

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane Mira de Bejaia



Faculté de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Magister

Filière: Génie des Procédés

Option : Génie des Polymères

Thème

**EFFETS DE CYCLES D'EXTRUSION RÉPÉTÉS ET DE
LA THERMOOXYDATION SUR LA STRUCTURE
ET LES PROPRIÉTÉS DE COMPOSITES
POLYPROPYLÈNE /FARINE DE BOIS**

Présenté par

Melle. HAMMA Amel

Soutenu le : 07/07/2009 à 9h00 au niveau de l'auditorium

Devant le jury :

Président : M.Hocine.DJIDJELLI, Professeur à l'Université de Bejaia

Examineur: M.Said.BOUHELLAL, Maître de conférence à l'Université de sétif

Examineur: M.Amar.BOUKERROU, Maître de conférences à l'Université de Bejaia

Rapporteur : Mr M.KACI, Professeur à l'Université de Bejaia

Invitée : Mlle Aida BENHAMIDA, Maître assistante à l'Université de Bejaia

2008-2009

RÉSUMÉ

Cette présente étude vise à examiner les effets de cycles d'extrusion répétés et de la thermooxydation sur la structure et les propriétés de composites polypropylène (PP) /farine de bois (FB), en absence et en présence du terpolymère de l'acrylate de butyle glycidyl méthacrylate d'éthylène (EBAGMA) utilisé comme agent compatibilisant. Les mélanges de base (PP, PP/FB (80/20) et PP/FB/EBAGMA (80/20/10)) ont été préparés par extrusion bi-vis dans les mêmes conditions ($T=190^{\circ}\text{C}$, $\omega=30$ tr/min et $t=10$ min). Une partie des extrudats obtenus a été soumise à une succession de cycles d'extrusion dans un Brabender fonctionnant à $T=190^{\circ}\text{C}$, $\omega=30$ tr/min pendant $t=10$ min. L'autre partie est exposée en thermooxydation dans une étuve à circulation d'air à 130°C pendant trois mois. La dégradation des échantillons a été évaluée à travers le suivi des changements induits sur la structure moléculaire, la morphologie, la rhéologie et les propriétés thermiques et mécaniques.

Pour la première partie, les résultats ont montré que la présence de la farine de bois apporte une stabilité aux matériaux composites lors de l'opération de recyclage. Cet effet est meilleur pour les échantillons composites compatibilisés. En effet, après six cycles d'extrusion répétés, les propriétés à la fois du composite vierge et compatibilisé n'ont pas été affectés significativement par rapport à la matrice PP. De plus l'analyse de la morphologie par MEB indique une meilleure dispersion de la FB dans la matrice PP, et plus d'adhésion entre les différents composants. Ceci pourrait être attribué au rôle de stabilisant thermique de la lignine qui agit en piègeur de radicaux. Par contre, l'étude confirme qu'après le premier cycle d'extrusion, la structure moléculaire et les propriétés du PP ont diminué d'une manière drastique en raison du phénomène de scission de chaîne.

Dans la seconde partie, les résultats ont montré des changements dans la structure moléculaire des composites ainsi que celle de la matrice PP. Ceci en raison de la prédominance des réactions d'oxydation, ce qui a été vérifié par les mesures rhéologiques. Suite à cette évolution de la structure au cours de l'exposition à la thermooxydation, les propriétés mécaniques des composites et de la matrice PP se voient en baisse. Toutefois, celles des composites sont moins affectées. L'analyse thermogravimétrique (ATG), a montré également, que les composites ainsi que la matrice PP sont moins stables après 2160h d'exposition à une $T=130^{\circ}\text{C}$. Cependant le composite PP/FB/EBAGMA, semble être le moins affecté après vieillissement. Ceci peut être dû à la présence de la farine de bois dont l'adhésion est améliorée grâce aux interactions entre les groupements d'oxydation formés et la FB, le PP et l'EBAGMA. Cependant, il semblerait que cette présence n'a pas le même ordre d'effet en milieu fondu qu'en milieu solide.

En conclusion, ces résultats montrent clairement que les composites, vierge et compatibilisé, présentent de grandes potentialités en termes de recyclage multiple. Ceci contribuera sûrement à la fois à des gains économiques et à la préservation de l'environnement.

Mots clés : Composite, recyclage, thermooxydation, polypropylène, re-transformation, bio composite, charge cellulosique, farine de bois, bois polymère.

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO) de l'Université A. Mira de Bejaia. Je tiens à remercier très chaleureusement son directeur le Professeur **T. SADOUN**.*

*Je tiens à remercier mon encadreur, le professeur **M. KACI** pour m'avoir accueillie dans son équipe de recherche et pour la confiance dont il a fait preuve à mon égard le long de mon travail. Je lui exprime aussi mes remerciements pour ses précieux conseils, ses encouragements constants et sa disponibilité pour la réalisation de cette étude.*

*Je remercie également le Pr. **H. DJIDJELLI** d'avoir accepté de présider le jury et le Dr. **S. BOUHELLAL** et le Dr. **A. BOUKERROU** pour avoir accepté de juger ce travail.*

Mes remerciements s'adressent également à :

- ❖ *M^{lle}.**A.BENHAMIDA** et le personnel de l'Institut de Chimie et Technologie des Polymères (ICTP-CNR) de Naples en Italie.*
- ❖ *Pr.**Y. Grohens** et l'équipe du laboratoire d'Ingénierie de Matériaux de l'Université Bretagne Sud en France.*
- ❖ *Mr. **BOUKEBBAL**, responsable du département polymère à l'IAP de Boumerdes.*
- ❖ *Mr. **Y. BOUSSEDIRA** de l'université de JIJEL.*
- ❖ *Mr. **D/A. ALITOURKI PDG** de l'entreprise **CATEL** d'Alger.*
- ❖ *Mr. **S. ALLIANE DG** de l'entreprise **CATEL**.*
- ❖ *Mr. **Y. ALLOUCHE** Responsable du laboratoire à l'entreprise **CATEL**.*
- ❖ *Le personnel de l'entreprise **KPLAST** (ENPC de Sétif)*
- ❖ *Le personnel de l'entreprise **CABEL** d'Alger.*
- ❖ *Le personnel de l'entreprise **TRANSBOIS**.*
- ❖ *A tous le personnel du département polymère à l'IAP.*

Je tiens aussi à remercier toute l'équipe du Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO) ainsi que tous les techniciens pour leur soutien et disponibilité.

Que toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de cette étude trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.



À TOUTE MA FAMILLE

ET

À TOUS MES PROCHES

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des schémas

Liste des tableaux

INTRODUCTION..... 1

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSITES

POLYPROPYLENE/CHARGE CELLULOSIQUE

I.1 GÉNÉRALITