measurements**»..*Colloid and Interface Science* (2006), 295: 79-83.
- [35] S. Panigrahi, S.Shinoj, R.Visvanathan, M.Kohubabu. «**Oil palm (OPF) and its composites: A review** ». *Industrial Crops and Products* (2011), 33: 7-22.
- [36] M.M.Kabir, H. Wang, K.T. Lau, F.Cardona. «**Chemical treatments on plant based natural fiber reinforced polymer composites: An overview**». *Composite: Part B* (2012): 43:2883-2892.

- [37]] C.Nah,C.K. Hong,I.Hwang, N.Kim, D.H.Park, B.S.Hwang. . «**Mechanical properties of silanized jute–polypropylene composites**». Industriel and Engineering Chemistry (2008), 14:71-76, 2008.
- [38] N.H. Tung, H. Yamamoto, T .Matsuoka, T.Fujii. «**Effect of surface treatment on interfacial strength between bamboo fiber and PP resin**»..JSME Series A(2004) ,. 47:561-565.

Chapitre III :

Cristallisation et morphologie

du polypropylène

Chapitre III : Cristallisation et morphologie du polypropylène

III.1. Structure cristalline (le polymorphisme)

Les polypropylènes isotactiques peuvent former différentes structures cristallines. Ce phénomène, courant, est appelé polymorphisme.

Ce dernier est commun chez les polymères cristallins, également dans les polypropylènes, de nombreux chercheurs ont observé que le structure isotactique permet d'avoir quatre formes cristallines différentes qui sont alpha, beta, gamma et la forme smectique. Il se cristallise selon différents réseaux en fonction des conditions de synthèse et de mise en œuvre, ou de la présence de charges, ou d'agents de nucléation.

Quelque soit la forme cristalline obtenue, les chaînes se trouvent toujours en conformation de type hélice 3_1 , qui favorise l'arrangement régulier des chaînes entre elles, et la formation de formes cristallines [1-4].

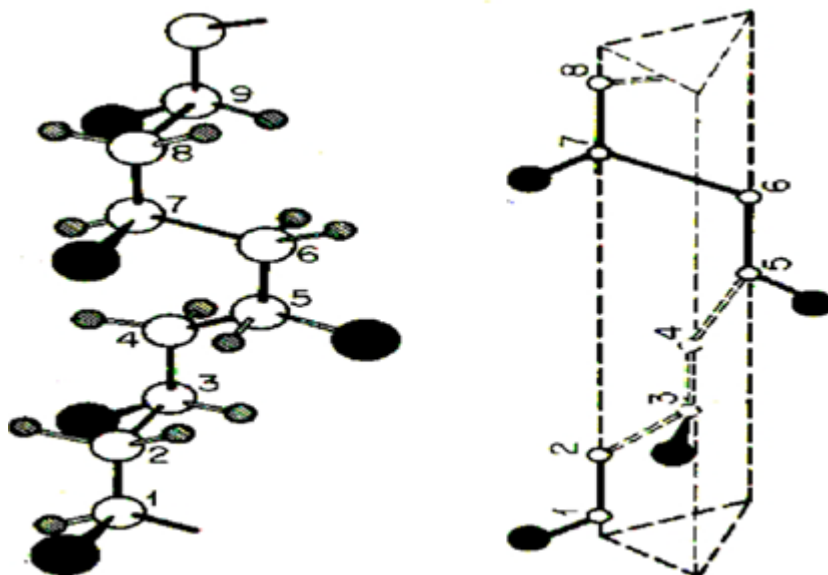


Figure III.1. Conformation en hélice des chaînes du polypropylène isotactique [4].

Elle indique qu'elle prend trois unités de monomères pour faire un tour hélicoïdale. L'hélice peut être des deux cotés gauche ou droit, avec une période de 60.5° , montrée sur la figure III.2. Les chiralités gauche et droite sont reliées par un miroir symétrique parallèle à l'hélice. En outre, l'orientation de la bande C-CH₃ en respectant l'axe de la chaîne peut être en haut ou en bas.

Les conformations du haut et du bas se chevauchent les uns sur les autres en tournant avec 180° autour de l'axe normal de la chaîne qui a comme conséquences quatre

configurations relative à leur axe de référence. Les quatre polymorphismes sont décrits ci-dessous [5-7].

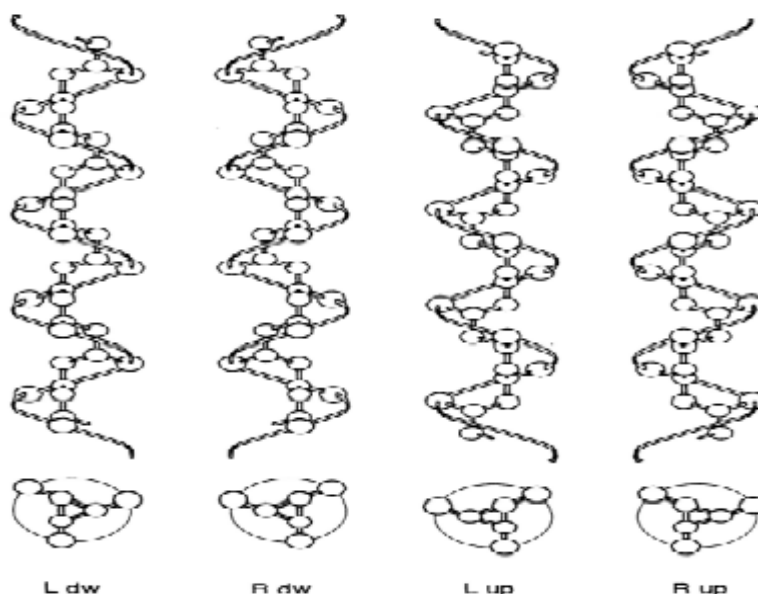


Figure III.2 : Conformation des chaînes de polypropylène isotactique : Droite(R), Gauche (L), Haute (up), et Bas (down) [7].

III.1.1. Forme α (monoclinique)

La forme α est la forme cristalline typique du polypropylène, avec une structure monoclinique qui thermodynamiquement la plus stable, et elle est fréquemment obtenue en solution et dans des échantillons de PP cristallisés à l'état fondu préparés dans des conditions standard [8]. La forme monoclinique est due à l'arrangement dense des chaînes macromoléculaires : chaque chaîne est en contact avec trois chaînes énantiomorphes et deux chaînes isomorphes. L'originalité de cette forme cristallographique réside dans sa structure lamellaire, en feuillets, avec alternance d'hélices droite et gauche donc les chaînes sont arrangées selon une maille de type monoclinique, c'est la première phase à être découverte et caractériser par Natta en 1959 [7].

III.1.2. Forme β (hexagonale)

C'est la seconde forme rapportée lors de la cristallisation du polypropylène isotactique. Thermodynamiquement, elle est moins stable que la forme précédente. Elle présente une structure hexagonale, dite "frustrée". Elle est moins compacte que la forme α . La vitesse maximale de croissance de ces entités cristallines, atteinte pour des températures

supérieures à celles de la phase α . et sa température de fusion est comprise entre 145 et 160°C.

La germination de cette phase était favorisée par :

- Ajout d'agents de germination spécifiques, comme les sels de calcium, d'aluminium ou d'ammonium et certains acides...etc.
- Application d'un effort de cisaillement lors de la cristallisation.
- Application d'une pression
- Refroidissement rapide [9-10].

Tableau III.1 : Caractéristiques des principales phases présentes dans polypropylène isotactique [11].

Phases	Phase alpha (stable)	phase beta (métastable)
Répartition en masse	90-95 %	5-10%
Structure cristallographique	Monocyclique a=6.63-6.67 Å b=20.78-20.98 Å c=6.48-6.52 Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 98.4-100^\circ$	hexagonale a=19.08-22.03 Å b=19.08-22.03 Å c=6.49-6.50 Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 120^\circ$
Densité (à 23°C)	0.932-0.943	0.920
T _f (°C)	160-175	145-160

III.1.3. Forme γ (triclinique)

La forme γ est relativement rare, qui est obtenue dans des matériaux de bas poids moléculaire, sous haute pression, à faible refroidissement ou en chaînes à défauts réguliers. Cette structure apparaît plus facilement dans les iPP synthétisés avec des catalyseurs métallocènes que dans ceux synthétisés avec Ziegler-Natta, puisque les premiers génèrent des polymères qui présentent des régioerreurs qui agissent comme des défauts de chaîne [12-13]. Cette forme cristalline est caractérisée par le fait, unique dans les polymères, que les axes des chaînes ne sont pas parallèles. Elle possède une compacité supérieure à celle de la structure monoclinique (densité du cristal de 0,954 contre 0,936 pour la structure

monoclinique) mais présente une température d'équilibre et une chaleur latente de fusion plus faibles [14].

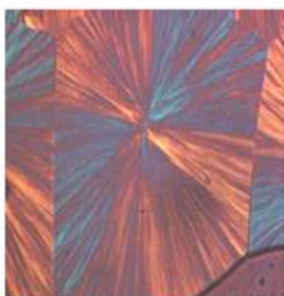
Tableau III.2 : les caractéristiques principales de la forme gamma pour le polypropylène isotactique [31].

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

III.1.4.La forme smectique

. Néanmoins, certains auteurs ont montré que cette phase se formerait lors du refroidissement rapide du polymère. Coccorullo et al [11], ont montré que la formation de cette phase interviendrait pour des vitesses de refroidissement supérieures à 80°C/s. Elle deviendrait même majoritaire pour des vitesses de refroidissement supérieures à - 150°C/s. Sa densité est de 0,916 [14].

Monoclinique (α)



Hexagonale (β)



Triclinique (γ)

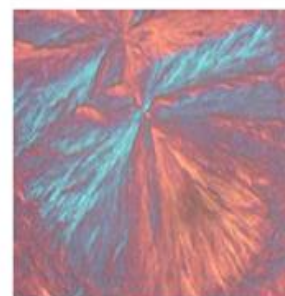


Figure III.3 : Structures cristallines des phases α , β et γ du polypropylène[15].

III.2.Morphologie du polypropylène

III.2.1.Modèles d'arrangement des chaînes

La morphologie des polymères semi-cristallins est caractérisée par une alternance de régions amorphes et cristallines, définissant une structure lamellaire où les chaînes macromoléculaires sont organisées selon les trois modèles (Figure III.4) [11].

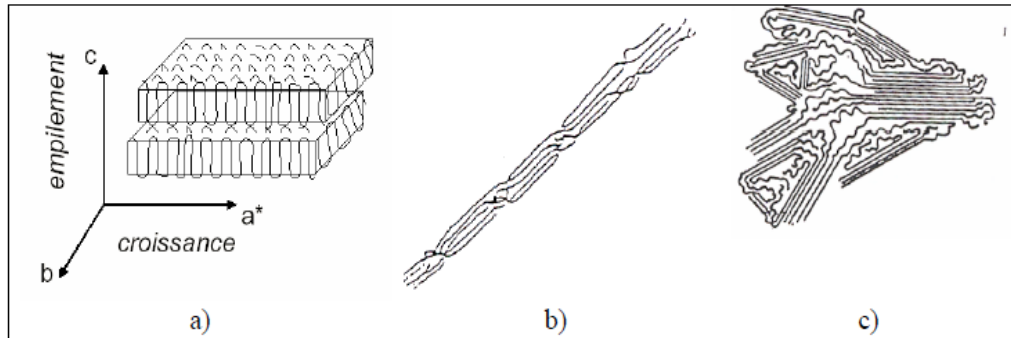


Figure III. 4 : Modèles d'arrangement des chaînes du polypropylène isotactique :

- a) lamelles à chaînes repliées b) lamelles à chaînes étendues
- c) lamelles à micelles franges [11].

➤ Modèle lamellaire à chaînes repliées

Les cristallites sont constituées d'un empilement de lamelles à chaînes repliées. Les lamelles sont séparées par des zones amorphes et reliées entre elles par des molécules de liaison. Les zones amorphes sont constituées non seulement de ces dernières, mais également par les extrémités des chaînes, des enchevêtrements et de chaînes indépendantes. Dans le cas du polypropylène isotactique, un tel modèle a été observé lors d'une cristallisation en condition isotherme à hautes températures et en absence de sollicitation mécanique.

➤ Modèle lamellaire à chaînes étendues

Ce modèle est constitué par une alternance de lamelles cristallines à chaînes étendues parallèles entre elles et de zones amorphes. Ce modèle a été observé lors de la sollicitation d'échantillons à de fortes déformations.

➤ Modèle lamellaire à micelles à franges

Ce modèle décrit les cristallites comme des faisceaux de chaînes parallèles, qui participent à plusieurs cristallites distinctes et aux phases amorphes intermédiaires. Ce

modèle a été observé lors de la cristallisation du polypropylène isotactique sous haute pression et basse température ou après étirage à l'état solide.

Ces trois modèles, considérés comme des arrangements limitent, peuvent coexister. Ils peuvent être caractérisés par leur périodicité moyenne, quantifiée par leur longue période, et l'épaisseur des lamelles cristallines. Dans le cas du polypropylène isotactique, les épaisseurs des lamelles, calculées notamment à partir de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction des rayons X, ou mesurées directement par des observations en microscopie électronique à balayage, sont comprises entre 5 et 50 nm [16-17].

III.2.2.Multi-échelles de la morphologie

D'après J.M Haudin[18] et P.B Bowden [19], selon l'échelle d'observation on peut d'écrire trois niveaux :

Le premier niveau de l'observation varié entre 0,1 à 1,0 nm, on constate les interactions entre les segments des chaines voisines contrôlant le comportement de la phase amorphe. A l'intérieur d'une cristallite, des défauts provoquent des augmentations locales de distances inter-chaines et favorisent le glissement des chaines les unes par rapport aux autres.

Dans la couche de phase amorphe, on retrouve des brins de chaines, mais aussi des parties de chaines appartenant à deux cristaux voisins. Ces chaines dites liées déterminent la continuité du matériau, régissant ainsi son niveau de résistance mécanique. L'orientation du cristal engendre une certaine anisotrope. À l'orientation de la lamelle cristalline, se produiront plus difficilement que dans le sens parallèle, ce mécanisme correspond au deuxième niveau.

Le troisième niveau d'observation, correspond à la croissance du cristal, conduisant à la formation de sphérolites, les lamelles cristallines dans un sphérolite sont reliées par la phase amorphe. Ces sphérolites peuvent croître jusqu'à se rencontrer et former une structure polygonale. La taille de ces sphérolites peut varier entre un micromètre et quelques millimètres.

Tableau III.3 : Structures et morphologies des polypropylènes. Les différents ordres de grandeur [18].

<i>Ordre de grandeur</i>	<i>Etat cristallin</i>	<i>Etat amorphe</i>
0,1nm	1 liaison dans la chaîne	1 liaison dans la chaîne
0,1 nm - 2 nm	maille cristalline	-
10 nm	épaisseur des cristaux	rayon des pelotes statistiques
1 μ m - 1 mm	rayon des sphérolites	-

III.2.3.Description de la morphologie du polypropylène

➤ Maille cristalline

Pour les polypropylènes isotactique, le motif de la maille correspond à l'unité répétitive de la chaîne. De ce fait, la tacticité ou la présence d'imperfections dans la chaîne macromoléculaire vont engendrer l'exclusion de certaines parties de celle-ci de la maille cristalline, ce qui confère en partie aux polymères leur caractère semi-cristallin. La maille cristalline est un assemblage périodique de chaînes ayant une conformation régulière. Elles sont liées entre elles par des liaisons de Van der Waals ou des ponts hydrogènes [20].

➤ Lamelles

Pendant la cristallisation depuis le fondu, les enchevêtrements sont maintenus dans la phase amorphe résiduelle. La croissance cristalline lamellaire se fait en général par repliement de chaîne selon un axe cristallographique privilégié, normal à l'axe de chaîne. Ceci conduit à la formation de cristaux en forme de longs rubans (cas du Polypropylène). Les dimensions des lamelles seront de l'ordre de centaine d'Angström [21].

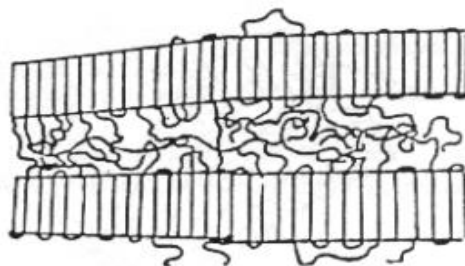


Figure III.5 : Une structure lamellaire [21].

➤ Sphérolite

Au cours de la cristallisation du polypropylène isotactique depuis le fondu, les cristallites s'assemblent en superstructures. Ils sont de forme plus ou moins sphérique et il sont constitués de lamelles cristallines orientées radialement et séparées par une phase amorphe [22].

Les sphérolites possèdent des propriétés optiques particulières qui permettent de les identifier et procéder aisément à leur étude par microscopie optique en lumière polarisée. L'espace entre les lamelles des sphérolites est formé de la fraction du polymère qui n'arrive pas à cristalliser (phase amorphe).

La taille des sphérolites est liée au nombre de centres de germination existant dans le matériau, qui dépend principalement de la cinétique de refroidissement, de la présence ou non d'agents de nucléation et du type de germination. Elles sont en générale de l'ordre de quelques dizaines de microns [23].

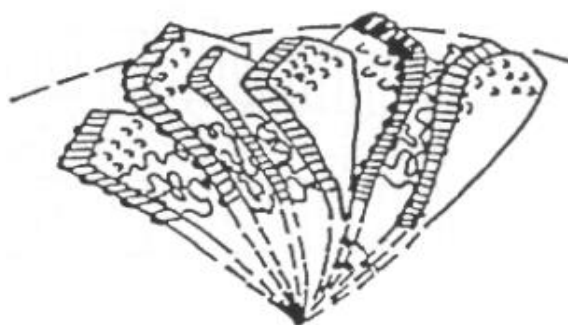


Figure III.6: Représentation schématique d'une sphérolite [21].

➤ Morphologie fibrillaire

Au début des années 1950, une description de la structure des fibres ultra-étirées a été proposé par des auteurs, cette description constituait les premières applications industrielles des polymères de synthèse.

Dans la structure fibrillaire, les chaînes ont la même orientation, il y a peu de repliements de chaînes dans les cristallites. Cependant, il existe des zones amorphes inter et intra-fibrillaires peu orientées [18,22].

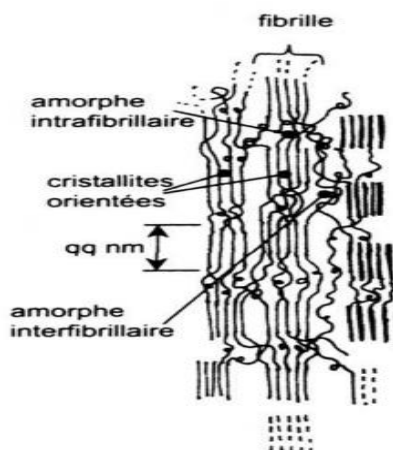


Figure III.7.Représentation schématique de la structure fibrillaire [22].

III.3. Les paramètres influents sur la morphologie (facteurs)

III.3.1. Effet de la copolymérisation

Le paramètre le plus important qui détermine la formation de cristaux α ou γ est la longueur moyenne des séquences de polypropylène isotactique. La copolymérisation, comme mentionné précédemment, interrompt ou modifie la capacité de cristallisation, donnant lieu à de courtes séquences de polypropylène isotactique, qui induisent une cristallisation sous forme γ . Bien que, le type de comonomère influence sur la proportion de phase γ obtenue. La morphologie cristalline γ a été trouvée à la fois dans les copolymères d'éthylène et de 1-butène, étant plus élevée que dans les copolymères d'éthylène et augmentent à mesure que la teneur en comonomère augmente. En plus, les travaux publiés dans la littérature attribuent cette différence au fait que les défauts existés dans la partie cristalline donnent lieu à des teneurs plus faibles en forme γ , du fait qu'ils présentent des séquences cristallisables plus longues [23-26].

On a constaté aussi que la proportion de forme γ dans les copolymères 1-butène diminue à des concentrations en comonomère supérieures à 10% mol et disparaît lorsqu'un certain niveau est dépassé, proche de 25% mol [27]. Cela signifie que l'apparence de la morphologie γ ne dépend pas seulement de la longueur moyenne de la séquence cristallisable mais également du degré d'inclusion du défaut dans le cristal. Ce sont deux effets qui, selon le type et la concentration du comonomère, contribuent à un degré plus ou moins important, déterminant la proportion de la forme γ .

Plusieurs auteurs confirment que les copolymères de 1-pentène et de 1-hexène cristallisent sous forme α lorsque les teneurs en comonomères sont faibles, et qu'ils cristallisent sous une nouvelle forme trigonale qui fond à 50 ° C, similaire à la forme I du

polybutène isotactique, lorsque la concentration en comonomère dépasse 10 mol%. Les unités α -oléfine sont partiellement incluses dans les deux types de cristaux, α et trigonaux, mais la cristallisation trigonale, à des teneurs élevées en α -oléfine, permet une meilleure adaptation du comonomère dans la structure cristalline et le degré d'inclusion dans le cristal a sensiblement augmenté. Cette forme trigonale n'a jamais été observée dans le polypropylène homopolymère, car sans la présence d'une ramification volumineuse comme celle du 1-hexène, la structure aurait une très faible densité. Cette densité est ce qui détermine le type de cristallisation des différents copolymères de polypropylène [28-31].

III.3.2.L'effet de l'agent du nucléation

Les agents du nucléation peuvent jouer un rôle d'agent de germination, des phases α ou β . Plusieurs auteurs ont montrés que les sels d'organophosphates [32-33], les dérivés de sorbitol [34-35], le benzoate de sodium [36] et le talc [37] se distinguent comme des agents de germination de la phase α . L'addition d'additifs de nucléation β est la plus facilement applicable pour obtenir de β -polypropylène dans l'industrie. Le pigment rouge γ -Quinacridone (E3B), initialement introduit par Leugering [70] et étudié plus tard par d'autres auteurs [38-40] a été le premier β -nucléant utilisé, en montrant une activité élevée à de faibles concentrations. L'inconvénient qu'il présente, est la coloration rougeâtre qu'il procure, peu adaptée à certaines applications. Shi et al [41] ont proposé un autre type d'agent β -nucléant à base de deux composants, l'acide pimélique et le stéarate de calcium. Plus tard, Varga et al [42] ont découvert que les sels de pimélate étaient suffisamment stables, ce qui se traduisait par des agents de β -nucléation efficaces. Ce résultat a été confirmé par d'autres auteurs [43]. D'autres types de β -nucléation favorisent la formation de la forme hexagonale comme TMB-5 qui est à base d'arylamines, et N, N'-dicyclohexyl-2,6-naphtalène-dicarboxamide qui est actuellement fabriqué par New Japan Chemicals et commercialisé par Rika sous la marque NU100. Ainsi que ces dernières années, l'activité nucléante d'une nouvelle famille du trisamides, a été découverte.

La formation de la phase β peut d'être influencée par le type d'agent de nucléation et sa concentration, et qui est régie par des facteurs cinétiques et thermodynamiques, qui sont déterminés par les conditions de cristallisation auxquelles le polypropylène est soumis. Par conséquent, lorsque la cristallisation est réalisée dans des conditions isothermes, la température joue un rôle déterminant, comme l'ont révélé diverses études [44-46].

La plupart des travaux de la littérature se réfèrent au polypropylène isotactique synthétisé avec des catalyseurs conventionnels Ziegler-Natta et certains plus récents à l'iPP

synthétisé avec des catalyseurs métallocènes. Alors qu'avec les homopolymères de Ziegler-Natta, la formation de cristaux β est plus élevée, par contre, avec les catalyseurs métallocènes ceux ci favorisent la formation de la phase γ lorsque la vitesse de cristallisation est lente. Par conséquent, la présence d'un β -nucléant provoque une compétition entre les deux formes (β et γ). Ainsi, dans le m-PP, la phase β est favorisée à des vitesses de cristallisation rapides ou à des températures de cristallisation basses [47-48].

Varga et al [49] ont développé des études axées sur les copolymères de 1-pentène, qui ont trouvé que la modification β est réduite à mesure que la concentration en α -oléfine augmente, bien que le rapport des formes α et γ ne soit pas affecté par la présence d'un agent du nucléation de type β . Par conséquent, les auteurs concluent que la phase β cristallise indépendamment des phases α et γ .

III.3.3. L'effet de la présence d'une charge lignocellulosique

Les charges lignocellulosiques sont aujourd'hui couramment employées dans le but non seulement de réduire le coût du matériau mais également d'améliorer les propriétés mécaniques. Les charges lignocellulosiques peuvent également jouer un rôle d'agent de germination, des phases α ou β . Ces dernières années, il y a eu un développement rapide dans les investigations sur la charge lignocellulosique comme renfort dans les composites de polypropylène [50–52]. Les conditions de traitement sont un facteur important influençant la structure supermoléculaire de la matrice iPP. Les composites obtenus par compression et par extrusion ne contiennent que la forme monoclinique α . Cependant, dans les échantillons obtenus par injection, les formes hexagonale (β) et monoclinique (α) ont été observées. Ainsi, la forme β dépend de la teneur en charge lignocellulosique et des conditions de traitement telles que la température et la vitesse de refroidissement du moule. [53]. Ces résultats ont attiré l'attention des-auteurs sur l'effet du cisaillement sur la surface des fibres comme raison de la formation de la phase β .

D'autres phénomènes, fréquemment rencontrés et discutés dans la littérature, concernent la transcristallinité (TC) ou hybride shish – kebab ou hybride shish – calabash (voir la figure III.8) pourrait être obtenue dans la cristallisation hybride du polypropylène isotactique. Elle peut être définie comme la germination et la croissance d'entités cristallines de nature difficile à identifier, généralement associée à plusieurs formes cristallines [54]. Un tel phénomène a été observé dans le Polypropylène isotactique renforcé par des fibres de différentes natures telles que la cellulose [55], le coton [56], et le sisal [57].

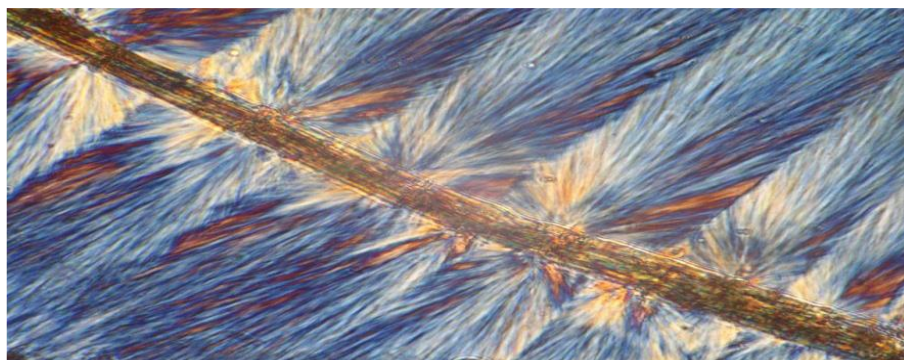


Figure III.8 : Micrographie du phénomène de transcristallisation d'un polypropylène isotactique en présence d'une fibre de chanvre prise par microscope optique en lumière polarisée [58].

III.3.4 .Influence des conditions de mise en œuvre

Les morphologies semi-cristallines obtenues lors de la cristallisation à partir de l'état fondu peuvent différer du sphérolite. Les principales causes de telles modifications sont les suivantes: l'écoulement, l'état de surface du moule, les conditions thermiques, et la pression. Dans les procédés de mise en forme, ces quatre contributions sont en général couplées [59-61].

III.4.Cristallisation

Après avoir passé en revue la structure cristalline du polypropylène isotactique, on aborde maintenant les mécanismes qui conduisent au phénomène de cristallisation, d'une façon générale, un polymère refroidi depuis l'état fondu, (ou en solution diluée) peut avoir des molécules initialement désordonnées, en forme de pelotes s'aligner pour former un réseau cristallin, donc ordonnée. Cette transformation du désordre à l'ordre moléculaire s'appelle la cristallisation [62].

Comme indiqué précédemment le polypropylène isotactique est un polymère semi-cristallin, les matériaux semi-cristallins ont la particularité de pouvoir cristalliser lorsqu'ils ont des températures comprises entre leur température de transition vitreuse et leur température de fusion.

Néanmoins, seule une partie des chaînes peut cristalliser et former ainsi les zones cristallines, le reste constitue la zone amorphe.

Il existe trois manières différentes de faire cristalliser un polymère semi-cristallin : la cristallisation isotherme, la cristallisation non-isotherme appelée le recuit et enfin la cristallisation induite [63].

II.4.1.Mécanisme de cristallisation

La formation de structures cristallines fait intervenir deux mécanismes :

-Dans un premier temps, une partie des chaînes s'arrangent entre elles pour former des structures très organisées sous forme de lamelles cristallines constituées de mailles cubiques, orthorhombiques et hexagonales. Ces premiers arrangements constituent des germes de cristallisation.

-Les lamelles formées au cours de l'étape précédente croissent à partir du germe de manière radiale pour former à l'échelle supérieure une structure tridimensionnelle : le sphérolite. Un échantillon de polypropylène isotactique est constitué d'un nombre élevé de sphérolites. Au sein du sphérolite, la zone inter et intra-lamellaire est généralement constituée de phase amorphe [64].

II.4.1.1.Germination

Le processus de germination consiste à former de nouveaux cristaux dans une solution contenant ou pas des cristaux. Les petits cristaux naissants sont appelés germes ou nuclei peuvent croître.

La germination se fait à une certaine vitesse, exprimée en un nombre de germe formés par unité de volume et de temps. Cette vitesse de germination passe par un maximum lorsque la température croît.

II.4.1.2.Croissance

Dans le cas de polypropylène isotactique, la formation de lamelle cristalline se fait par adjonction de nouvelles chaînes macromoléculaires sur les germes créés pendant l'étape précédente de nucléation. Ce phénomène conduit à une croissance des lamelles cristallines caractérisées par une vitesse de croissance ($\mu\text{m}/\text{minute}$), qui elle aussi, passe par un maximum lorsque la température augmente.

Cette croissance des lamelles cristallines ne pourra se faire que si la germination a lieu, pour que des germes existent.

II.4.1.3. Cristallisation

La vitesse de cristallisation est la résultante des vitesses de germination et de croissance des lamelles qui doivent être tous deux différents de zéro pour que la cristallisation ait lieu.

En cours de croissance, les lamelles de polypropylène isotactique s'assemblent et s'organisent souvent en sphérolite. C'est la cristallisation primaire. Les sphérolites grossissent et s'imbriquent les uns dans les autres, à ce stade, la vitesse de croissance

diminue puis elle s'arrête. Ce dernière stade est appelé cristallisation secondaire, où on obtient un solide massif constitué d'un amas de sphérolite tronqués.

Après quelques considérations thermodynamiques sur le changement d'état lié à la cristallisation, on examine :

-A l'échelle microscopique : les mécanismes macromoléculaires de cristallisation du polypropylène isotactique conduisant à la croissance des lamelles cristallines, à partir de germe ou « micro-lamelle » formée lors de la nucléation.

-A l'échelle macroscopique : la cinétique de cristallisation du polypropylène isotactique avec la formation de sphérolite [18, 21, 62, 63].

III.5. Théorie de la cinétique globale de cristallisation

La littérature propose des théories globales pour décrire l'évolution des cinétiques de cristallisation des polymères semi-cristallins. Ces cinétiques sont qualifiées de globales parce qu'elles prennent en compte simultanément les phénomènes microscopiques de germination et de croissance. Les hypothèses suivantes sont généralement considérées dans ces modèles basés sur : la partition des germes, la constance et homogénéité du volume d'échantillon, et la simplicité des géométries de cristaux.

Les premiers modèles de cinétique de cristallisation remontent sans doute aux travaux de Kolmogoroff en 1937, qui écrivit une relation entre le taux de cristallinité et le nombre moyen de cristallites formé par unité de temps et de volume dans l'hypothèse de noyaux sphériques [64]. Par la suite, Avrami [65, 66] exprima la croissance cristalline isotherme des polymères sous la forme :

$$X_t = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

Où X_t est la fraction transformée au temps t , l'exposant d'Avrami n dépend de la géométrie de croissance des entités et du type de nucléation, Le coefficient d'Avrami, K , dépend de la température, de la concentration des germes et du type de nucléation.

En appliquant des logarithmes, nous arrivons à l'expression (2), dans ce cas $(1-X_c)$ étant la fraction non cristalline à chaque instant de cristallisation:

$$-\ln(1-X_c) = k \cdot t^n \quad (2)$$

La double représentation logarithmique du contenu non transformé en fonction du temps, à partir de l'expression (2), conduit à des lignes droites, qui permettent la détermination de la constante k de l'ordonnée à l'origine et de n de la pente de la droite obtenue pour chacune des températures de cristallisation.

L'équation d'Avrami est valide en processus isotherme puisque la température change tout le temps. Ainsi la plupart des approximations utilisées pour décrire la cinétique de cristallisation non isotherme sont basées sur l'équation d'Avrami avec différents traitements existants. Jeziorny (67) suppose que la cristallisation a lieu à la vitesse du refroidissement dans des conditions non isothermes sur la constante K , et définit la relation suivante :

$$\ln k' = \frac{\ln k}{\emptyset} \quad (3)$$

Où $\emptyset$ est la vitesse de refroidissement ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$), k' est la constante de vitesse de cristallisation corrigée en fonction $\emptyset$.

Tableau III.4 : Coefficients d'Avrami, germination et géométrie de croissance [68].

Type de croissance	Nucléation homogène (sporadique)	Nucléation hétérogène (instantanée)
Sphères (3D)	4	3
Disques (2D)	3	2
Bâtonnets (1D)	2	1

Références Bibliographiques

- [1] S. Bruckner, S.V. Meille, V. Petraccone, et al. « **Polymorphism in isotactic polypropylene** ». Progress in Polym Science (1991); 16: 361-404.
- [2] J. Varga . « **Supermolecular structure of isotactic polypropylene** ». Mater Sci (1992); 27: 2557–2579
- [3] C. Vergnat. « **Elaboration de surfaces polymères orientées et nanostructures pour l'orientation de matériaux moléculaires conjugués** ». Thèse De Doctorat, Université De Strasbourg, France (2010), p47.
- [4] D.W. van der Meer. « **Structure-property relationships in isotactic polypropylene** ». Thèse De Doctorat, Université De Twente
- [5] D. R. Morrow, J. A. Saver Et A. E. Woodward, « **Fracture-surface morphology of annealed polypropylene** », Journal Of Polymer Science, Vol 3 p 463.
- [6] J. A. Saver, D. R. Morrow Et G. C. Richardson, « **Crystallography factors affecting the structure of polymeric spherulites, x ray diffraction analysis of solidified polyamides et general conclusion** », Application Physic, 36 : 3017.
- [7] S. Khellaf, « **Réticulation, mécanisme réactionnel du polypropylène isotactique et du polypropylène isotactique réticulé** ». Thèse De Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, (2012), pp9-12.
- [8] R. Krache., R. Benavente., J.M. López-Majada., J.M. Perena., M.L Cerrada, and E. Perez.. « **Competition between α , β , and γ polymorphs in a β -nucleated metallocenic isotactic polypropylene** ». Macromolecules (2007); 40 : 6871 .
- [9] R. Benavente, S. Caveda, E. Pérez , et al. « **Influence of β -nucleation on polymorphism and properties in random copolymers and terpolymers of propylene** ». Polym Engin Sci (2012); 52: 2285.
- [10] J.X. Li and W.L Cheung. « **On the deformation mechanisms of β -polypropylene: 1. Effect of necking on β -phase PP crystals** ». Polymer (1998); 26: 6935.
- [11] M. Vite, « **Relation entre microstructure, propriétés mécanique et résistance a la rayure du polypropylène injecté** », Thèse De Doctorat, Université de Savoie, France (2009), p47.
- [12] B.V.E. Tim, B. Luigi, W.M.P. Gerrit. « **Oriented gamma phase in isotactic polypropylene homopolymer** » ACS Macro Letters (2012), 1: 618.
- [13] C. De Rosa, F. Auriemma, A. Di Capua, L. Resconi, S. Guidotti, I. Camurati , I.E. Nifant'ev., and. I.P. Laishevsev. « **Structure-property correlations in polypropylene from Metallocene catalysts: stereodeficient, regioregular isotactic polypropylene** ». AM. CHEM. SOC (2004), 126, 17040-17049.
- [14] L. Garnier, « **Relation entre élaboration, structure et propriétés de mélange de polypropylène isotactique et syndiotactique, application aux procédés d'élaboration de fils élastiques** ». Thèse De Doctorat, Université Lille 1, France (2009), pp (23-24) .
- [15] S. Caveda. « **Copolímeros y terpolímeros de polipropileno : Influencia de la estructura molecular, las condiciones de cristalización y la adición de un β -nucleante en las propiedades macroscópicas** », Thèse de Doctorat, Université Rey Juan Carlos, Espagne (2012), pp33-35.
- [16] M. Zinet. « **Etude et Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques** ». Thèse de Doctorat, Institut des Sciences Appliquées de Lyon, France (2010), p18.

- [17] Z. Amalou. «**Contribution à l'étude de la structure semi-cristalline des polymères à chaînes semi-rigides**». Thèse de Doctorat, Université Libre de Bruxelles, Belgique (2006), pp 27.
- [18] J.M Haudin, «**Structure et morphologie des polymères : de la macromolécule au sphérolite** ». Ed Lavoisier, Paris (2020)
- [19] P.B Bowden , R.J.Young . « **Deformation mechanisms in crystalline polymers**». Materials Science (1974), 9: 2034-2051.
- [20] M. Aressy, « **Etude et modélisation de la cristallisation du polylactide(PLA) en vue de l'optimisation du procédé de rotomoulage** », Thèse, L'école Nationale Supérieure D'arts Et Métiers, Paris (2013), pp 24.
- [21] J.M Haudin. « **Chapitre Viii : Microstructure des polymères** », Pdf, [En Ligne], Disponible Sur http://mms2.enscm.fr/mat_paris/microstructure/polycop/ch_8_micro_polymeres.pdf . (consulté le 10.05.2020).
- [22] S. L. Hafsaoui, « **Etude et modélisation de la stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du roto moulage** », Thèse De Doctorat, Institut Des Sciences Et Technologies, Paris (2013) pp21-22.
- [23] I.L. Hosier., R. G.Alamo, P .Esteso, J. R.Isasi, and L .Mandelkern. «**Formation of the alpha and gamma polymorphs in random metallocene-propylene copolymers. Effect of concentration and type of comonomer**». Macromolecules (2003), 36: 5623-5636.
- [24] F.Auriemma, C.De Rosa. « **Crystallization of metallocene-made isotactic polypropylene: disordered modifications intermediate between the alpha and gamma forms**».Macromolecules (2002), 35: 9057-9068
- [26]T .Foresta., S .Piccarolo,G. Goldbeck-Wood. « **Competition between α and γ phases in isotactic polypropylene: effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates**».Polymer (2001), 42:1167-1176.
- [27] A. Marigo, C. Marega, R. Saini, I. Camurati. « **Influence of regioirregular structural units on the crystallization of isotactic polypropylene**». Appl. Polym. Sci. (2001) , 79: 375-384.
- [28] K. Jeon, Y.L. Chiari, R.G. Alamo. « **Maximum rate of crystallization and morphology of random propylene ethylene copolymers as a function of comonomer content up to 21 mol %**». Macromolecules (2008), 41 : 95-108
- [29] D. Mileva, D. Cavallo, L. Gardella, G.C. Alfonso, G. Portale, L. Balzano, R. Androsch. «**In situ X-ray analysis of mesophase formation in random copolymers of propylene and 1-butene**».Polym. Bull (2011) ,67: 497-510.
- [30] E. P_erez, J.M. G_omez-Elvira, R. Benavente, M.L. Cerrada. «**Tailoring the formation rate of the mesophase in random propylene-co-1-pentene copolymers**», Macromolecules (2012), 45: 6481-6490.
- [31] M.J. Polo-Corpa, R. Benavente, T. Velilla, R. Quijada, E. P_erez, M.L. Cerrada, «**Development of the mesomorphic phase in isotactic propene/higher α -olefin copolymers at intermediate comonomer content and its effect on properties**». Eur. Polym.(2010), 46 :1345-1354.
- [32] J. Arranz-Andres, R. Parrilla, M.L. Cerrada, E. P_erez . « **Mesophase formation in random propylene-co-1-octene copolymers**».Macromolecules (2013), 46: 8557-8568.
- [33] C. Marco, M.A. Gómez, G. Ellis, J.M. Arribas.«**Highly efficient nucleating additive for isotactic polypropylene studied by differential scanning calorimetry**». Appl. Polym. Sci. (2002), 84:1669 -1679.

- [34] S. Nagasawa, A. Fujimori, T. Masuko, M. Iguchi. «**Crystallisation of polypropylene containing nucleators**» Polymer (2005), 46, 5241.
- [35] C. Marco, G. Ellis, M.A. Gómez, J.M. Arribas. «**Analysis of the dynamic crystallization of isotactic polypropylene /a nucleating agent systems by DSC**» Therm. Anal. and Cal. (2002), 68:61-71.
- [36] C. Marco, G. Ellis, M.A. Gómez, J.M. Arribas. «**Comparative study of the nucleation activity of third-generation sorbitol-based nucleating agents for isotactic polypropylene**». Appl. Polym. Sci. (2002), 84: 2440-2452.
- [37] G.S. Jang, W.J. Cho, C.S. Ha, W. Kim, H.K. Kim. «**Microstructure, morphology, crystallization and rheological behavior of impact polypropylene copolymer**». Colloid Polym. Sci.(2002), 280:424-431.
- [38] C. Marco, G. Ellis, M. Gómez, JM. Arribas. « **The crystallization of polypropylene in multiwall carbon nanotube-based composites** ». Appl. Polym. Sci.(2002), 1: 587.
- [39] M. Fujiyama. « **Structures and properties of injection moldings of β -crystal nucleator-added polypropylenes part 3 comparison of nucleating effect between γ -quinacridone and quinacridonequinone** »J. Intern. Polym. Process (1996), 11: 271.
- [40] M. Fujiyama. «**Structures and properties of injection moldings of β -crystal nucleator-added polypropylenes part 1 effect of β -crystal nucleator content**». Intern. Polym. Process. (1995), 10:172.
- [41]C. Mathieu, A. Thierry, I.C. Wittmann, B. Lotz. «**Silver nanoparticles in isotactic polypropylene (iPP). Part I. Silver nanoparticles as metallic nucleating agents for B-iPP polymorph**». Polym. Sci., Part B. Pol. Phys. (2002), 40 : 2504.
- [42]G.Y. Shi, X.D. Zhang, Z.X. Qiu. «**Crystallization kinetics of β -phase poly(propylene)** ». Makromol. Chem. (1992), 193 :583.
- [43]J. Varga, I. Mudra, G.W. Ehrenstein. «**Highly active thermally stable β -nucleating agents for isotactic polypropylene**».Appl. Polym. Sci. (1999), 74:2357.
- [44] T. Sterzynski, H. Oysaed. «**Structure modification of isotactic polypropylene by bi-component nucleating systems**». Polym. Eng. Sci. (2004), 44:352.
- [45] J. Scudla, M. Raab, J.K. Eichhorn. « **Crystallization and melting of oriented parent–daughter lamellae in sheared isotactic poly(propylene)** ». J A. Strachota. Polymer (2003), 44 :4655.
- [46] C. Marco, M.A. Gómez, G. Ellis, J.M. Arribas. *Tour. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 531.
- [47]J. Kotek, M. Raab, J. Baldrian, W. Grellmann .«**The effect of specific β -nucleation on morphology and mechanical behavior of isotactic polypropylene**». Appl. Polym. Sci. (2002), 85 : 1174.
- [48] R. Cermak, M. Obadal, P. Ponizil, M. Polaskova, K. Stoklasa, A. Lengalova. « **Self-reinforcement of polymers as consequence of elongational flow**». Eur. Polym. (2005), 41:1838.

- [49] A. Menyhárd, J. Varga, G. Molnár. « **Comparison of different nucleators for isotactic polypropylene, characterisation by DSC and temperature modulated DSC (TMDSC) measurements**». Therm. Anal. Calorim. (2006), 83: 625.
- [50] J. Varga, A. Menyhárd. «**Effect of solubility and nucleating duality of *n,n'*-dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide on the supermolecular structure of isotactic polypropylene**». *Macromolecules* (2007), 40:2422.
- [51] J.Garbarczyk, D. Paukszta, and S.Borysiak. « **Polymorphism of isotactic polypropylene in presence of additives,in blends and in composites**». *Macromolecular Science Part B—Physics* (2002), 41:1267.
- [52] J.Kuruvila, T. Sabu; C.Pavithran. «**Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites**». *Polymer* (1996), 37: 513.
- [53].C. Joly, M. Kofman,R. Gauthier. « **Polypropylene/cellulosic fiber composites: chemical treatment of the cellulose assuming compatibilization between the two materials**». *Macromol. Sci.,Pure Appl. Chem* (1996), A33 (12): 1981.
- [54]J. Garbarczyk, S. Borysiak. « **Influence of conditions processing of natural fibres/polypropylene composites on the crystal structure polymer matrix**». *Sci.Publ. Silesian Univ.Chem* (2001), 146:145.
- [55] N.Ning, S. Fu, W. Zhang, F. Chen, K. Wang, H. Deng, Q. Zhang, Q. Fu . « **Realizing the enhancement of interfacial interaction in semicrystalline polymer/filler composites via interfacial crystallization**». *Progress in Polymer Science* (2012), 37: 1425.
- [56]D.G.Gray. « **Transcrystallization of polypropylene at cellulose nanocrystal surfaces. Cellulose.** ». *Polym Compos*(2008);15:297.
- [57] T.Jose, A.Joseph ,M. Skrifvars, S.Thomas,K. Joseph. «**Thermal and crystallization behavior of cotton-polypropylene commingled composite systems.** ». *Polym Compos* (2010);31:1487.
- [58] P.VJoseph, K. Joseph, S.Thomas, C.K.S.Pillai , V.S Prasad, G.Groeninckx ,M. Sarkissova . «**The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites**». *Compos Part A-Appl S* (2003);34:253.
- [59] S. Bouzouita. **Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel**. Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, France (2011), PP28-30.
- [60] P. Delbarre, « **Précision et stabilité dimensionnelles des thermoplastiques injectés** », Thèse De Doctorat, Université Des Sciences Et Techniques, Lille (1991), p23.
- [61]Minh Cuong LE, « **Effet de la pression sur le comportement en mise en oeuvre des polymères** », Thèse, Institut Universitaire De Technologie, Nantes (2011) .
- [62] : N. Renault, « **Amélioration des propriétés thermomécaniques et ignifugé du polypropylène : application aux matériels électroménagers** », Thèse De Doctorat, Université Des Sciences Et Technologies, Lille (2012), p20.
- [63] P. Combette et I. Ernoult, « **Physique des polymères : structure, fabrication, emploi** », Tome1, Ed. Hermann, Paris (2005).
- [64] N. Doucet, « **Compaction a grande vitesse de poudres de polymères semi-cristallins : mécanismes de frittage et modélisation du procédé** », Thèse De Doctorat, L'institut National Des Sciences Appliquées, Lyon (2012),p17 .
- [65] R. MENDOZA, « **Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection**», Thèse de Doctorat ENSAM, France (2005), p13.

- [66].M. Avrami. «**Kinetics of phase change. I general theory**».Chem. Phys(1939), 7:1103.
- [67]M. Avrami. «**Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei**» . Chem. Phys. (1940), 8: 212.
- [68] A.Jeziorny. « **Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC**».Polymer(1978) , 19:1142.
- [69] V.Chegnimonhan, C. Josset, H. Peerhossani. «**Cinétique de cristallisation et applications frigorifiques**».
- [70] H. I. Leugering. «**Einfluß der kristallstruktur und der überstruktur auf einige eigenschaften von polypropylen**»., Makromol. Chem. 1967, **109**, 204.

Chapitre IV :

Matériaux, méthodes et techniques d'analyse

Chapitre IV : Matériaux, méthodes et techniques d'analyse

IV.1. Présentation des matériaux utilisés

Le polymère utilisé est le polypropylène – éthylène random copolymère synthétisé par un catalyseur Ziegler-Natta (PPR), il est fabriqué par la société Repsol (Madrid, Espagne). Il a une teneur en éthylène de 3,8% en masse. Le dérivé de sorbitol incorporé au PPR est Millad 3988 (1,3:2,4 bis (3,4diméthylbenzylidène) sorbitol), comme agent clarifiant, fourni par Milliken Chemical. La fibre cellulosique utilisée est la farine des noyaux de datte, obtenue à partir de dattes Deglat-Ennour (Ouer gla, Sud-Est Algérien).

IV.1.1. Le polypropylène-éthylène random copolymère

Les propriétés physico-chimiques du polypropylène-éthylène random copolymère sont présentées dans le Tableau IV.1, y compris la teneur en co-monomère obtenue par RMN, et leur masse molaire mesuré par chromatographie de perméation de gel.

Tableau IV.1 : Propriétés physico-chimiques du polypropylène-éthylène random copolymère.

Propriétés	Aspect	Couleur	C ₂ (% wt)	IF(2.16,230°C), 10min	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)
Valeurs	granulé	blanche	3.8	0.24	415 000	97 000

IV.1.2. Additifs

Les additifs utilisés lors de la mise en œuvre des différentes formulations sont :

IV.1.2.a. Thermo-oxydation

Les formulations préparées contiennent 0.1 % wt de stabilisant (thermo-oxydation), Irganox 1076, afin d'éviter la dégradation thermique pendant le processus de mélange, puisque dans des études précédentes montre une réduction de poids moléculaire pendant la préparation des formulations, comme une conséquence de la dégradation thermomécanique [1].

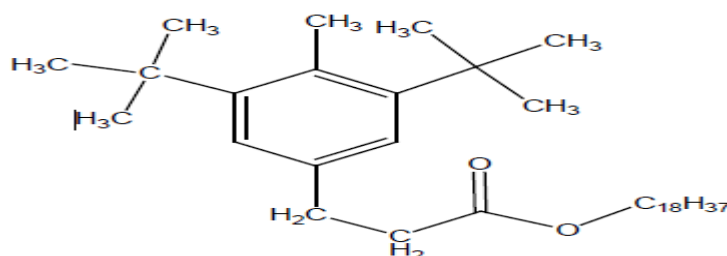


Figure IV.1 : Structure de stabilisant (thermo-oxydation) Irganox 1076[1].

IV.1.2.b. Agent de nucléation

La modification du polypropylène sélectionné, PPR, avec l'agent de nucléation a été réalisée à l'aide d'un dérivé du sorbitol (figure IV.2), correspondant à la troisième génération de ces agents de nucléation (Millad 3988® de Milliken), 1,3:2,4 bis(3,4diméthylbenzylidène) sorbitol. L'une des raisons pour lesquelles cet agent a été sélectionné est son approbation par la FDA (US Food and Drug Administration) pour son utilisation dans les matériaux en contact avec les aliments. De plus, il faut tenir compte du fait que cette génération de nucléants permet leur utilisation à des températures plus élevées. D'autre part, il a été observé qu'avec ces agents, comme une amélioration des propriétés mécaniques et de réduire les temps des cycles de production, en plus, il est possible d'obtenir des propriétés optiques soient similaires à celles obtenues avec d'autres types d'additifs (sels d'acides carboxyliques aromatiques ou de charges inorganiques) mais en utilisant considérablement moins d'agent de nucléation [2-4].

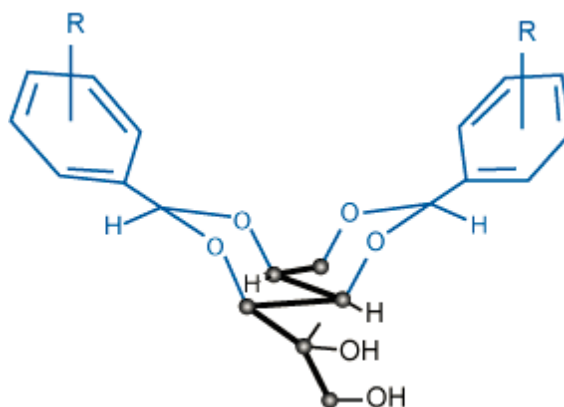


Figure IV.2 : Structure générale d'un agent de nucléation dérivé du sorbitol [1].

IV.1.2.c. Noyaux de datte (fibre cellulosique)

Les noyaux étudiés proviennent de la datte de la variété Deglat-Ennour Algérienne du la Wilaya d'Ouargla. Nous avons récupéré un lot de 2 Kg du fruit datte entière. Les noyaux obtenus après dénoyautage ont subi plusieurs prés traitements :

- Lavage à l'eau froide puis avec de l'eau chaude, on laisse sécher à température ambiante pendant 48h. Suivi d'un séchage dans une étuve pendant 24h à 105°C.
- Broyage à l'aide d'un moulin manuel en pierre ensuite avec un moulin à café.
- Un tamisage a été effectué avec une tamiseuse automatique. La dimension de la farine est inférieure à 100µm.
- La farine est lavée avec l'acétone pendant 24h en utilisant un soxhlet pour éliminer toutes contaminations. La farine récupérée et étuvée à 105°C pendant 24h.

IV.2. Méthodes expérimentales

IV.2.1. Composition chimique des noyaux de datte

La composition chimique de la farine de noyaux de datte, a été déterminée au niveau du laboratoire électrochimie, Université Ferhat Abbès Sétif. L'analyse chimique est faite selon la méthode Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) test [5-6].

IV.2.1.a. Détermination le taux d'humidité

2g d'échantillon est pesé (m_0), et on le met dans l'étuve à une température de 103-105°C pendant 3 à 4 heures. Puis, Nous avons pris l'échantillon et on le transfère dans un dessiccateur en prenant soin de le fermer afin d'éviter qu'il absorbe de l'humidité et on le laisse refroidir et ensuite on a pesé l'échantillon obtenu. On répète la première et la deuxième opération sur l'échantillon obtenu jusqu'à ce que le poids se stabilise (m_1) (constant).

Le teneur en matière sèche est alors obtenu à partir la formule ci-dessous :

$$\%MS = [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100$$

m_0 : Représente la masse de la prise d'essai.

m_1 : Représente la masse du résidu.

$$\%Th = 100 - \%MS$$

Th: Taux d'humidité

IV.2.1.b. La matière minérale

Nous avons utilisé un échantillon sec dans une étuve à une température de 80°C pendant dix heures.

Mode opératoire

La matière minérale est déterminées sur le même échantillon sec, nous avons pesé $m_0=2g$ de l'échantillon puis chauffé lentement pour une carbonisation lente. Après refroidissement dans un dessiccateur, la masse est pesée (m_2), la masse m_2 est la masse de charbon plus la masse des matières minérales. Après, nous avons rincé l'échantillon (m_2) avec l'eau distillée pour solubiliser les sels minéraux, on a séché l'échantillon pour obtenir (m_3) (masse du charbon sec). Alors la masse des sels minéraux est (m_4).

$$m_4 = m_2 - m_3$$

Le taux de la matière minérale est alors :

$$\%MM = (m_4 / m_0) \times 100$$

IV.2.1.c. Taux d'extractibles

Un échantillon (m_0) de la fibre est mise dans une cartouche d'extraction recouverte du coton ; l'introduire dans le soxhlet en utilisant l'acétone comme solvant ; et porter à reflux

pendant 24h ; sécher à l'air libre puis dans une étuve à une température de 105°C pendant 12h ; peser (m_1) après refroidissement.

Le taux d'extractibles est donné par la relation suivante :

$$(\%) \text{ TE} = ((m_0 - m_1)/m_0) \times 100$$

IV.2.1.d. Détermination du taux de lignine

Le taux de lignine est déterminé par la méthode de Klason selon le protocole suivant : Pour déterminer le taux de lignine, l'échantillon sec de fibres broyées (1g) (m_0) est immergé dans l' H_2SO_4 (72%) (15ml) à température ambiante pendant 2h avec une légère agitation toutes les 15 min. L'hydrolyse est poursuivie après dilution à 3% et on maintient la solution à reflux pendant 6 heures. Après cette hydrolyse, on laisse déposer la solution pendant une nuit avant de filtrer le précipité sur un creuset filtrant préalablement séché et taré. Le précipité est lavé abondamment à l'eau chaude afin d'éliminer toute trace d'acide puis placé dans une étuve à 105°C jusqu'à stabilisation de son poids (m_1).

Le taux de lignine est exprimé par la relation suivante :

$$(\%) \text{ Lignine} = [(m_0 - m_1)/m_0] \times 100$$

IV.2.1.e. Détermination du taux de cellulose

- 1^{ère} étape : (élimination de la lignine)

Peser $m_0=5\text{g}$ de la fibre sans extractibles après séchage dans l'étuve à 105°C ; l'introduire dans une solution d'acide acétique (CH_3COOH) et d'acétate de sodium (CH_3COONa) jusqu'à immersion totale de la fibre. Porter à reflux pendant 8h à une température de 80°C, en ajoutant chaque 2h, 2g de (NaClO_3), laisser reposer pendant 24h ; filtrer sous vide et rincer avec de l'eau distillée, puis avec de l'acétone, laisse reposer à température ambiante pendant 24h ; sécher le filtre obtenu dans l'étuve à une température de 105°C jusqu'à l'obtention de masse constante (m_1).

- 2^{ème} étape : (élimination de l'hémicellulose)

Introduire la masse (m_1) récupérée dans la première étape dans une solution de soude concentré (2M) jusqu'à immersion totale à une température ambiante pendant 30 min avec une légère agitation toutes les 10 min ; on ajoute de 100 ml d'eau distillée et laisser reposer 24h ; filtrer sous vide et rincer avec de l'acide acétique à 10 % puis avec de l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre ; sécher le filtre obtenu dans l'étuve à 105°C jusqu'à l'obtention de masse de résidu (m_2).

Le taux de cellulose est exprimé par la relation suivante :

$$(\%) \text{ cellulose} = ((m_1 - m_2)/m_1) \times 100$$

IV.2.1.f. Détermination du taux d'hémicellulose

Par le calcul suivant :

$$(\%) \text{ Hémicellulose} = 100 - (\% \text{TMM} + \% \text{extractibles} + \% \text{lignine} + \% \text{cellulose})$$

Tableau IV.2 : Analyse chimique de la farine de noyau de datte (wt%).

Propriétés	T cell	T lig	T hem	T ext	T cendre	Th
Farine de noyau de datte	42,6	16 ,3	19 ;2	20,3	2 ,2	4.9

IV.2.2. Modification chimique de la FND avec le vinyl-trimethoxy -silane

Le choix de ce traitement chimique est justifié par la réaction de condensation qui peut se produire entre les groupements -OH de la cellulose et le silane. Cette réaction permettra sans doute de réduire la concentration des groupements hydroxyles et par conséquent une diminution du caractère hydrophyle de la farine du noyau de datte. Ce changement se traduit par une meilleure adhésion interfaciale matrice/fibre. Cette modification sera effectuée selon le protocole expérimental suivant:

On introduit 100g de la farine du noyau de datte dans un mélange [méthanol/eau (90/10)] (w/w), avec une agitation continue à l'aide d'un barreau magnétique et cela pendant 12 heures et à température de 25°C, filtrée et séchée à 80°C pendant 12 heures, on obtient alors une fibre sèche.

on dissout le vinyl-trimethoxy-silane à 5% dans le même mélange précédemment [méthanol/eau (90/10)](w/w), le pH est ajusté à 4 par l'ajout de l'acide acétique, sous agitation continue pendant 10min et à température de 25°C. les fibre séchées auparavant sont immergée dans la solution préparée, sous une agitation pendant 12h à température de 25°C, puis filtrée et séchée à 80°C pendant 12h. on obtient une farine de noyau de datte sèche et traitée [7].

IV.2.3. Préparation des échantillons

La composition de PPR/ FND, avec et sans agent de nucléation (Millad3988), et avec l'incorporation 0.1% wt de thermo-oxydation. Les formulations ont été préparées à l'aide d'un malaxeur interne de type Plasticorder de Brabender avec une vitesse de rotation de 40 tr/.min, un temps de malaxage de 12 min et une température 180°C.

Les films pour la caractérisation des échantillons ont été préparés par moulage par compression de modele Collin Presser entre deux plaques chauffantes à 180°C, et une pression entre les deux plaques de 25 MPa, pendant 3 min. Ensuite, deux traitements ont été

appliqués : un refroidissement lent de la masse fondue à température ambiante, et à la vitesse de refroidissement inhérente à la presse après la mise hors tension (vitesse de refroidissement d'environ 1 °C/min), tout en maintenant la pression constante de 25 MPa. Ce traitement thermique est appelé S. La deuxième procédure est le traitement nommé Q, qui s'impose un refroidissement relativement rapide (environ 100 °C/min) à l'état fondu, à la température ambiante, en réfrigérant les deux plaques de presse avec l'eau froide. L'épaisseur des films préparés est d'environ 263 µm.

Tableau IV.3 : Code des échantillons et la formulation des différents composites.

Code des échantillons	Composition (wt %)		
	PPR	FND	Millad
PPR	100	0	0
PPR-D5	95	5	0
PPR-D15	85	15	0
PPR-D25	75	25	0
PPRN	99.8	0	0.2
PPRN-D5	94.8	5	0.2
PPRN-D15	84.8	15	0.2
PPRN-D25	74.8	25	0.2

On ajoute la lettre S ou Q au code des échantillons pour désigner les conditions de traitements.

IV.3. Techniques d'analyse et caractérisation

Différentes techniques sont utilisées pour caractériser les propriétés de la farine du noyau de datte avant et après le traitement, ainsi que les propriétés des matériaux élaborés.

IV.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de distinguer les bandes caractéristiques des principales fonctions chimiques d'un matériau à partir de la détection des modes de vibration caractéristiques des liaisons chimiques. Il s'agit d'un outil indispensable pour montrer les modifications chimiques induites. Ainsi, un échantillon irradié par un faisceau infrarouge subit des vibrations moléculaires et absorbe une partie de l'énergie incidente. Son spectre infrarouge présente donc des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé [8].

Dans cette étude, l'analyse IRTF de la farine du noyau de datte avant et après le traitement par vinyl-trimethoxy-silane a été enregistrée par spectromètre à transformé de

Fourier de modèle SHIMADZU FTIR-8400 piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4cm^{-1} dans la région de 4000 à 400 cm^{-1} . Des pastilles KBr ont été utilisées pour l'enregistrement des spectres des différents composés.

IV.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Un faisceau d'électron focalisé est dévié à travers des lentilles électromagnétiques, balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet différents types d'émission. Chaque type d'électron est recueilli sélectivement puis analysé par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image de l'échantillon.

Les caractérisations morphologiques des différents échantillons, ont été réalisées à température ambiante, grâce à un Environmental Scanning Electron Microscope PHILIPS XL30 ESEM (Leuven, Belgium). Les échantillons ont été cryofractures à l'aide d'azote liquide avant observation.

IV.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très précieuse pour la caractérisation structurale des polymères semi-cristallins tels que le polypropylène, car elle est capable de distinguer les états ordonnés et désordonnés. Les rayons X ont des longueurs d'onde de l'ordre des distances interatomiques, c'est pourquoi ils sont optimaux pour déterminer la configuration spatiale des structures moléculaires qui sont sous forme cristalline [9-10].

Si un faisceau monochromatique de rayons X, avec une longueur d'onde λ , frappe un cristal avec un certain angle d'incidence, les plans cristallographiques de l'échantillon réfléchiront les rayons X et produiront une interférence constructive uniquement lorsque la condition de Bragg [10] est vérifiée:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

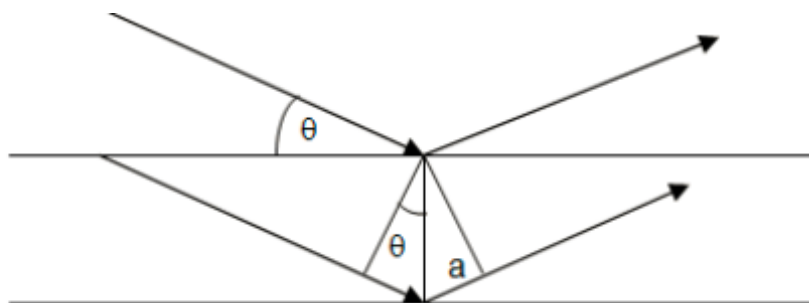


Figure IV.3 : Représentation de la condition de diffraction de Bragg [9].

- d = distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques consécutifs ;

- θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

- n = ordre de réflexion (nombre entier).

- λ = longueur d'onde des rayons X.

Pour cette analyse on a utilisé un diffractomètre Bruker D8 Advance muni d'un détecteur PSD Vantec (mode réflexion), fonctionnant aux conditions suivantes : voltage : 40kV ; intensité : 40 mA ; domaine angulaire : 5-35° (2θ), les échantillons analysés sont sous forme de film.

Le degré de cristallinité dans chaque échantillon a été déterminé, en soustrayant la composante amorphe correspondante, prélevée sur le profil d'un échantillon de PP élastomère complètement amorphe [25,26].

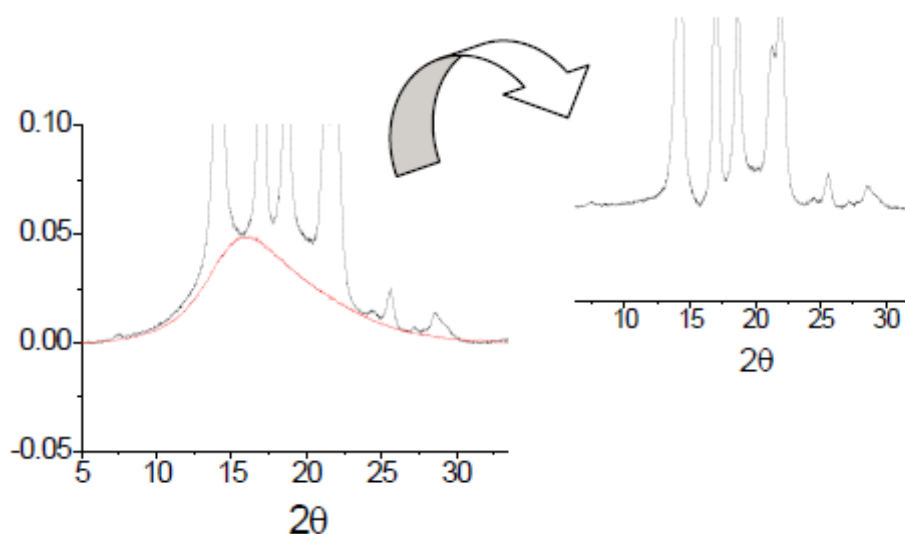


Figure IV.4 : Soustraction du halo amorphe dans un diffractogramme de rayons X.

IV.3.4. Calorimétrie différentielle a balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique, telle que le principe de cette technique repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon analysé, par rapport à celle apportée à un corps interne appelé témoin, pour imposer un programme de température contrôlé .

Les transitions de phase des matériaux ont été caractérisées par DSC dans un calorimètre TA Instruments Q100, au institue de Ciencia y Tecnologia de Polimeros de

Madrid- Espagne. Les creusets sont des capsules hermétiques en aluminium du poids 5 mg. Les conditions opératoires suivies pour nos essais sont :

- Différentes vitesses de refroidissement ont été testées allant de 40 à 1°C/min
- Rampe de température à 20°C/min
- Gamme de température : -20°C à 180°C pour l'ensemble des échantillons.
- Courant de balayage : Azote (N₂)

Afin d'effacer l'histoire thermique du matériau, un premier balayage est effectué jusqu'à une température supérieure à celle des températures de fusion des différents constituant des mélanges. Puis un refroidissement est effectué afin de caractériser la/les température(s) de cristallisation du matériau. Enfin une deuxième montée est finalement réalisée.

Les nombreuses applications d'analyses de DSC concernent par exemple la mesure du taux de cristallinité, la mesure des températures de transition vitreuse et des températures de fusion et cristallisation, l'étude de la cinétique du cristallisation dans les conditions isotherme et non isotherme [11-13].

Les valeurs de T_c et T_f ont été obtenues à partir des pics maximaux des événements exothermiques et endothermiques, respectivement. Les taux de cristallinité (X_c) des polymères est déterminé à partir de leur enthalpie de fusion ou de cristallisation [12]. Les expressions permettant de l'évaluer sont les suivantes[13] :

$$X_{c, PPR} = (\Delta H_{f, PPR} / \Delta H^{\circ}_{f, PPR}) \times 100 \quad IV.1$$

$$X_{c, PPRD, PPRDAN} = [\Delta H_{f, PPRD, PPRDAN} / (\Delta H^{\circ}_{f, PPR} \times W)] \times 100 \quad IV.2$$

$\Delta H_{f, PPR}$ Représente l'enthalpie de fusion de l'PPR pur, soit l'aire de l'endotherme de fusion de l'PPR, $\Delta H_{f, PPRD, PPRDAN}$ représente l'enthalpie de fusion des composites qui correspond à l'aire sous l'endotherme de fusion des PPR-D et PPR-DAN.

W : est la fraction massique du PPR dans les composites PPR-D et PPR-DAN.

$\Delta H^{\circ}_{f, PPR}$ représente l'enthalpie de fusion de PPR parfaitement cristallin considéré d'après littérature égale à 160 J/g [14-15].

IV.3.5. Microscope optique

A l'aide d'un microscope optique (modèle Amplival de Carl Zeiss Jena) équipé d'une caméra numérique, afin d'identifier les morphologies sphérolitiques de la PPR vierge et de son composite. Un petit échantillon placé sur le côté du verre. Il est fondu et pressé à 180°C pendant 3 min sur platine chaude THMS600, puis refroidi à 130°C et 123°C sous une vitesse de cristallisation de 30°C/min (pendant 30 min). Après avoir terminé la cristallisation, les morphologies des sphérolites ont été enregistrées.

IV.3.6. Microdureté

Les mesures de microdureté (MH) ont été effectuées avec un pénétrateur Vickers [16]. La mesure de microdureté Vickers se fait avec une pointe pyramide normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet et entre faces égale à 136° l'empreinte a par conséquent la forme d'un carré, on mesure les deux diagonale d_1 et d_2 de ce carré avec un appareil optique. On obtient la valeur en en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 . C'est d qui sera utilisé pour le calcul de la microdureté, la force et la durée de l'appui sont aussi normalisées [16].

Les valeurs MH ont été estimées à partir de l'expression suivante [17] :

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

Où : P est la force de contact (en N) et d est la longueur de la diagonale de la surface d'indentation (en mm).

Les diagonales ont été mesurées en mode lumière réfléchie dans les 30 s suivant le retrait de la force à l'aide d'un oculaire numérique équipé d'un ordinateur-compteur-imprimante Leitz (RZA-DO). Toutes les mesures ont été réalisées avec une force de 0,981 N et un temps de contact de 25 s, à température ambiante.

Cinq mesures, dans différentes parties de l'échantillon de film, ont été effectuées pour chaque échantillon, en mesurant la valeur moyenne de MH et l'écart type correspondant.

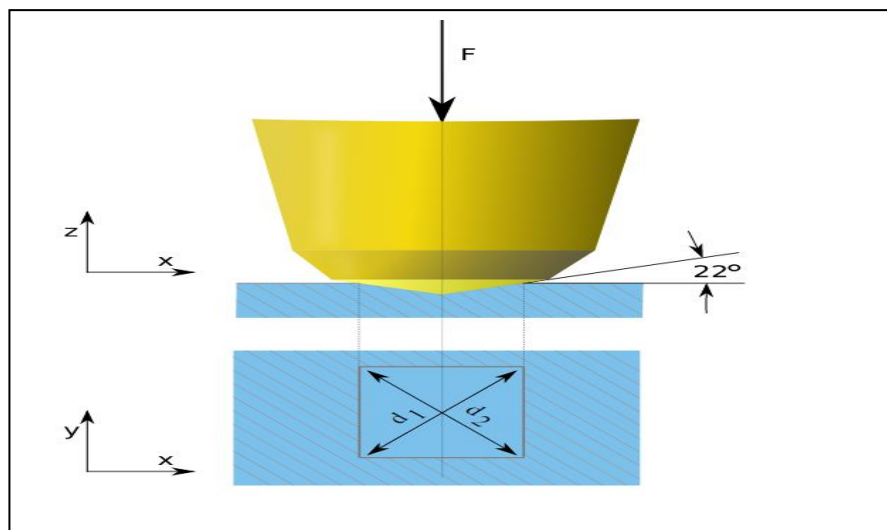


Figure IV.5 : Principe de la microdureté Vickers [18].

IV.3.7. Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique consiste à mesurer la réponse d'un matériau suite à une sollicitation dynamique en fonction de la fréquence et de la température. Elle donne des renseignements utiles sur les modules de conservation (E') et de perte (E'') ainsi que la tangente de l'angle de perte $\tan \delta$.

- Le modules de conservation E' représente la rigidité et la composante élastique du matériau. Il exprime la capacité du corps à stocker l'énergie mécanique de la sollicitation et la restituer intégralement sous forme de déformation élastique.
- Le module de perte E'' représente la composante visqueuse du matériau. La viscosité traduit sa capacité à dissiper l'énergie mécanique (irréversiblement perdue sous forme de chaleur). Ce phénomène est associé à la friction des chaînes de molécule et à leur écoulement.
- Le facteur de perte, appelé aussi coefficient de frottement interne, correspond à la fraction d'énergie dissipée sous forme visqueuse.

L'analyse DMA a été réalisée afin d'étudier le comportement viscoélastique de l'échantillon, à l'aide d'un viscoélasticimètre de Polymer Laboratories MK II Dynamics, équipé d'un mode de traction. Les échantillons ont été découpés dans la tôle moulée, les bandes rectangulaires obtenues sont de dimension $1,5 * 2,5$ mm. Les paramètres viscoélastiques ont été examinés à plusieurs fréquences (1,3,10,30) Hz, en utilisant un balayage de température de -150 à 150 °C et une vitesse de balayage de $1,5 \text{ } ^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Références Bibliographiques

- [1] J.M. López Majada. « **Modificación química y física de polipropileno metallocénico. Propiedades térmicas y viscoelásticas** ». Thèse de Doctorat, Institutue ciencia y tecnología de polímeros, Espagne (2008), p15.
- [2] M. Dobrzyńska-Mizera, M.Dutkiewicz, T.Sterzynski, M.LDi Lorenzo. « **Polypropylene-based composites containing sorbitol-based nucleating agent and siloxane-silsesquioxane resin**». APPL. POLYM. SCI(2016), 43476-43485.
- [3] Z. Horvath, A.Menyhard,P. Doshev, M.Gahleitner, D.Friel, J.Varga, B.Pukanszky. «**Improvement of the impact strength of ethylene-propylene random copolymers by nucleation**». APPL. POLYM. SCI (2016), 43823-43833.
- [4] Y. Mubarak, P.J. Martin, E. Harkin-Jones. «**Effect of nucleating agents and pigments on crystallisation, morphology, and mechanical properties of polypropylene**» . Plastics, Rubber and Composites (2000), 29 : 307-315.
- [5]R. Bodirlau; I.Spiridon; C.A.Teaca. «**Chemical investigation of wood tree species in temperate forest in East-Northern Romania**». Bioresources (2007), 2: 41-57.
- [6] S. Benyoucef, Dj. Harrache. « **Microstructure characterization of scots pine "Pinus sylvestris"sawdust**». Mater. Environ. Sci. (2015), 6 (3) : 765-772.
- [7] C.Nah,C.K. Hong,I.Hwang, N.Kim, D.H.Park, B.S.Hwang. « **Mechanical properties of silanized jute-polypropylene composites**». Industriel and Engineering Chemistry (2008), 14:71-76.
- [8] F.A.Settle. « **Handbook of instrumental technique for analytical chemistry**». Ed: Prentice Hall, Inc, Brazil(1997).
- [9]B.K. Vanshtein. «**Diffraction of X-rays by chain molecules**». Ed. Wiley & Sons, New York.
- [10] L.E. Alexander. « **X-Ray diffraction Methods in polymer science**». Ed. Wiley-Interscience, New York (1969).
- [11] R.Thomann, J.Kressler, B.Rudolf and R.Mulhaupt. «**Morphology and phase behaviour of blends of isotactic and syndiotactic polypropylene:2.Differential scanning calorimetry light transmittion measurements,and PVT measurements**». Polymer (1996),37: 2627-2634 .
- [12] X.Zhang, Y.Zhao, Z.Wang, C.Zheng, X.Dong,Z.Su, P.Sun, D.Wang, C.C.Han and D.Xu. «**Morphology and mecanical behavior of isotactic polypropylene (iPP)/ syndiotactic polypropylene (sPP) blends and fibers**». Polymer (2005), 46: 5956-5965.
- [13] N.Xu, F.Xue, E.Ding. «**Nonisothermal crystallization kinetics in isotactic polypropylene/microcrystalline cellulose (ii) composites**». Polymer composites (2018), 39:1064-1075.
- [14] R.Krache, R .Benavente; J.M.López-Majada; J.M.Perena, M.L. Cerrada; E. Pérez, «**Competition between α , β , and γ polymorphs in a β -nucleated metallocenic isotactic polypropylene**». Macromolecules (2007), 40: 6871-6878.
- [15] E.B. Bond; J.E.Spruiell, J.S Lin. «**A WAXD/SAXS/DSC study on the melting behavior of Ziegler-Natta and metallocene catalyzed isotactic polypropylene**». Polymer Science Part B-Polymer Physics (1999), 37: 3050-3064
- [16]C. Fonseca;J.M Pereña;R. Benavente.; M.L.Cerrada, A.Bello;E. Pérez. «**Microhardness and thermal study of the annealing effects in vinyl alcohol-ethylene copolymers**». Polymer (1995), 36:1887-1892.
- [17] Baltá Calleja FJ. «**Microhardness relating to crystalline polymers**». Adv Polym Sci (1985); 66:117-148.
- [18] «**Dureté**». Disponible sur le site : [http://www.polymere.wikibis.com/durete_\(materiau\).php](http://www.polymere.wikibis.com/durete_(materiau).php). Consulté le 25.07.2020.

Chapitre V :

Résultats et discussion

Chapitre V : Résultats et discussion

Partie I. Structure et propriétés mécaniques des composites à base de polypropylène random copolymère – farine de noyau de datte (PPR-FND)

Cette première partie rassemble une étude comparative des propriétés structurales, thermiques, mécaniques entre des composites élaborés à base de polypropylène random copolymère (PPR) comme matrice, de la farine de noyau de datte (FDN) préalablement traitée par Silane comme charge, et des composites similaires ont également été préparés, y compris un dérivé de sorbitol comme agent de nucléation. Cette partie rassemble aussi les différents résultats enregistrés après l'étude de l'effet de deux traitements thermiques différents: Un refroidissement lent et un refroidissement rapide de ces composites.

Les différentes propriétés citées ont été déterminées en utilisant différentes techniques d'analyse, à savoir :

- Analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ;
- La microscopie électronique à balayage (MEB) ;
- La diffraction des rayons X (DRX) ;
- La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ;
- Le test de microdureté ;

.

V.I.1. Analyse spectroscopie (IRTF)

La figure V.I.1 montre les spectres IRTF de la farine de noyau de datte avant et après le traitement par le vinyl-trimethoxy -silane. Selon C.Nah et al [1], le spectre de la charge lignocellulosique a le même profile que celui de la fibre de jute.

Les attributions des fonctions chimiques pour chaque bande d'absorption qui apparait sur le spectre IRTF de la farine de noyaux de datte sont comme suit [1-2] :

Il y a trois bandes caractéristiques de la farine de noyau de datte entre 1038 cm^{-1} et 1155 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C-O. la bande 1379 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation des liaisons C-H dans le plan des polysaccharides. Les bandes entre $1440\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques des liaisons C-H du cycle aromatique. La bande à 1625 cm^{-1} est attribuée à l'absorption d'eau dans la région amorphe de la farine noyau de datte. La bande à 2914 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation asymétrique des liaisons C-H. Une large bande due à la liaison hydrogène du groupement hydroxyle apparait à 3400 cm^{-1} et qui caractéristique de la vibration d'élongation des hydroxyles O-H de la farine noyau de datte.

En revanche, pour le spectre de la farine de noyau de datte modifiée par silane, on peut voir clairement l'apparition des mêmes pics enregistrés pour la FNDNT mais à l'exception de la bande d'absorption que est située dans la région $3700\text{ et }3050\text{ cm}^{-1}$, et qui correspond aux vibrations d'élongations des groupements hydroxyles (-OH), pour la quelle on enregistre une diminution de son intensité comparée à la FNDNT. Cette diminution est attribuée principalement à la diminution du caractère hydrophile de la farine du noyau de datte après modification. Ces résultat sont parfaite accord avec celles M.A.Rahmoune et al [2] et M.Kaci et al [3].

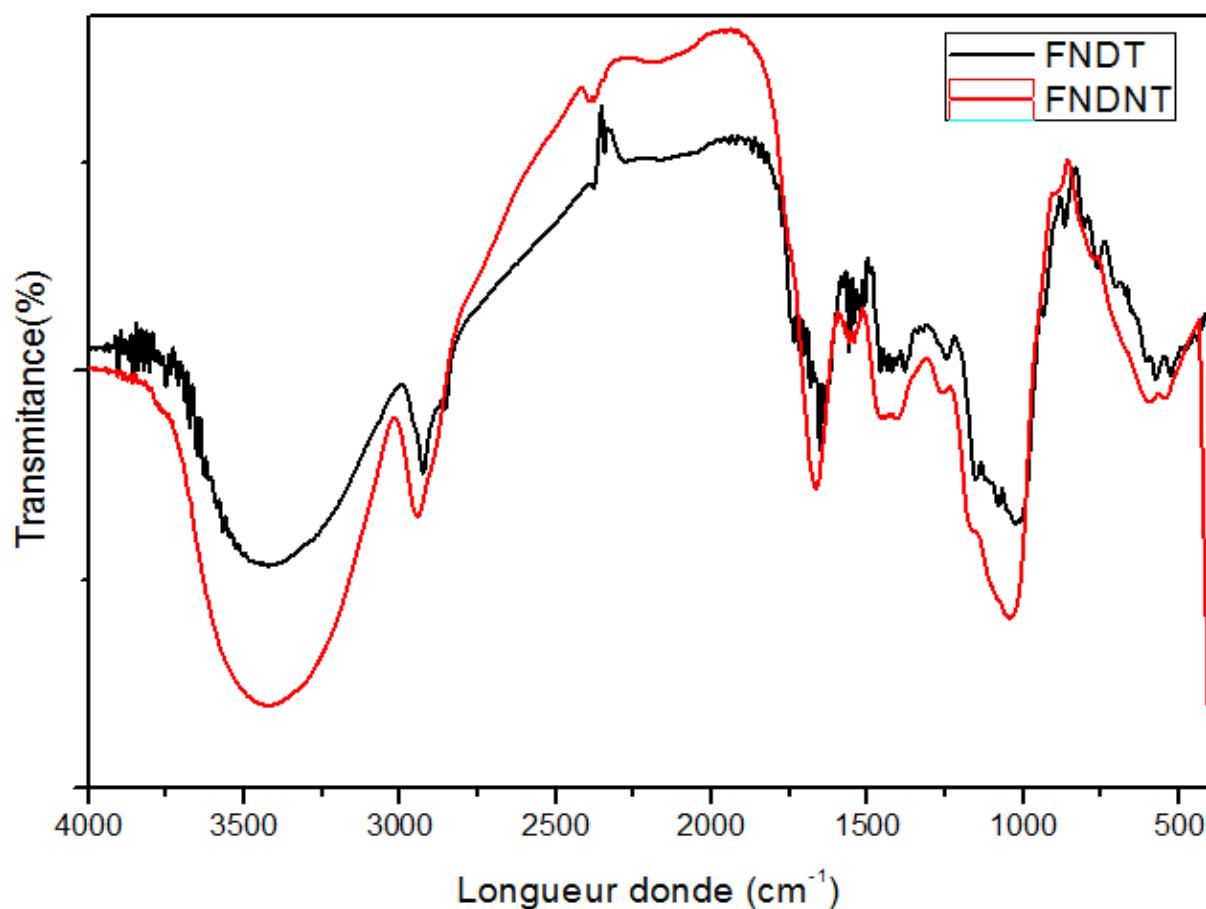


Figure V.I.1 : Spectre IRTF de la farine de noyau de datte traitée et non traitée.

Les spectres de la figure V.I.2 représente bande entre 1000- 700 cm^{-1} de la farine du noyau de datte non modifiée (FNDNT) et modifiée par Silane (FNDT). On enregistre pour la farine de noyau de datte modifiée, une bande d'absorption à 805 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongation des groupements Si-O-Si, cela peut être attribué à la substitution des groupements -OH des hémicellulose par des groupements silanols (obtenu, lors de l'hydrolyse des silanes) par réaction de condensation, signature de la réaction de silanisation. Une bande d'absorption qui correspond aux résidus insolubles (Si-OCH_3) apparaît à 1039 cm^{-1} . On remarque aussi une bande d'absorption centrée à 868 cm^{-1} qui peut être assignée aux groupements Si-cellulose. Et une autre bande d'absorption apparaît aussi à 936 cm^{-1} qui est assignée aux groupements Si-O-cellulose ou Si-O-Si, le premier confirme le greffage du silane sur la fibre et le deuxième est indication que la condensation intermoléculaire s'est produit entre les groupes silanols adjacents. Ces résultats sont en accord avec les résultats de C.Nah et al [1-2].

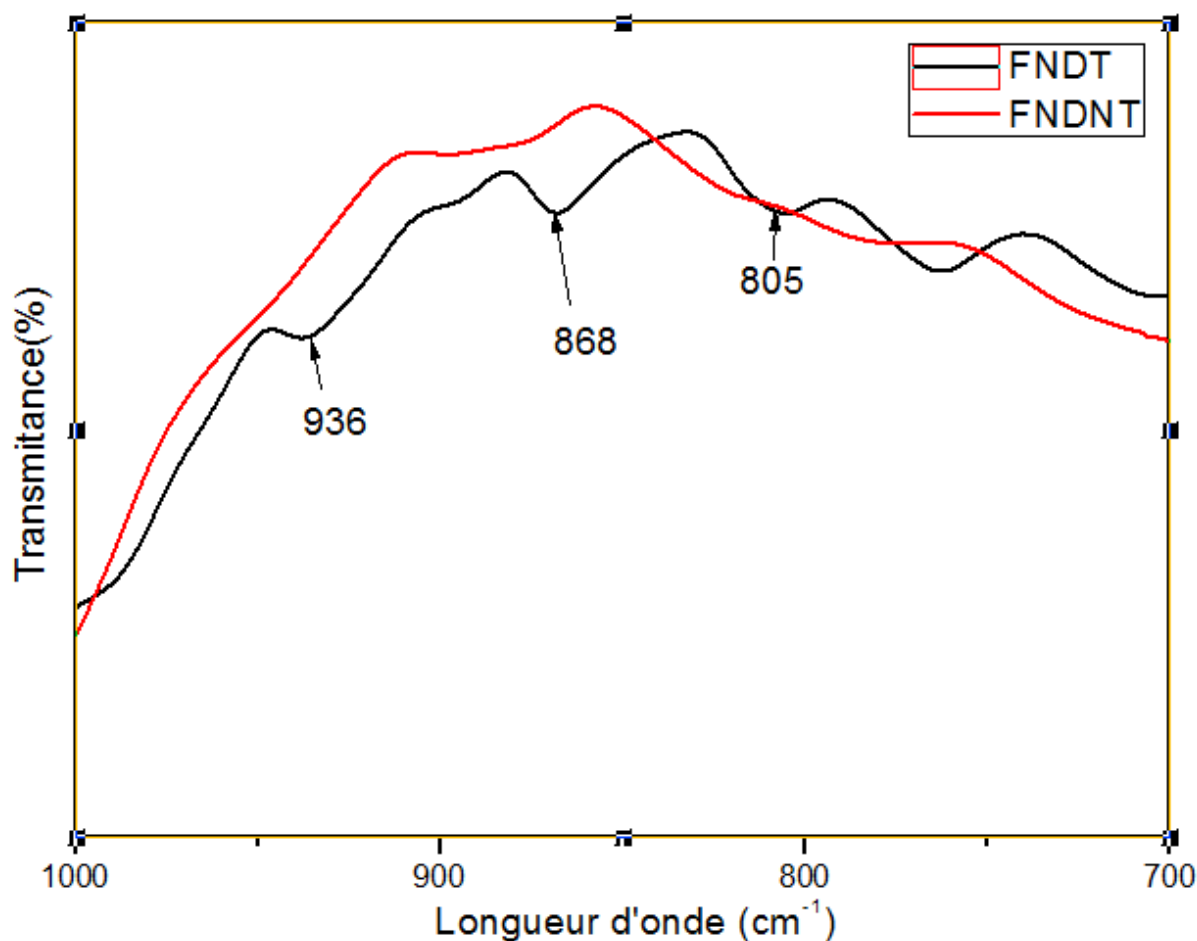


Figure V.I.2 : Spectres IRTF de la farine de noyaux de datte dans l'intervalle 1000 -700 cm⁻¹.

V.I.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure V.I.3 montre les micrographies MEB réalisées sur les facies de rupture des trois composites élaborés seulement avec la farine du noyau de datte traitée par le silane. Pour chaque matériau deux échelles d'observation différentes ont été employées afin d'évaluer la dispersion de la charge dans la matrice PPR et pour montrer l'adhérence interfaciale entre la charge et la matrice polymère.

Les micrographies MEB prises à partir de la surface de fracture, montrent une bonne dispersion des particules même à des taux des charges plus élevées de la FND. Ceci est mis clairement en évidence une bonne adhérence interfaciale entre la matrice PPR et les particules de la farine de noyau de datte. On peut également en déduire les agrégats, avec une taille de l'ordre moyenne de 10 µm.

On observe aussi l'apparition des vides lors de la fracture, ce qui pourrait indiquer un manque d'interaction entre les microparticules et la matrice polymère, malgré la réduction du

caractère hydrophile de la farine après traitement. Par conséquent, les résultats concernant le grand effet de nucléation du FND (voir à dessous) indiquent une bonne dispersion de la charge dans la matrice.

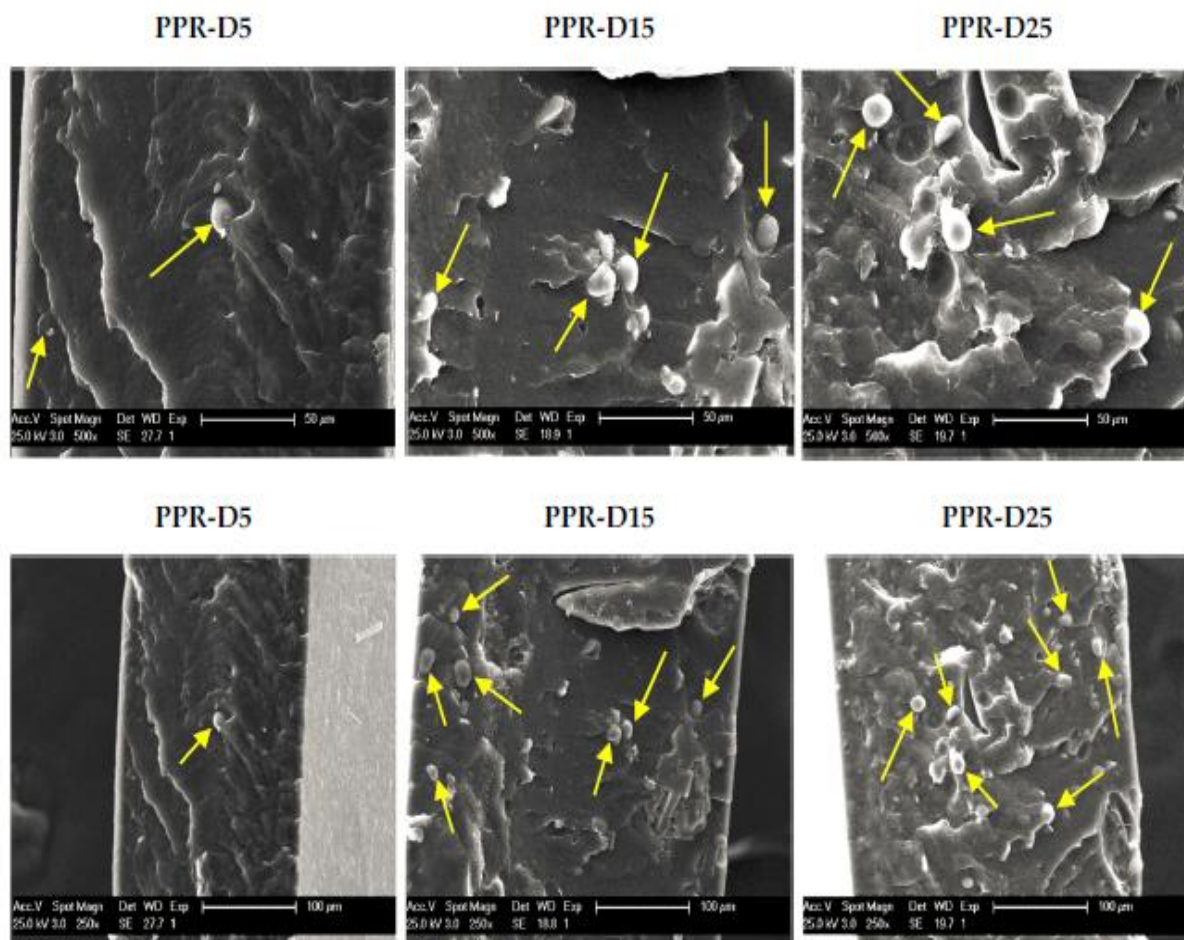


Figure V.I.3 : Micrographies MEB des composites PPR-D à (5,15, 25) % de charge.

V.I.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure V.I.4 présente les diffractogrammes DRX du PPR et des différents composites pour les échantillons PPR-D et PPRN-D, sous les deux traitements thermiques Q et S. On peut observer que les spectres présentent plus d'une forme cristalline. Telle que le polypropylène peut se cristalliser sous quatre formes cristallines, comme décrit dans le chapitre III, ce qui dépend principalement sur la méthode de polymérisation, les caractéristiques moléculaires, le traitement thermique, et sur l'ajout divers agents de nucléation [4-7].

Parmi ces polymorphismes, la forme monoclinique (α) est thermodynamiquement la modification cristalline la plus stable du PP isotactique. D'autre part, la forme orthorhombique

(γ) est favorisée par les polymères à bas poids moléculaires et dans les copolymères avec des α -oléfines, ainsi que pour des échantillons polymérisés par des catalyseurs métallocène [8-9].

La figure V.I.4 (a) montre les diffractogrammes DRX correspondant à un refroidissement rapide (Q) de PPR vierge et de trois composites avec différent taux de FND. il ressort que l'échantillon vierge de PPR-Q présente la diffraction caractéristiques de la forme α , dont les pics apparaissent aux valeurs $2\theta = 14,1$, $16,9$, $18,7$, $21,1$, $21,8$ et 25 , correspondant aux plans cristallins de (110), (040), (130), (111), (131)/(041) et (060), respectivement. En principe, nous avons constaté qu'une seule légère variation dans les diffractogrammes a été enregistrée pour des composites PPRD-Q en raison de l'ajout de FND.

La situation est différente pour les mêmes échantillons soumis à un recuit (refroidissement lent) comme on peut voir en figure V.I.4 (b). En plus des pics de diffraction de la forme α , on peut clairement observer une diffraction supplémentaire caractéristique de la forme γ . La plupart des diffractions pour les cristaux γ se chevauchent presque complètement en position 2θ avec ceux des cristallites α , à l'exception nette diffraction (117), qui semble bien isolée à $2\theta = 20.1^\circ$.

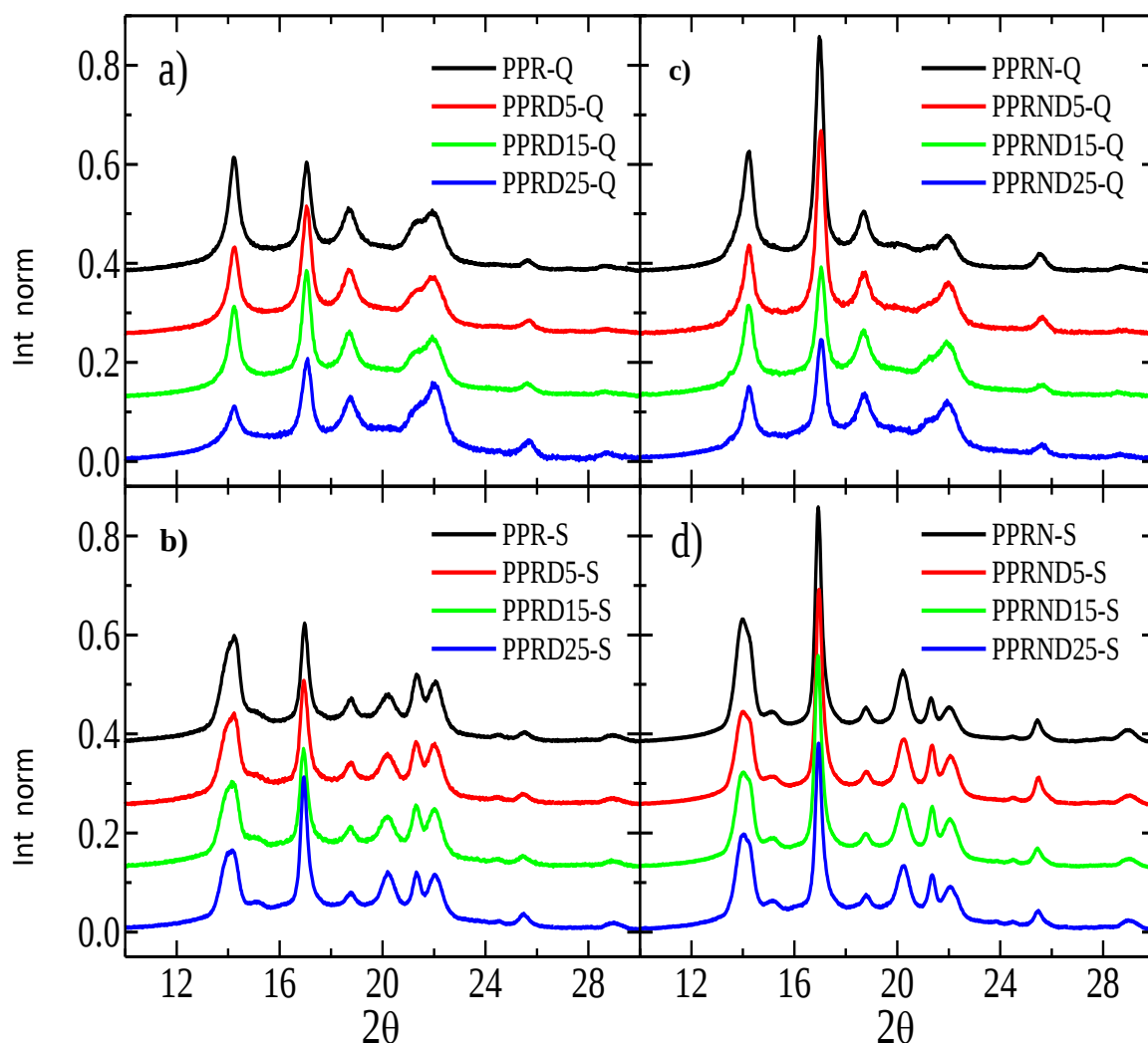


Figure V.I.4 : Diffractogrammes des rayons X pour les différents échantillons : a) et c) : traitement Q, pour les échantillons PPR et PPRN, respectivement ; b) et d) traitement S, pour les échantillons PPR et PPRN, respectivement

Concernant les composites nucléé avec Millad, les diffractogrammes correspondant pour les deux traitements thermiques Q et S sont présentés respectivement sur la figure V.I (c) et V.I (d). Aucune différence importants n'est observée pour les échantillons PPRN-Q par rapport aux profils des échantillons sans agent de nucléation (PPR-Q). Cependant les diffractogrammes des échantillons S lentement refroidis indiquent que l'intensité de pic γ dans l'PPRN-S était beaucoup plus élevée que dans l'PPRN- Q. on s'attend donc à ce que la proportion de cristaux orthorhombiques soit plus élevée du l'PPRN-S.

En fait, le pourcentage relatif du polymorphe peut être déterminé [10] en utilisant l'équation suivante :

$$f_{\gamma} = 100 \cdot I_{\gamma(117)} / (I_{\gamma(117)} + I_{\alpha(130)}) \quad (1)$$

Où $I_{\gamma}(117)$ et $I_{\alpha}(130)$ sont les intensités des diffractions de γ (117) et α (130) apparaissant à angles 2θ de $20,2^\circ$ et $18,7^\circ$, respectivement.

Les figures V.I.5 a, b montrent les variations des pourcentages de la forme γ , qui ont été calculés à l'aide de l'équation (1), en fonction de la teneur en charge (FND et nucléant Millad) pour les traitements thermiques Q et S, respectivement.

Dans les échantillons Q rapidement cristallisé, en se concentrant sur les échantillons PPR-Q, le pourcentage f_{γ} est plutôt faible dans le PPR pur (environ 4%), bien qu'il augmente avec la teneur en FND dans l'échantillon à environ 11% pour l'échantillon PPR-D25.

L'initiale de la teneur γ dans PPR-N qui a été nucléé avec Millad, peut être significativement plus élevée à environ 16%, bien que le pourcentage diminue nettement avec une teneur en FND croissante, de telle sorte que des valeurs similaires puissent être observées pour les échantillons PPR-D25 et PPRN-D25. Le fait que la proportion γ diminue avec l'augmentation de la teneur FND dans les échantillons PPRN-Q est attribuée à la réduction de la capacité de nucléation causée par la présence de FND (voir ci-dessous), car la tendance générale est que le pourcentage augmente nettement avec la capacité de nucléation.

Le teneur γ était considérablement plus élevé pour les échantillons de S, qui ont été lentement cristallisés, comme observé dans la figure V.I.5 b.

Le pourcentage γ est plus élevé pour l'échantillon PPRN (environ 84%) par rapport à 62% pour le PPR pur. Cependant, la fraction γ est restée approximativement constante avec l'augmentation de la teneur en FND dans les échantillons compris l'agent de nucléation, alors qu'elle a clairement augmenté dans les échantillons sans agent de nucléation, de sorte que les échantillons PPRN-D25 et PPR-D25 présentent les mêmes valeurs de la teneur γ .

Il est bien connu que les dérivés du sorbitol, comme le Millad, présentent un potentiel considérable comme agents de nucléation et agissent aussi comme d'excellents clarifiants lorsqu'ils sont incorporés (généralement en petites quantités) dans une matrice de polyoléfine ; ainsi, ils sont connus pour augmenter la densité de germe, conduisant à de très petites sphérolites, de sorte que la transparence est considérablement améliorée [11]. De plus, ils améliorent la modification gamma dans les copolymères PPR [12].

Généralement, Les résultats de la figure V.I.5 indiquent également que la fibre de cellulose FND augmente considérablement les contenus gamma. De plus, une des raisons de la constance du gamma fraction dans les spécimens S de PPR-N peut être lié au fait que la valeur maximale du gamma contenu capable à développer dans cette matrice spécifique dans ces conditions de cristallisation pourrait avoir été atteint [13].

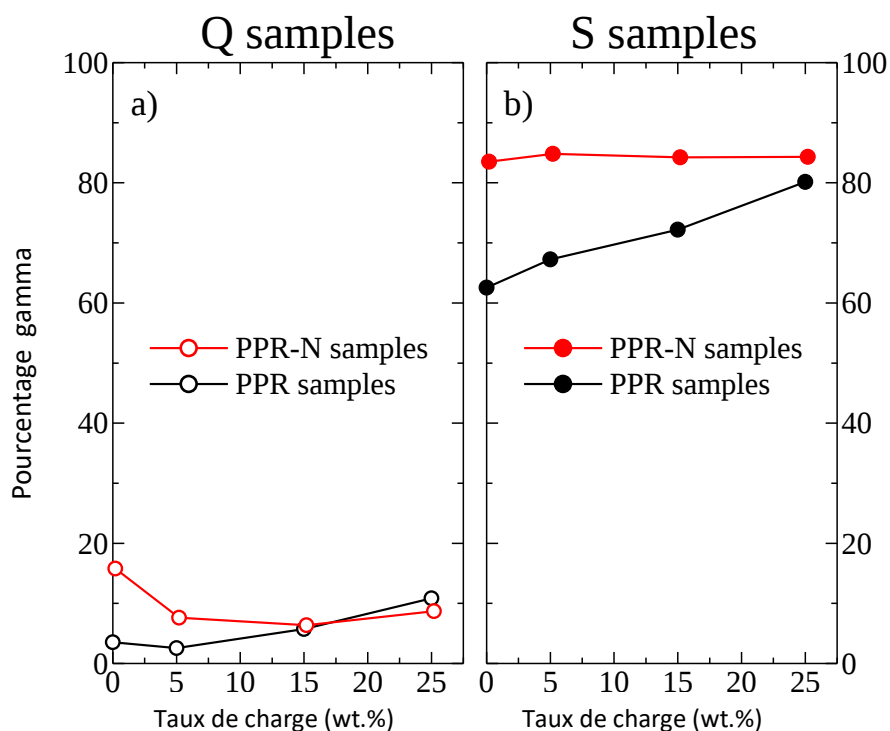


Figure V.I.5 : Variation du pourcentage de la forme γ en fonction de la teneur en charges (FND et, éventuellement, nucléant Millad) ; a) et b) : échantillon Q et S, respectivement

Une autre caractéristique qui peut être déduite des diffractogrammes de la figure V.I.4 est la détermination de la cristallinité aux rayons X. Comme mentionné dans le chapitre IV, cela a été réalisé en soustrayant la composante amorphe correspondante prise du profil d'un échantillon de PP élastomère totalement amorphe. Les résultats du taux de cristallinité en fonction de la teneur en charges (FND avec/sans agent de nucléation Millad) sont indiqués en figure V.I.6 a, b pour les traitements thermiques Q et S, respectivement.

Pour les échantillons Q sans agent de nucléation, il est observé que le taux de cristallinité est approximativement constant à environ 0,57. Par contre, l'échantillon PPRN-Q présente taux de cristallinité plus élevée (0,60), bien que ce paramètre diminue avec l'augmentation de la teneur FND, avec les valeurs approchant à celles des échantillons non nucléés à des compositions FND élevées. Encore une fois, ces comportements distincts sont attribués à des changements dans l'efficacité de nucléation causée par la présence de DSF.

Le comportement est différent pour les échantillons S : la cristallinité initiale pour les échantillons sans FND (PPR pur avec et sans agent de nucléation) est significativement plus élevée que celui des homologues Q, bien qu'il diminue dans les deux séries d'échantillons avec une teneur de FND croissante (de 0,62-0,63 à environ 0,59). L'erreur estimée dans ces résultats est de l'ordre de 0,02.

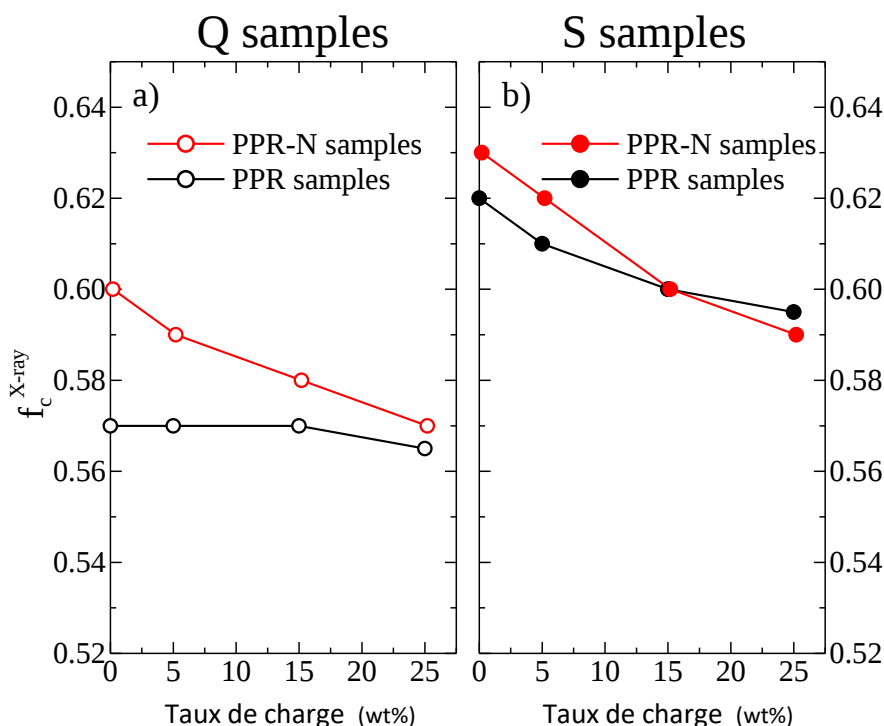


Figure V.I.6 : Résultats de la cristallinité aux rayons X en fonction de la teneur en charges (FND et, éventuellement, nucléant Millad) ; a) et b) : échantillons Q et S, respectivement.

V.I.4. Calorimétrie différentielle a balayage (DSC)

Tenir le compte les résultats antérieurs aux rayons X, des analyses DSC ont été réalisées avec plusieurs objectifs :

-comme tenter de simuler les traitements thermiques Q et S, ainsi que d'étudier l'effet du FND et du nucléant Millad sur les transitions thermiques du PPR et sur leur potentielle de nucléation.

Comme mentionné dans le chapitre IV, différentes vitesses de refroidissement de la masse fondue ont été testées, allant de 40 à 1 °C/min. La figure V.I.7 montre les courbes de cristallisation de la masse fondue à 40, 10, et 1 °C/min pour les échantillons PPR et PPR-N. nous pouvons facilement voir que l'efficacité de nucléation est exceptionnelle pour le nucléant Millad et la FND.

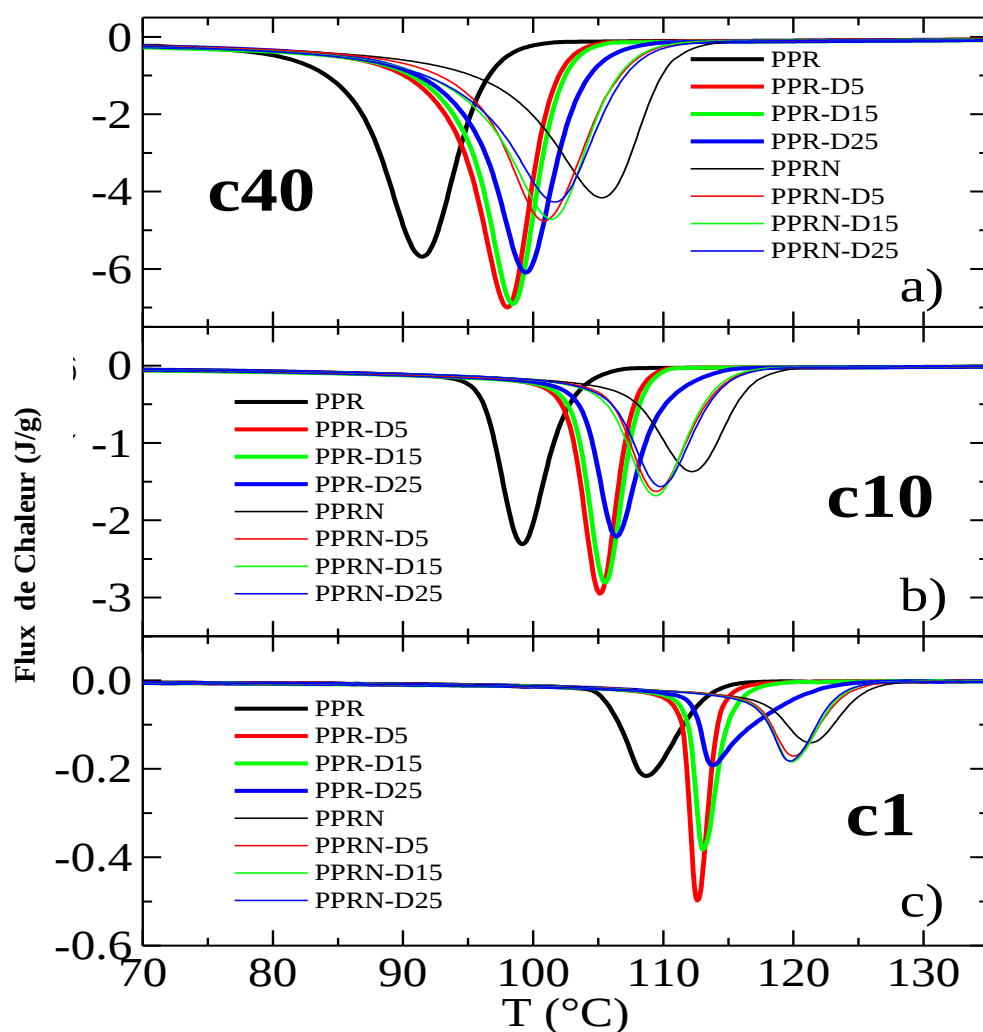


Figure V.I.7 : Courbes de cristallisation DSC pour les différents échantillons ; a), b) et c) : courbes de cristallisations à 40, 10 et 1 °C/min, respectivement.

En effet, la figure V.I.8 représente les variations de la température de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement pour les différents échantillons. On peut voir que les températures de cristallisation diminuent de manière logarithmique, à mesure que la vitesse de refroidissement augmente dans tous les cas, et une diminution d'environ 16-17 °C de température de cristallisation peut être observée, entre 1 à 40 /min. Évidemment, ceci est une conséquence évidente des différences vitesse de refroidissement.

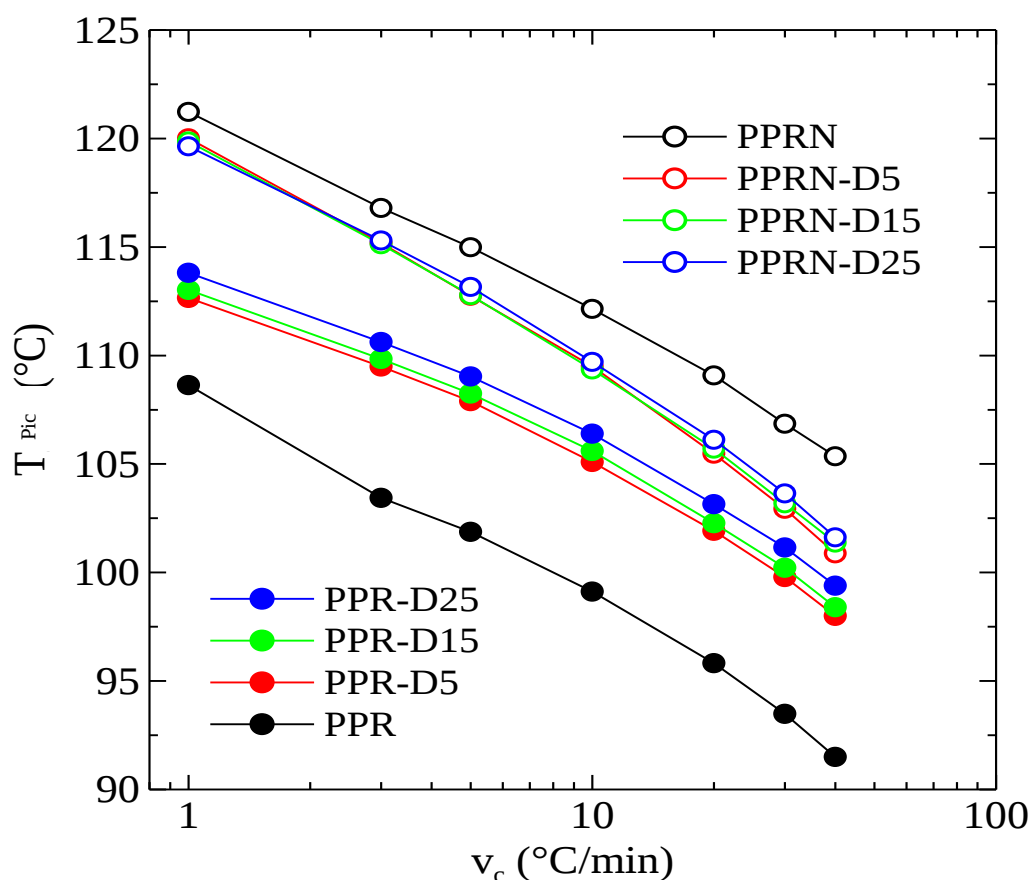


Figure V.I.8 : Variation du pic de température de cristallisation avec la vitesse de refroidissement, pour les différents échantillons.

Des détails plus pertinents peuvent être déduits de la figure V.I.9 lorsque l'on considère les variations à la température de cristallisation maximale avec la teneur de charge (FND). Concernant les échantillons de PPR sans agent de nucléation, le comportement observé pour toutes les vitesses de refroidissement est une augmentation remarquable de la température de cristallisation lors du passage de PPR à PPR-D5, et Cette augmentation est moins importante mais significativement supplémentaire avec l'augmentation du taux de FND. Pour les échantillons de PPRN nucléés, un comportement bien différent peut être observé. Une valeur maximale de T_c pic a été obtenu pour l'échantillon sans FND, qui diminue initialement avec la teneur de FND, bien que de petites augmentations puissent à nouveau être remarqué à des teneurs plus élevées de FND. La conclusion de ces résultats est qu'il vaut la peine de souligner la bonne efficacité de nucléation qu'il est obtenu grâce à l'ajout de FND.

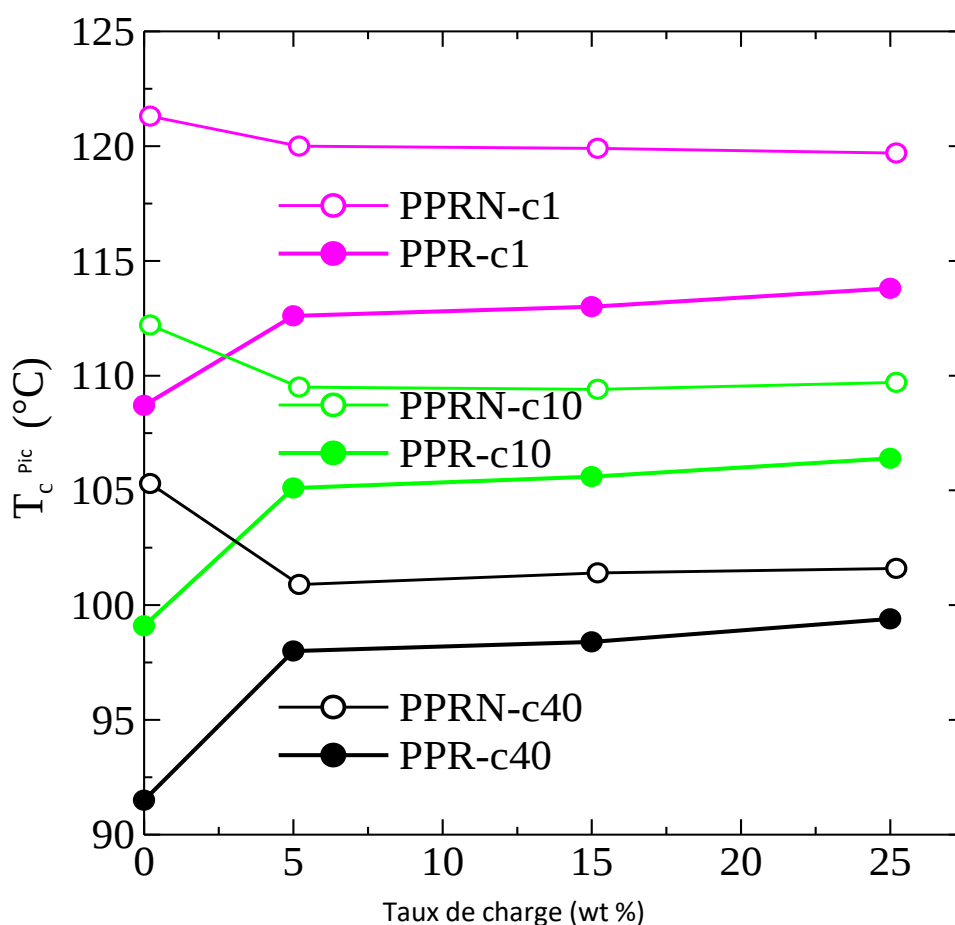


Figure V.I.9 : Variation du pic de température de cristallisation avec la teneur en charges (FND et éventuellement Millad), pour les trois vitesses de refroidissement indiquées, cx, avec x en °C/min.

Cette efficacité de nucléation peut être plus clairement observée sur la figure V.I.10, représentant la variation avec la teneur en FND de la différence entre la température de cristallisation d'un certain échantillon et celle de l'échantillon PPR pur à la vitesse de refroidissement de 10 C/min. Une augmentation aussi importante que 6 °C peut être observée lors du passage de PPR pur à PPR-D5, avec d'autres augmentations beaucoup plus faibles pour les teneurs plus élevées de FND. Ces augmentations sont considérablement plus élevées que ceux rapportés pour les composites de PP et FND [14].

La comparaison avec l'échantillon nucléé conduit à la conclusion que l'efficacité de nucléation pour un FND à 25 % en masse est d'environ 55 % de celle de l'agent de nucléation Millad. C'est une découverte assez remarquable, car l'efficacité exceptionnel de nucléation de

Millad est bien connue (évidemment, il faut également considérer que la quantité de Millad n'était que de 0,2 % en masse). Un autre aspect illustré à la figure V.I.10 est que l'ajout de FND au PPRN entraîne une diminution initiale de pic T_c d'environ 2,7 °C. Il s'ensuit que la présence de FND réduit l'efficacité de nucléation par rapport à Millad seul, résultant très probablement des contacts avec la matrice polymérique entre Millad et FND. De plus, l'adsorption d'agents de nucléation sur les particules de charge est une autre raison de la réduction de pic T_c . D'autre part, l'efficacité de nucléation de ces échantillons de PPRN semble augmenter légèrement à des teneurs plus élevées de FND, comme mentionné ci-dessus.

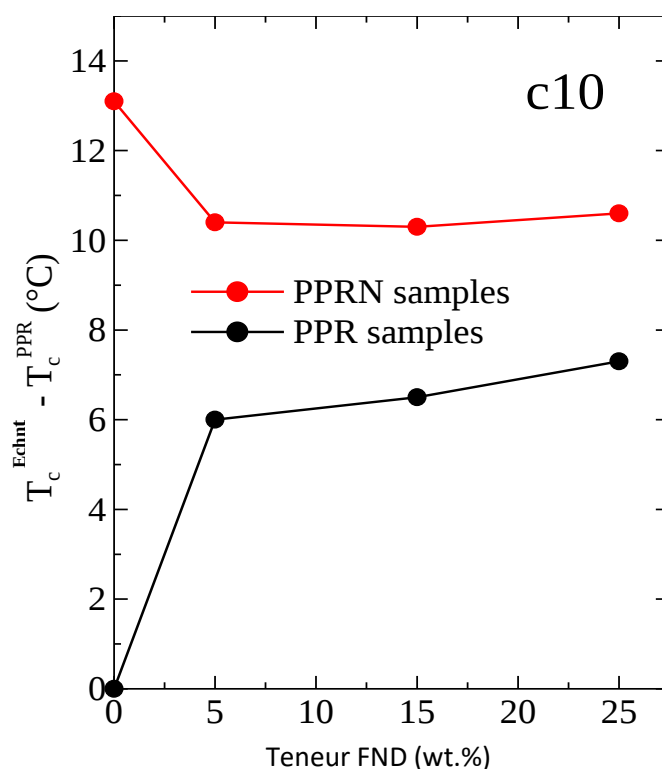


Figure V.I.10 : Variation avec la teneur en FND de la différence entre la température de cristallisation maximale d'un certain échantillon et celle de l'échantillon PPR, pour une vitesse de refroidissement de 10 °C/min.

Après les expériences de refroidissement précitées, les courbes de fusion ultérieures ont été enregistrées à une vitesse de balayage de 20 °C/min. Les figures V.I.11 a, V.I.11 b et V.I.11 c montrent les courbes de fusion après refroidissement de la masse fondue à 40, 10 et 1 °C/min, respectivement.

Après refroidissement à 40°C/min, un petit pic est manifeste en dessous de la température endothermique, qui est plus appréciable dans les échantillons avec des charges

(soit Millad ou FND). Ce pic devient plus intense à mesure que la vitesse de refroidissement diminue, et également avec l'augmentation des teneurs de FND dans les échantillons non nucléés. En fait, il devient prédominant dans tous les échantillons avec charge. Ce pic est attribué à la fusion de la modification orthorhombique [15-16], qui fond à des températures plus basses que la forme α car les cristaux γ sont de plus petite taille que les cristaux monocliniques. En effet, les cristaux γ présentent une stabilité plus faible que les entités monocliniques, de sorte qu'ils fondent à des températures plus basses [15], même s'ils ont été créés à des températures plus élevées.

Bien qu'il soit difficile de faire une déconvolution des courbes de fusion pour estimer la teneur relative dans les deux polymorphes (notamment parce que les profils sont non symétriques), une détermination approximative de ces teneurs peut être faite, plus facilement lorsque des proportions élevées de cristaux γ sont présents. Par exemple : les teneurs de la modification γ déterminées par DSC après refroidissement à 1°C/min pour les échantillons PPRD25 et PPRN-D25 sont 78 et 82% respectivement. Ces valeurs s'accordent très bien avec les résultats des rayons X (voir figure V.I.5 b) pour les échantillons S, où la vitesse de refroidissement était également d'environ 1°C/min.

Un autre aspect déduit des courbes DSC de la figure V.I.11 est que les températures de fusion des composites sont légèrement supérieures à celles du PPR vierge, et en particulier pour les échantillons nucléés par Millad. Ceci est particulièrement évident pour la fusion après avoir refroidi à 1 °C/min (figure V.I.11c), où des différences allant jusqu'à environ 10 °C sont constatées pour la fusion de la phase orthorhombique, et autour de 4 °C pour la fusion des cristaux monocliniques. La raison principale est clairement une cristallisation antérieure à des températures plus élevées, en raison de l'efficacité de nucléation exceptionnelle et très élevée des Millad et FND.

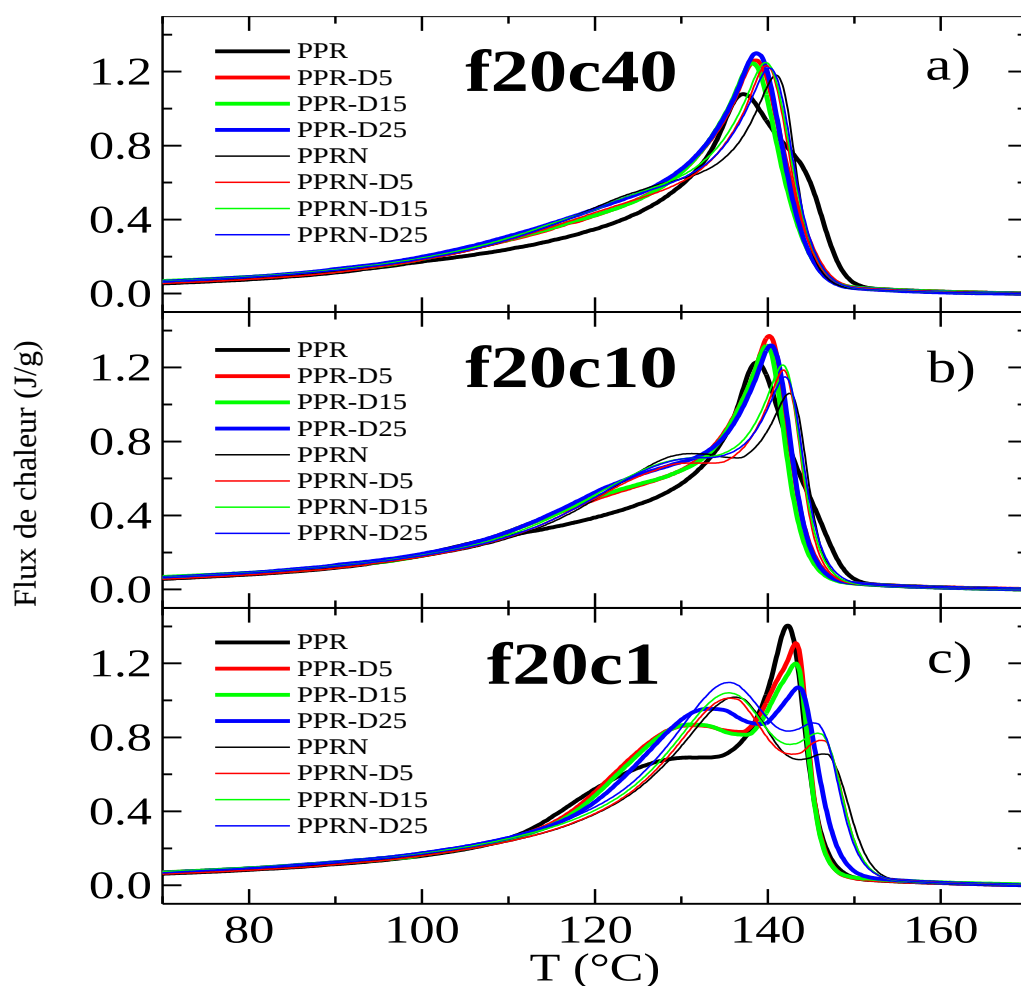


Figure V.I.11 : Courbes de fusion DSC pour les différents échantillons ; a), b) et c) : courbes de fusion, à 20 °C/min, après refroidissement à 40, 10 et 1 °C/min, respectivement.

V.I.5. Microdureté

La microdureté, MH, est un paramètre mécanique assez précieux en science des polymères. Elle est basée sur la détermination de la capacité d'un certain matériau à la déformation plastique, de sorte qu'elle fournit une mesure de la déformation à une échelle locale. De plus, MH comprend une combinaison complexe de différentes propriétés en relation avec le comportement viscoélastique de l'échantillon, y compris, par exemple, le module d'élasticité, la ténacité, et la limite d'élasticité. En particulier, il existe une relation directe entre MH et le module d'élasticité [17-19].

Les valeurs de microdureté pour les différents échantillons dans les conditions de préparation Q et S sont présentées en Figure V.I.12. On constate que les échantillons non nucléés, il y a une nette augmentation de MH avec la teneur en FND pour les échantillons Q. Cette augmentation est d'environ 15 % lors du passage du PPR au PPR-D25. Des

augmentations similaires du module d'élasticité ont été rapportées auparavant pour les composites de PP et de FND [14].

Pour les échantillons S et tous les échantillons nucléés, le comportement est un peu plus compliqué, car il y a aussi un facteur important à considérer : la cristallinité dans l'échantillon, qui diminue avec la teneur de FND, comme observé sur la figure V.I.6. La cristallinité est cependant, plutôt constant pour les échantillons Q non nucléés, de sorte que les conclusions sur l'effet du FND sont beaucoup plus faciles dans ces échantillons.

En revanche, l'homogénéité des échantillons s'avère plutôt bonne, à en juger par les valeurs de l'écart type des tests MH (voir chapitre IV). Ainsi, l'écart type, représenté par les barres d'erreur sur la figure V.I.12, est toujours inférieur à 4 %.

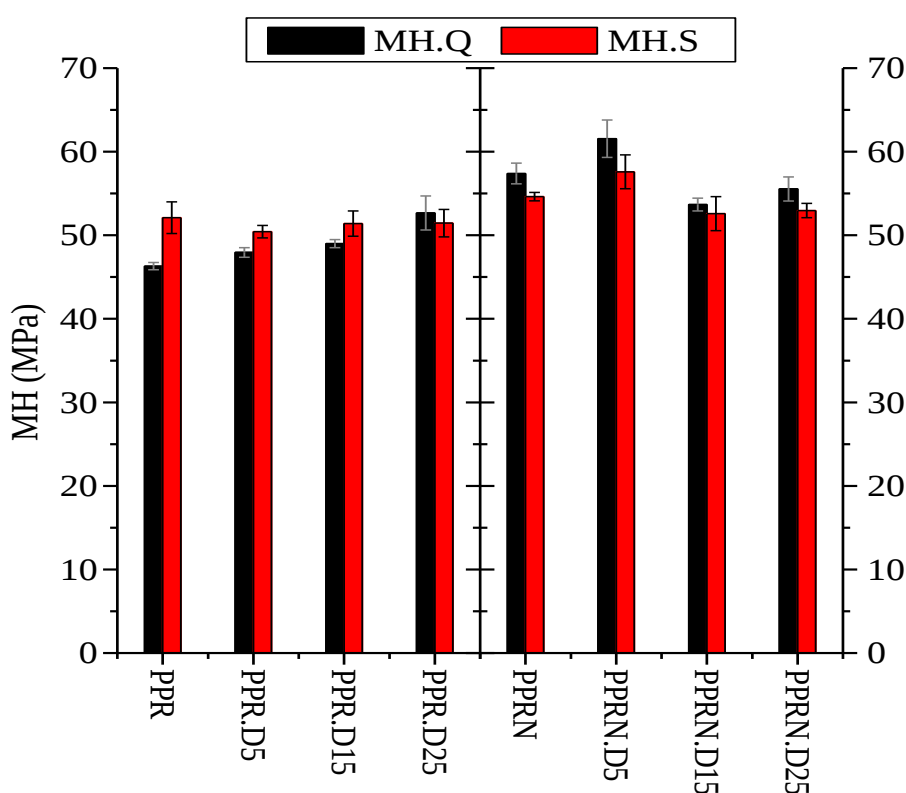


Figure V.I.12 : Valeurs de microdureté pour les différents échantillons dans les conditions de préparation Q et S.

V.I.6. Conclusions :

Plusieurs éco-composites ont été préparés entre un copolymère random de polypropylène et différentes quantités de farine de noyau de datte. La fibre cellulosique a été préalablement traitée par silane afin de réduire son caractère hydrophilie et ainsi d'améliorer l'adhérence interfaciale avec le polymère. De plus, des composites similaires ont également été préparés, y compris un dérivé de sorbitol (Millad 3988), en tant que nucléant efficace. Des films pour une caractérisation plus poussée ont été préparés avec deux traitements thermiques différents : un refroidissement lent, S, et un refroidissement rapide, Q, à partir de la masse fondue.

Compte tenu des résultats obtenus, on peut conclure que :

- Il a été possible d'élaborer des composites à base de polypropylène-éthylène random copolymère et la farine de noyau de datte avec des fractions variables de phases α et γ , des degrés de cristallinité et des températures de cristallisation différents, en ajoutant des petites quantités d'agent de nucléation, en variant le taux de farine de noyau de datte et en agissant sur le traitement thermique ou sur les vitesses de refroidissement.
- Une efficacité de nucléation exceptionnelle a été observée pour Millad et FND.
- La comparaison avec l'échantillon nucléé permet de conclure que l'efficacité de nucléation pour 25 % en masse de FND est, approximativement, de 55 % de celle pour le nucléant Millad. Il faut cependant considérer que la quantité de Millad n'est que de 2 % en masse. C'est en tout cas une découverte assez remarquable, puisque l'on connaît bien l'efficacité exceptionnelle de nucléation de Millad.
- Une augmentation d'environ 15 % a été constatée dans les valeurs de microdureté des échantillons Q rapidement refroidis lors du passage du PPR au PPR-D25. Le comportement des échantillons lentement refroidis et de tous les échantillons nucléés est un peu plus compliqué, En revanche, l'homogénéité des échantillons s'avère plutôt bonne, à en juger par l'écart type des tests MH, qui se maintient toujours en dessous de 4%.

Avec tous ces résultats, le FND traitée par silane s'est avéré être un assez bon candidat pour une utilisation dans les éco-composites polymères, tirant parti de la disponibilité de ce matériau lignocellulosique.

Références Bibliographiques

- [1] C.Nah,C.K. Hong,I.Hwang, N.Kim, D.H.Park, B.S.Hwang. « **Mechanical properties of silanized jute-polypropylene composites**»..Industriel and Engineering Chemistry (2008), 14:71-76.
- [2] M. A. Rahmoune, A.Benhamou, F. Fernane , J. Toufaily. «**Effect of treatment with soda and dimethoxydimethylsilane on water absorption and thermal stability of olive pomace flour and date stone**». Mater. Environ. Sci (2015). 6 (9) :2655-2664.
- [3] M.Kaci, H.Djidjeli, A.Boukourrou, L.Zaidi. « **Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites**». Express Polymer Letters (2007) , 1 :467-473.
- [4] E.Pérez; J.M; R. Benavente.; M.L.Cerrada. « **Tailoring the formation rate of the mesophase in random propyleneco- 1-pentene copolymers**». Macromolecules (2012), 45: 6481–6490.
- [5] G.Natta.; P. Corradini. « **Structure and properties of isotactic polypropylene**». InStereoregular Polym. Stereospecific Polym.(1960), 15:40–51.
- [6]S. Brückner; S.V.Meille.; V. Petraccone; B.Pirozzi. « **Polymorphism in isotactic polypropylene**». Prog. Polym. Sci.(1991), 16: 361–404..
- [7] M.J.Polo-Corpa, R.Benavente, T.Velilla; R.Quijada; E.Perez; M.L Cerrada. « **Development of the mesomorphic phase in isotactic propene/higher alpha-olefin copolymers at intermediate comonomer content and its effect on properties**».Eur. Polym (2010), 46 : 1345–1354.
- [8] B. Poon;M. Rogunova; A.Hiltner; E.Baer; S.P. Chum; A.Galeski;E. Piorkowska. « **Structure and properties of homogeneous copolymers of propylene and 1-hexene**». Macromolecules(2005), 38:1232–1243.
- [9]. A.García-Peñas; J.M.Gómez-Elvira; R. Barranco-García, E Pérez; M.L. Cerrada . «**Trigonal δ form as a tool for tuning mechanical behavior in poly(propylene-co-1-pentene-co-1-heptene) terpolymers**». Polymer (2016), 99:112–121.
- [10] K. Zapal, E.Piorkowska, A.Hiltner, E.Baer. « **High-pressure crystallization of isotactic polypropylene droplets**».Colloid Polym Sci (2012), 290:1599–1607.
- [11] K.Wang; C. Zhou; C.Tang;Q. Zhang; R. Du, Q.Fu; L. Li. «**Rheologically determined negative influence of increasing nucleating agent content on the crystallization of isotactic polypropylene**».Polymer (2009), 50:696–706.
- [12] Z.Horvath;A. Menyhard;P. Doshev; M.Gahleitner; D.Friel; J. Varga; B.Pukanszky. «**Improvement of the impact strength of ethylene-propylene random copolymers by nucleation**». Appl. Polym. Sci. (2016), 133: 43823.
- [13] I.L.Hosier; R.G.Alamo, P.Esteso; J.R. Isasi; L.Mandelkern. « **Formation of the alpha and gamma polymorphs in random metallocene-propylene copolymers. Effect of concentration and type of comonomer**». Macromolecules (2003), 36:5623–5636.
- [14]A. Hamma; M. Kaci; A. Pegoretti. « **Polypropylene/date stone flour composites: Effects of filler contents and EBAGMA compatibilizer on morphology, thermal, and mechanical properties**». Appl. Polym. Sci. (2013), 128:4314–4321.
- [15] R.L.Miller. «**On the existence of near-range order in isotactic polypropylenes**». J. Polymer (1960), 1: 135–143.
- [16] O.Prieto; J.M. Pereña; R. Benavente; E.Pérez; M.L.Cerrada. «**Viscoelastic relaxation mechanisms of conventional polypropylene toughened by a plastomer**». Polym. Sci. Part B Polym. Phys.(2003), 41 : 1878–1888.
- [17] P.A.Engel;M.D. Derwin. «**Indentation Test for Polymer-Film-Coated Computer Board Substrate**». J. In *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*;

Blau, P.T., Lawn, B.R., Eds.; Special Technical Publication 889; American Society for Testing and Materials: Philadelphia, PA, USA (1986), pp. 272–285.

[18].M.L Cerrada,;R. Benavente;E. Pérez. «**Crystalline structure and viscoelastic behavior in composites of a metallocenic ethylene- 1-octene copolymer and glass fiber** ». Macromol. Chem. Phys (2002), 203: 718–726.

Chapitre V. Résultats et discussion

Partie II. Cinétique de cristallisations non isothermes et caractéristiques morphologiques du polypropylène random copolymère en présence la farine noyaux de datte et de dérivé de sorbitol

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de la charge individuelle et composée sur la cinétique de cristallisation dans des conditions non isothermes (à la vitesse de refroidissement 20°C/min) et des caractéristiques morphologiques, ainsi que sur les propriétés viscoélastiques du polypropylène random copolymère (PPR). Les films de caractérisation ont été préparés par moulage par compression de type Poliavido, entre deux plaques chauffantes (200°C), à pression 2T pendant une minute. L'épaisseur de films préparés est d'environ 480 μm .

La cinétique de cristallisation non isotherme du PPR incorporé avec la farine noyaux de datte et/ou un dérivé de sorbitol (Millad3988) a été établie à partir des données expérimentales de la théorie d'Avrami modifiée par Joizionry. La structure cristalline et la morphologie développées dans le PPR en modifiant la composition des additifs composés ont également été examinées.

Les différentes propriétés citées ci-dessus ont été déterminées en utilisant les techniques d'analyse, suivantes :

- *La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ;*
- *La microscope optique ;*
- *L'analyse mécanique dynamique (DMA).*

V.II.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

V.II.1.1. Comportement à la fusion :

Les courbes DSC pour les différents échantillons sont montrées sur la figure V.II.1 a , et le tableau V.II.1 résume les résultats de l'analyse thermique.

Les différents échantillons montrent un seul pic de fusion qui est attribué à la fusion des cristaux alpha [1].]. La température de fusion de différents échantillons se situe autour 137 °C.

D'autre part, un autre petit pic endotherme apparaît en dessous de pic principal et un effet de recuit est présenté pour les différents échantillons. Cette particularité réside dans le fait que la distribution aléatoire du défaut dans la chaîne macromoléculaire du PPR, induit la présence des séquences plus courtes qui peuvent cristalliser en une cristallite assez petite et imparfaite lors du traitement Q.

Le point de fusion de ces fractions dans les échantillons PPR, PPR-D et PPRN, est à environ 46°C. Alors que l'effet de recuit devient très important pour les échantillons PPRN-D, car le petit pic endotherme augmente en amplitude et évolue vers une température plus élevée en particulier dans PPRN-D15 et PPRN-D25, conduisant ainsi à l'apparition de ce pic à 50-80°C.

Par conséquent, le degré de cristallinité, estimé à partir du premier processus de fusion, a augmenté et l'enthalpie a significativement diminué dans les échantillons PPRN-D15 et PPRN-D25, comme observé dans le tableau 3 par rapport à celui des autres échantillons. Il est suggéré que la perfection des cristallites dans les échantillons PPRN-D est parfaite que dans PPR, PPR-D.

De plus, la figure V.II.1b ne montre aucun effet de recuit dans le deuxième cycle de fusion pour tous les échantillons, ce qui était tout à fait attendu. Montrer en outre que les principaux endothermes des échantillons PPR-D, PPRN et PPRN-D ont un profil bimodal car à cette vitesse de cristallisation (20°C/min), le cristal γ s'est fond à un point de fusion bas avec un processus de fusion-recristallisation-fusion de ces cristallites [2]. .

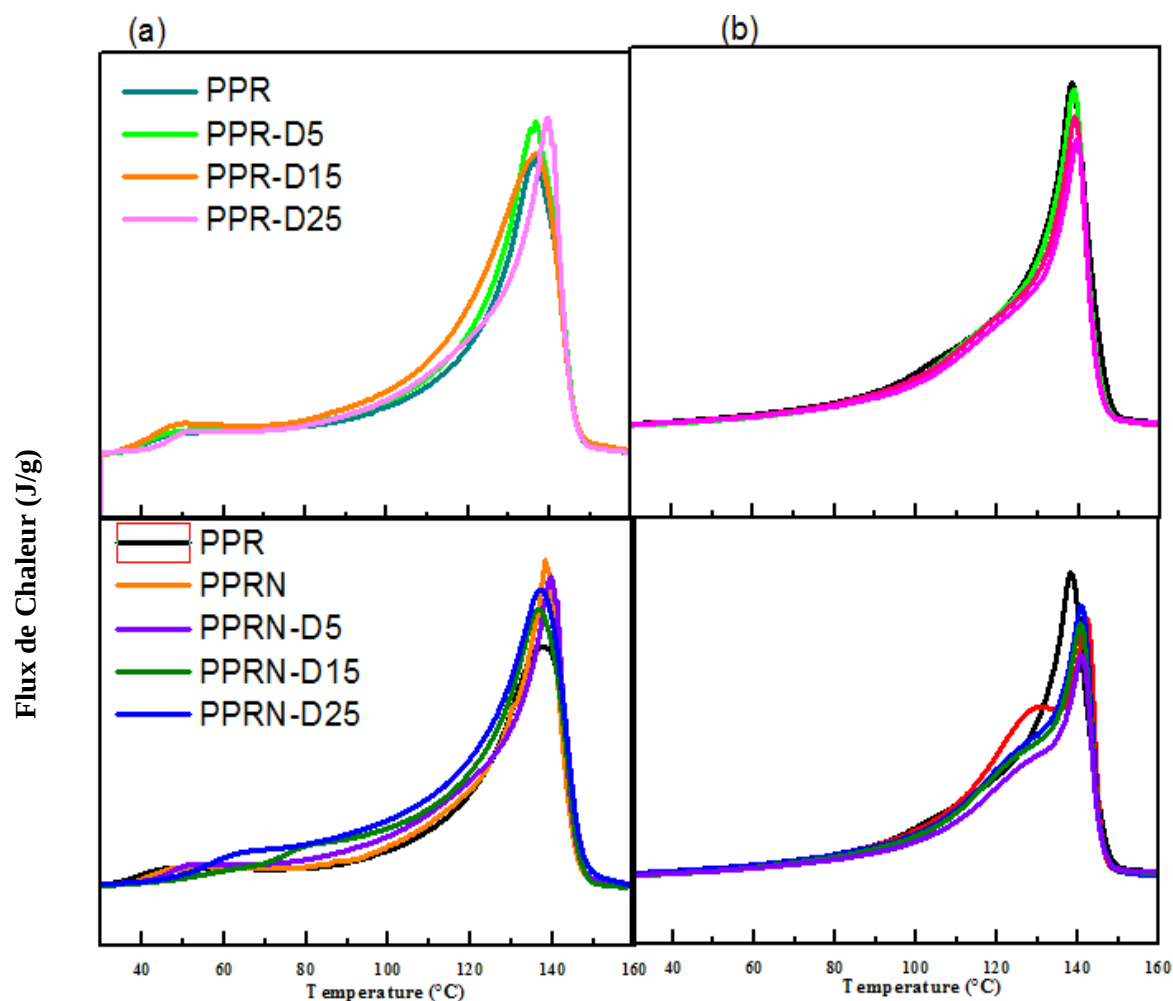


Figure V.II.1 : Courbes endothermiques DSC pour PPR, PPRD, PPRN, et PPRN-D.

(a) première cycle de fusion, (b) deuxième cycle de fusion.

V.II.1.2. Cinétique de cristallisations non isothermes

Le comportement cinétique de cristallisation des séries de polypropylène éthylène copolymères aléatoires synthétisés par catalyseur Ziegler-Natta, correspondant au copolymère PPR-D, PPRN-D, a été étudié par DSC. Les analyses ont été effectuées pendant le refroidissement à la vitesse de 20°C/min.

Les courbes de cristallisation sont présentées en figure. V.II.2. Si l'on compare le comportement par séries, les résultats montrent que, l'introduction de la charge cellulosique dans la matrice, la température de cristallisation du PPR augmente avec l'augmentation de la masse de charge pour les formulations PPR-D5, PPR-D15 et PPR-D25 respectivement par rapport à la PPR vierge. Dans ce cas; la charge de FND agit comme agent de nucléation efficace pour le profil de cristallisation du PPR.

La présence de 0,2% de Millad3988 induit un effet important sur le point de température de cristallisation, par exemple : de 98°C (PPR vierge) à 112°C (PPRN). Comme il est bien

connu que Millad3988 est l'un des dérivés du sorbitol a la forme fibrillaire et a généralement joué un rôle d'agent de nucléation efficace pour améliorer la cristallisation de la polyoléfine.

L'ajout des deux charges (Millad 3988 et farine de noyau de datte) dans la matrice PPR a entraîné une diminution de la température de cristallisation par rapport à l'ajout de Millad3988 seul (voir Tableau V.II.1).

Ces résultats montrent qu'un mélange des deux charges étrangères (Millad 3988 et farine de noyau de datte) est moins efficace pour favoriser une nucléation hétérogène, par rapport à l'ajout de Millad3988 seul, qui est probablement attribué au mécanisme de nucléation. Le résultat ainsi obtenu est compatible avec une étude antérieure sur l'effet de la nucléation hétérogène dans le processus de cristallisation de polyoléfine [3].

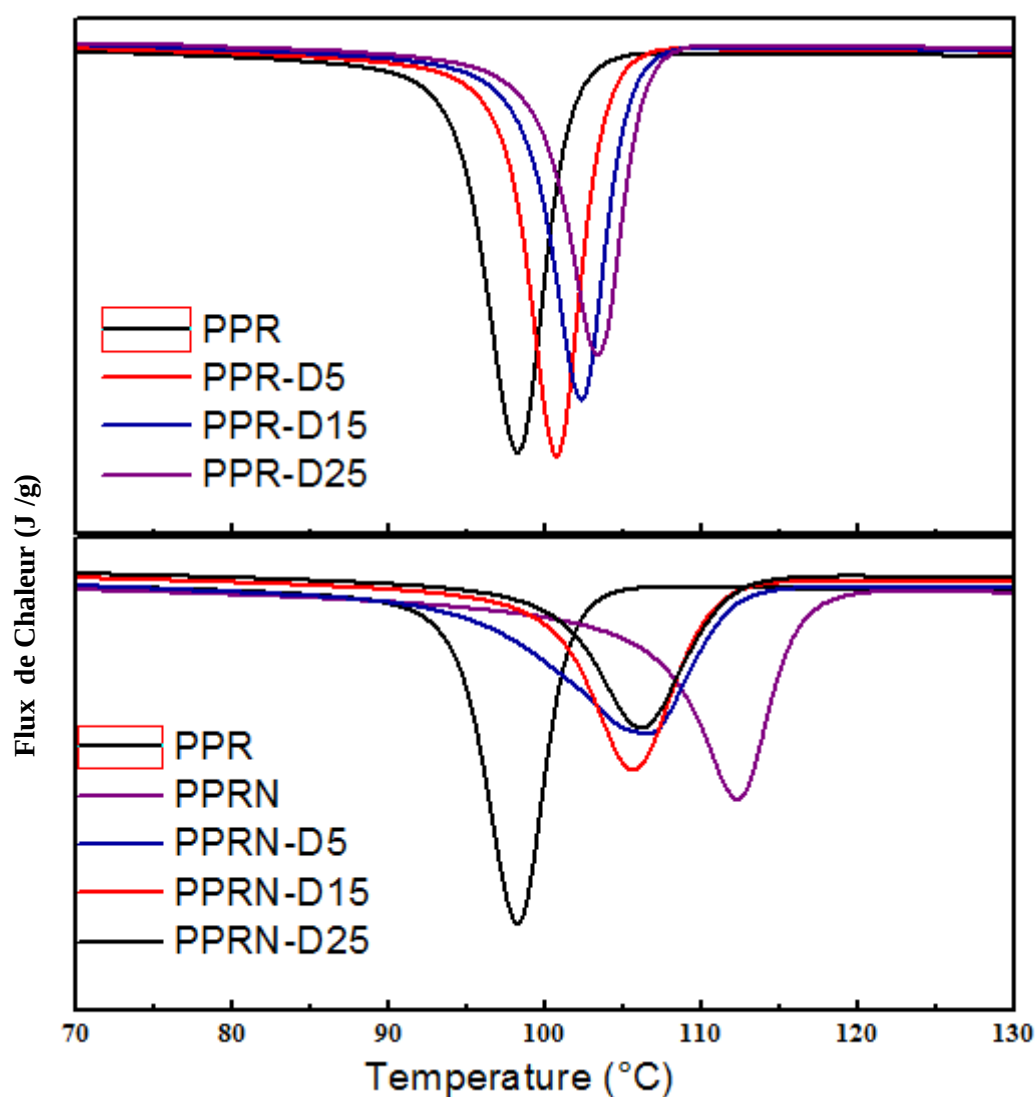


Figure V.II.2 : Courbe exothermique de DSC pour les différents échantillons.

L'analyse Avrami a été utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques de cristallisation à 20°C/min. Elle peut être obtenue à partir de l'intégration de l'aire des pics exothermiques au temps de cristallisation t :

$$X_t = \frac{\int_0^t (dH/dt) dt}{\int_0^\infty (dH/dt) dt} \quad (1)$$

Où : X_t est la cristallinité relative au temps t , dH/dt est le flux de chaleur [4-5].

Le graph de la cristallinité relative X_t en fonction du temps (parties A), et le graph d'Avrami de $\ln[-\ln(1-X_t)]$ en fonction de $\ln t$ (partie B) pour la cristallisation non isotherme de différents échantillons sont illustrés en figure. V.II.3.

Il est clair qu'il existe une bonne linéarité de $\ln[-\ln(1-X_c)]$ en fonction $\ln t$ dans une large cristallinité relative obtenue à 20°C/min pour tous les échantillons. Il peut être illustré que la méthode Avrami est applicable pour décrire le comportement de cristallisation non isotherme de tous les échantillons. La valeur de l'exposant d'Avrami n et la valeur de taux k de tous les échantillons peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'interception de la ligne droite dans le graphe d'Avrami (figure V.II.3, partie B).

En cristallisation non isotherme, nous pouvons décrire le demi-temps de cristallisation ($t_{1/2}$) qui est le temps où la cristallinité relative atteint 50% [6], et est obtenu à partir du tracé de la dépendance temporelle de la cristallinité relative (Figure.V.II.3 Partie A). Il est généralement utilisée pour estimer la vitesse de cristallisation, C'est à dire : le demi-temps le plus court implique que la valeur de la vitesse de cristallisation est plus élevée [7].

D'après les données résumées dans le tableau V.II.1. On observe que $t_{1/2}$ de PPR nucléé soit par Millad3988 seul et/ou par FND est plus court que celle du PPR vierge. Étant donné que les valeurs K_c du PPR nucléé par une charge étrangère sont supérieures à celles du PPR vierge. Cela signifie que l'ajout de charge inorganique et/ou de charge cellulosique organique augmente la vitesse de cristallisation du PPR.

Si nous comparons les valeurs de $t_{1/2}$ et K_c par séries, nous montrons que $t_{1/2}$ de PPR-D est petit que de PPRN et PPRN-D respectivement, de sorte que le K_c est presque plus élevé, suggérant que la FND a un bon effet de nucléation par rapport au Millad3988 seul ou avec FND. De plus, $t_{1/2}$ diminue progressivement avec l'augmentation de la FND, de sorte que la FND peut induire la cristallisation rapide de la PPR. Bien que la vitesse de cristallisation du PPR contenant le composé de Millad3988 avec la quantité différente de FND soit inférieure à celui contenant les charges individuelles. La raison de ce résultat est le double effet de la charge composée, en tant qu'agents de nucléation, sur la cristallisation du PPR.

Concernant l'exposant avrami, les données obtenues indiquent que la valeur de n est de 3,48 pour le PPR vierge, selon la théorie d'Avrami [8], ce résultat rapporte que l'occurrence de la croissance cristalline fait en trois dimensions avec une nucléation thermique homogène. On peut également observer que la diminution de l'exposant avrami avec l'augmentation de la FND dans les échantillons PPR-D et PPRN-D suggère que la structure cristalline apparaissant dans ces échantillons est parfaite.

La valeur de n varie dans l'intervalle proche de 2,68-3,08 pour les échantillons PPR-D, pourrait indiquer que la croissance cristalline dans ces échantillons se produit de manière circulaire en deux dimensions, disque et en sphère tridimensionnelle, avec une nucléation hétérogène. Alors que les échantillons PPRN et PPRN-D, l'exposant avrami est $n = 2$, ce qui dépend d'une nucléation athermique bidimensionnelle, en forme de disque, hétérogène.

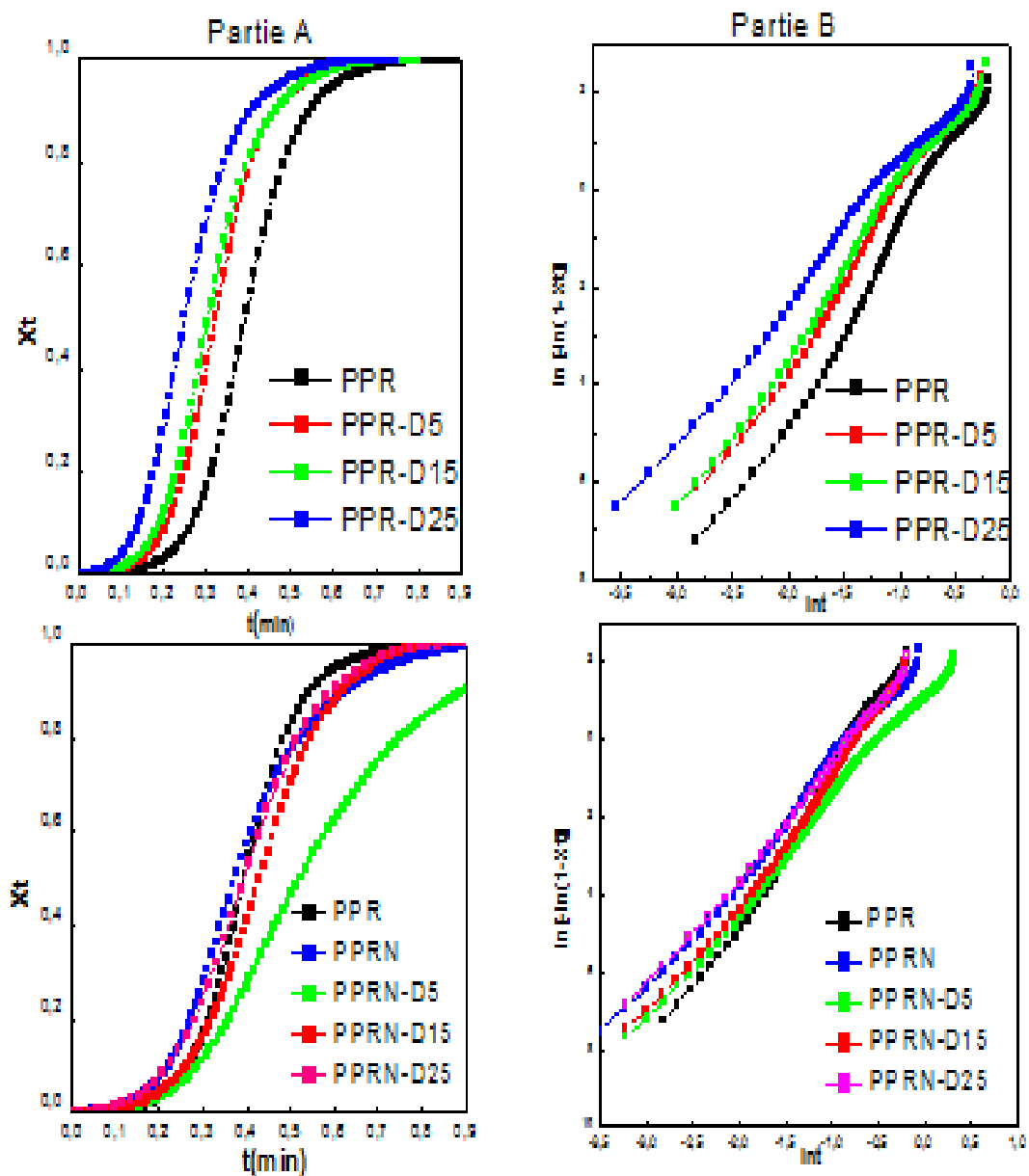


Figure V.II.3 : Courbe de la cristallinité relative X_t en fonction du temps (parties A) et courbe d'Avrami de $\ln[-\ln(1-X_t)]$ en fonction de $\ln t$ (partie B).

Tableau V.II.1 : Paramètres de fusion et de cristallisation non isotherme du PPR vierge et sa composition.

Echantillons	T_f^1 (°C)	T_f^2 (°C°)	T_c	ΔH_c (J/g)	X_c	$t_{1/2}$ (min)	$\ln k'$	n
PPR	137	138	98	60.32	0.50	0.39	5.045×10^{-2}	3.48
PPR-D5	136	138	100	54.46	0.54	0.32	1.102×10^{-1}	3.05
PPR-D15	136	138	102	49.72	0.57	0.30	1.307×10^{-1}	3.08
PPR-D25	136	139	103	43.06	0.65	0.25	1.395×10^{-1}	2.68
PPRN	138	141-130	112	47.25	0.52	0.37	8.005×10^{-2}	2.72
PPRN-D5	139	140-126	106	55.65	0.55	0.52	1.114×10^{-2}	2.46
PPRN-D15	136	140-127	105	44.81	0.59	0.42	4.075×10^{-2}	2.61
PPRN-D25	137	141-126	106	36.13	0.68	0.39	6.382×10^{-2}	2.51

T_f^1 : température de fusion de premier cycle de fusion.

T_f^2 : température de fusion de deuxième cycle de fusion.

ΔH_c : enthalpie de cristallisation

V.II.2. Microscope optique

L'organisation des lamelles en structures plus complexes est bien connue, la morphologie sphérolitique étant l'une des plus fréquentes dans les polymères. D'un point de vue optique, un sphérolite est un ensemble de lamelles biréfringentes disposées radialement autour d'un centre. Selon son orientation par rapport à un faisceau lumineux polarisé, chaque lamelle transmettra de façon plus ou moins intense la lumière polarisée, formant la croix de Malte typique d'une lamelle bien formée avec une symétrie sphérique et une biréfringence élevée. Ces sphérolites se développent soit par l'action d'agents de nucléation, soit spontanément [9-10].

Des micrographies optiques des sphérolites cristallisés à 130°C pendant 30 min sont illustrées en figure V.II.4. Le PPR vierge présente la structure classique du PP (type α). Il est identifié par une biréfringence positive avec des couleurs bleues et jaunes comprenant une croix de Malte, avec une structure radiale à ramification grossière en raison de l'orientation cristalline dans les zones amorphes, et la sphérolite apparaît comme une symétrie sphérique.

La taille et la perfection de la sphérolite diminuent avec l'incorporation de Millad3988 seul ou avec la farine de noyaux de datte FND, et produisent une augmentation du nombre de sphérolites présente ce qui implique qu'une augmentation de la densité cristalline, comme le montre la figure V.II.4. De plus, la structure formée en présence de Millad3988 seul est plus homogène que celle formée dans l'échantillon contenant du Millad3988 et de la FND. Cela peut être lié au mécanisme de nucléation épitaxiale, comme dans PPRN la sphérolite croît de manière épitaxiale sur la surface du substrat Millad3988, et en plus sur la surface de la FND pour l'échantillon PPRN-D.

Par conséquent, dans des conditions isothermes à 130°, il est clair qu'il s'agit d'une densité cristalline plus élevée, de sorte que la sphérolite de type gamma ne peut être distinguée dans les échantillons nucléés qui ont été détectés par DSC et DRX. Un objectif à plus grand grossissement avec compensateur doit être utilisé afin de pouvoir montrer les détails de la structure de la sphérolite qui a évolué en condition isotherme à 123°C de l'échantillon nucléé. La micrographie de l'échantillon nucléé montre que la croissance des lamelles avec une structure ramifiée en sous-cellule et aussi avec une biréfringence positive (figure V.II.5), elle est caractéristique de la présence de la forme orthorhombique. Dans ce cas, les formes γ se développent par épitaxie sur le plan latéral des cristaux alpha, donnant ainsi l'aspect typique d'une sphérolite dendritique. Dans l'échantillon PPRN, la sphérolite gamma est prédominante, tandis que dans l'échantillon PPRN-D les sphérolites gamma diminuent avec l'augmentation de FND, et l'occupation des deux sphérolites alpha et gamma est bien mis en évidence.

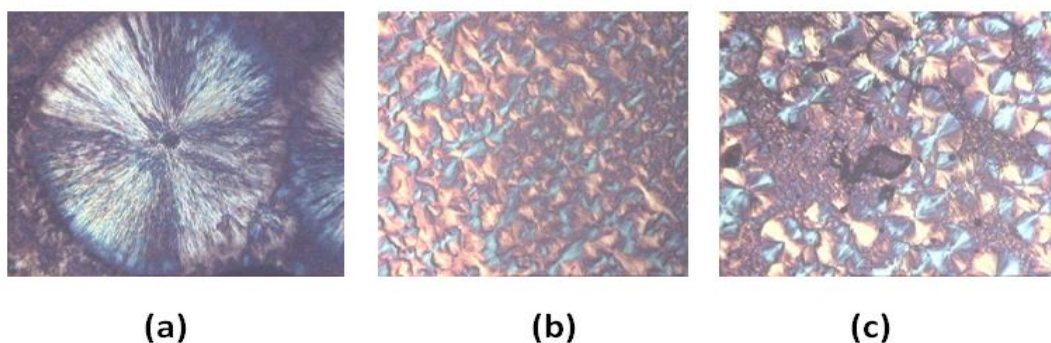


Figure V.II.4 : Image microscopique optique à 130°C, objectif 6,3 X avec compensateur $n\lambda$.
(a) PPR, (b) PPRN, (c) PPRN-D5.

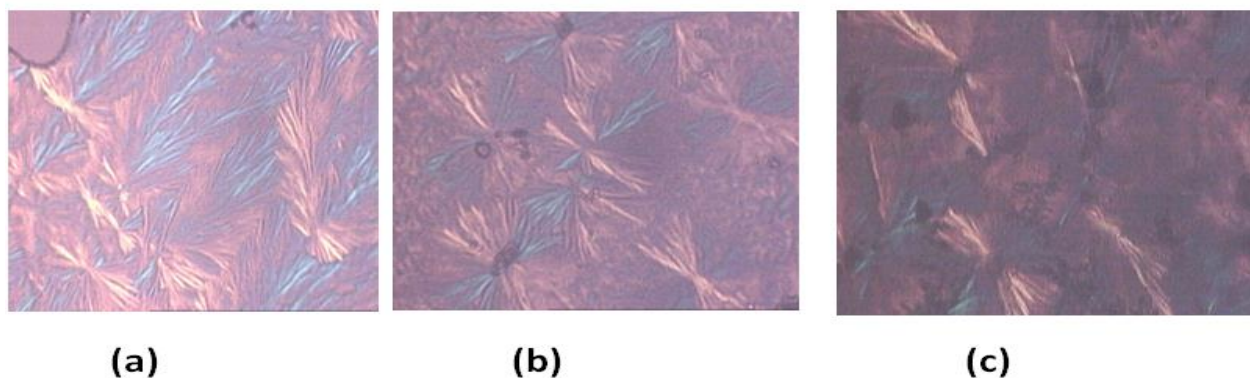


Figure V.II.5 : Images microscopiques optiques à 123°C, objectif 12,5X avec compensateur.
(a) PPRN, (b) PPRN-D5, (c) PPRN-D25.

V.II.3. Analyse mécanique dynamique (DMA) :

Pour étudier le comportement viscoélastique de deux séries de PPR, la figure V.II.6 (a gauche) montre la tangente de perte $\tan\delta$ en fonction de température à 3HZ.

Dans littérature, l'iPP conventionnel présente trois types de relaxation : γ , β et α respectivement avec l'augmentation de la température [11]. La contribution des mouvements au sein de la phase cristalline du PP est associée à l'apparition d'une relaxation α localisée à une phase de température plus élevée [12]. Cette relaxation est non seulement affectée par la cristallinité relative et la structure cristalline mais aussi par l'existence de défauts, ainsi que la taille et la répartition des cristaux.

Dans les échantillons PPR-D, à faible taux de charge (5%) la relaxation α apparaît à des températures légèrement plus élevées, en raison de l'augmentation de leur cristallinité. Au-delà de 15% étant la température de relaxation α diminue considérablement par rapport à PPR pur. Les échantillons PPRN et PPRN-D, il est clair que la localisation de la relaxation α se déplace vers une température plus élevée et son intensité diminue, par rapport aux échantillons PPR et PPR-D. La relaxation α est moins intense et plus étroite qu'il peut contribuer à la petite taille des sphérolite et à l'uniformité de la distribution cristalline. De plus, à la coexistence de deux formes cristallines (α et γ) dans les échantillons PPRN et PPRN-D.

La relaxation β s'est produite lors du début de mouvement des chaînes en phase amorphe et correspond à la température de transition vitreuse. Par conséquent, une cristallinité plus élevée entraîne une diminution significative de son intensité. La localisation de la relaxation β est pratiquement inchangée, elle est située à environ 13°C.

Pour PPR-D5 et PPR-D15, l'intensité de la relaxation β est pratiquement diminuée par rapport à PPR, bien que son intensité augmente à mesure que la teneur en FND augmente, comme observé pour l'échantillon PPR-D25, en raison de sa cristallinité la plus faible. On voit aussi que le pic de relaxation β est moins intense pour les échantillons PPRN et PPRN-D et présentent le même comportement entre eux, caractéristique associée à une cristallinité plus élevée, conduisant à une diminution de la teneur en phase amorphe.

Enfin, la relaxation γ est observée en dessous de la transition vitreuse et elle est affectée par le mouvement local des groupes méthyle existant dans la région amorphe du polypropylène [13]. Cette transition est inchangée dans les différentes compositions étudiées dans ce travail.

Pour avoir l'effet des différents additifs sur les valeurs du module de stockage de PPR, ceci illustré en figure V.II.6 (à droite). Généralement, les différentes compositions

(Millad3988, noyaude datte sans ou avec Millad3988) augmentent la valeur de module de stockage du PPR dans toute la gamme de températures. Bien que, La série des échantillons PPRN présentent une valeur de module de stockage la plus élevée que celle de PPR-D.

D'après les résultats mentionnés sur le tableau V.II.2, on peut noter les observations suivantes :

- A faible teneur de charge (15%) le module de stockage augmente, il passe de 3078 MPa pour PPR vierge à 4880 MPa pour 15% de FND. Au-delà de 15% le module E' diminue pour l'échantillon PPR-D25.
- E' était vraiment significatif dans la série des échantillons compris l'agent de nucléation, en particulier dans l'échantillon PPRN-D25. Fait qu'il s'agit d'un attribut à la coexistence de deux polymorphes (α et γ) et se qui conduisent à une amélioration de la rigidité du polypropylène-éthylène random copolymère.

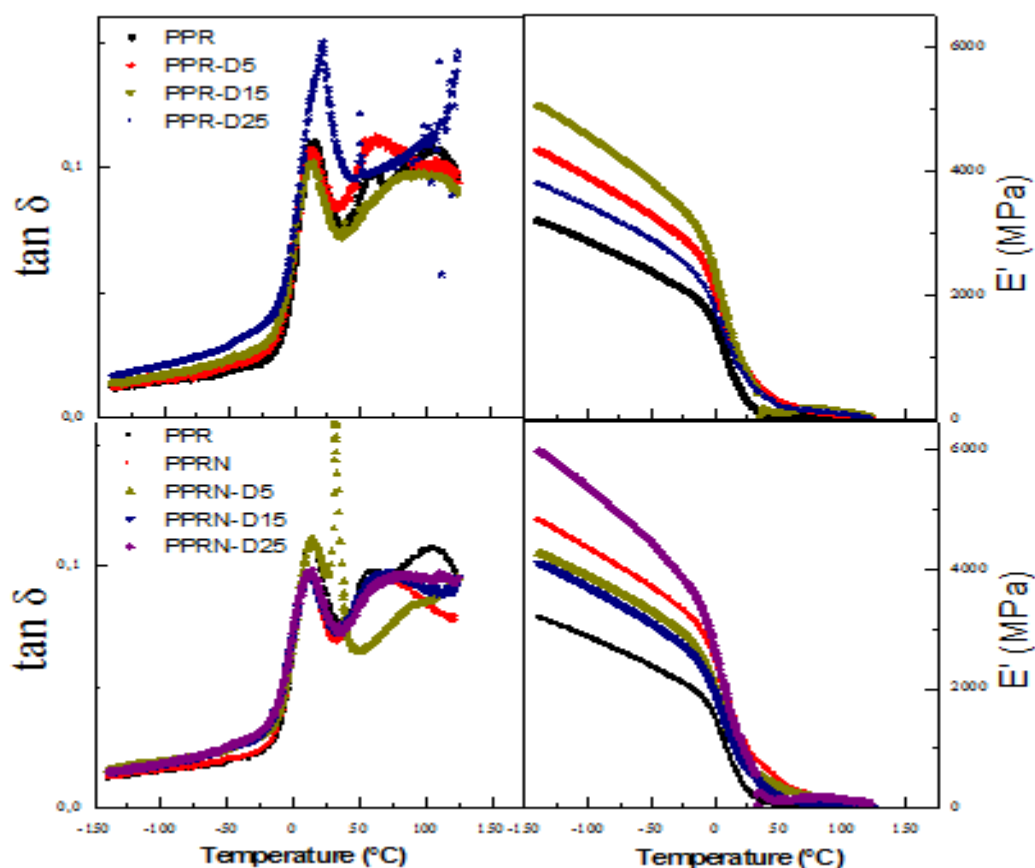


Figure V.II.6 : Variation de la tangente de perte δ (à droite) et du module de stockage E' (à gauche) des différents échantillons en fonction de la température.

Fréquence de mesure : 3 Hz.

Tableau V.II.2 : Résultats DMA, le module de stockage E' des différents échantillons.

Echantillon	E' (MPa) à -125°C
PPR	3078
PPR-D5	4190
PPR-D15	4880
PPR-D25	3692
PPRN	4658
PPRN-D5	4138
PPRN-D15	4038
PPRN-D25	5777

V.II.4.Conclusion :

La cinétique de cristallisation non isotherme, les caractéristiques morphologiques, ainsi que les propriétés viscoélastiques du polypropylène-éthylène random copolymère (PPR) en présence FND à des pourcentages variables (5-25 %) avec et sans 0,2 % de dérivé de sorbitol (Millad3988) ont été étudiés dans ce travail.

Compte tenu des résultats obtenus, on peut conclure que :

- Le comportement thermique DSC pendant le premier cycle de fusion pour les différents échantillons attribués à la fusion des cristaux alpha et présentés un effet de recuit qui devient très importants pour les échantillons PPRN-D, en particulier dans PPRN-D15 et PPRND25. D'autre part, le deuxième cycle attribuant à la recristallisation des cristaux α et γ .
- La méthode Avrami modifiée par Jeziorny permet d'expliquer et de décrire efficacement le processus de cristallisation non isotherme.
- Les résultats $t_{1/2}$ et k_c ont démontré que FND accélère la vitesse de cristallisation du PPR. Bien que l'hétérogénéité l'effet de nucléation de FND soit meilleure, et la capacité de Millad3988 à induire polymorphe γ et à améliorer la température de cristallisation est meilleure que celui de FND.
- Un résultat d'exposant n d'Avrami envisage une croissance cristalline combinatoire de morphologies de disques et de sphère pour PPR-D, avec une nucléation hétérogène. . Alors que la croissance cristalline dans les échantillons PPRN et PPRN-D attribuées à la nucléation athermique bidimensionnelle, en forme de disque.
- La taille et la perfection de la sphérolite de PPR ont été totalement altérées par la présence de charges individuelles et composées à température de cristallisation $T_c = 130^\circ\text{C}$. Et la forme

γ a également été distinguée dans les échantillons contenant Millad3988 et composé de deux charges à $T_c = 123^\circ\text{C}$, comme démontré par l'observation au microscope optique polarisé.

- Les propriétés mécaniques dynamiques reflètent les résultats DSC, et l'ajout de FND et Millad3988 conduisant à une amélioration de la rigidité du polypropylène-éthylène random copolymère.

Références Bibliographiques

- [1] P. Stagnaro, G. Costa, V. Trefiletti, M. Canetti, F. Forlini, G. C. Alfons. « **Thermal behavior, structure and morphology of propene/higher 1-olefin copolymers.** J. Macromol. Chem. Phys. (2006), 207 : 2128–2141.
- [2] T. STERZYNSKI, M. LAMBLA, H. CROZIER, M. THOMAS. « **Structure and properties of nucleated random and block copolymers of propylene.** Advances in Polymer Technology (1994), 13: 25-36
- [3] F. L. BINSBERCEN. **Heterogeneous nucleation in the crystallization of polyolefin: Part 1. Chemical and physical nature of nucleating agents.** J. Polymer (1970), 5: 253-267.
- [4] V. Pistor, D. de Conto, F. G. Ornaghi, A. J. Zattera. **Microstructure and crystallization kinetics of polyurethane thermoplastics containing trisilanol isobutyl poss.** J. Nanomaterials (2012).
- [5] Q. Gou, H. Li, Z. Yu, E. Chen, Y. Zhang, S. Yan. **Crystallization behavior of a propylene-1-butene random copolymer in its α and γ modifications.** J. Colloid Polym Sci (2007), 285: 1149–1155.
- [6] Z. Wei, P. Song. **Crystallization behavior of semi crystalline polymers in the presence of nucleation agent.** J. Crystallization in Multiohase Polymer Systems (2018), 433-469.
- [7] Y. F. Zhang, Z. Xin. **Isothermal crystallization behavior of isotactic polypropylene nucleated with α/β compounding nucleating agent.** J Polym Sci Part B Polym Phys (2007); 45: 590e6.
- [8] D. G. Papageorgiou, G. Z. Papageorgiou, D. N. Bikiaris, K. Chrissafis. **Crystallization and melting of propylene–ethylene random copolymers. Homogeneous nucleation and β -nucleating agents.** J. European Polymer (2013), 49 : 1577–1590.
- [9] G. Castelein. « **Etude par Microscopie à Force Atomique de la morphologie de surface de polymères semi-cristallins déformés: le polypropylène isotactique** ». Thèse de doctorat, Université DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE, France (1996).
- [10] E. L. FREIRE. « **Effets de vitesse et de transcristallinité dans l'analyse de la cristallisation de polyamides 66 d'architectures différentes** ». Thèse de doctorat, Université de recherche Paris Sciences et Lettres, France (2016).
- [11] K. BELKOUICEM, A. BENARAB, R. KRACHE, R. BENAVENTE, E. PEREZ, M. L. CERRADA. « **Effect of thermal treatment on the mechanical and viscoelastic response of polypropylenes incorporating a β nucleating agent** ». Journal of Elastomers & Plastics (2019), 51 : 562–579.
- [12] J. Arranz-Andres, B. Pena, R. Benavente, et al. « **Influence of isotacticity and molecular weight on the properties of metallocenic isotactic polypropylene** ». Journal Eur Polym (2007); 43: 2357.
- [13] I. A. Volegova, E. V. Konyukhova, Yu. K. Godovsky. « **Dynamic mechanical characterization of molecular motion in a wide temperature range of various polymers containing propylene units** ». J. Thermal. Anal. Calorim. 59 (2000) 123-130.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est la préparation, la caractérisation et une évaluation préliminaire des propriétés de composites entre polypropylène-éthylène random copolymère comme matrice polymérique et différentes quantités de farine noyaux de datte comme charge de fibres végétales. De plus, l'effet de l'ajout d'un dérivé du sorbitol, comme agent de nucléation et de clarification, est également étudié.

Nous sommes intéressés en premier lieu à l'étude de l'effet de traitement thermique sur la morphologie, et les propriétés thermique et mécanique des différents composites. Par ailleurs, deux traitements thermiques ont été réalisés : un refroidissement lent, S, et un refroidissement rapide, Q, à partir de la masse fondue. En plus, l'influence de la charge individuelle et composée sur la cinétique de cristallisation dans des conditions non isothermes (à la vitesse de refroidissement 20°C/min) et des caractéristiques morphologiques, ainsi que sur les propriétés viscoélastiques du polypropylène random copolymère (PPR) a été également étudiée.

- Une bonne dispersion des particules même à des charges plus élevées de FND dans la matrice PPR.
- Les échantillons rapidement refroidis cristallisent principalement sous la forme monoclinique α , tandis que le polymorphe orthorhombique est principalement obtenu dans les échantillons lentement refroidis.
- Une capacité de nucléation importante a été trouvée pour FND et, évidemment, pour le dérivé du sorbitol. Ainsi, la température de cristallisation maximale au refroidissement est considérablement augmentée à la fois par le nucléant et par le FND, ce qui entraîne en outre une proportion beaucoup plus élevée de cristaux orthorhombiques par rapport aux cristaux monocliniques.
- Une augmentation significative des valeurs microdureté a été trouvée avec l'augmentation des teneurs de FND dans les échantillons Q rapidement refroidis.
- La méthode Avrami modifiée par Jeziorny permet d'expliquer et de décrire efficacement le processus de cristallisation non isotherme.
- Les résultats $t_{1/2}$ et kc ont démontré que FND accélère la vitesse de cristallisation du PPR. Bien que l'hétérogénéité de l'effet de nucléation de FND soit meilleure, et la capacité de Millad3988 à induire le polymorphe γ et à améliorer la température de cristallisation est meilleure que celle de FND, comme suggéré par DRX et DSC résultats.

- La taille et la perfection de la sphérolite de PPR ont été totalement altérées par la présence de charges individuelles et composées à température de cristallisation $T_c = 130^\circ\text{C}$. Et la forme γ a également été distinguée dans les échantillons contenant Millad3988 et composé de deux charges à $T_c = 123^\circ\text{C}$, comme démontré par l'observation au microscope optique polarisé.
- L'analyse DMA a indiqué que le composé hybride dérivé de FND-Millad3988 induisait un effet synergique sur la rigidité de PPR par rapport à la charge individuelle, en particulier dans CPR-ANF25, conduisant à une amélioration significative de la rigidité de la PPR.

Avec toutes ces découvertes, le FND silanisé s'est avéré être un assez bon candidat pour une utilisation dans les éco-composites polymères, tirant parti de la disponibilité de ce matériau lignocellulosique.

Perspectives

Perspectives

Certains aspects non étudiés tel que le vieillissement, la biodégradabilité, les propriétés diélectrique, et la cinétique de cristallisation dans les conditions isothermes de ces matériaux composites mériteraient d'être définis afin d'ouvrir d'avantage le domaine d'applications de ces nouveaux bio-composites verts.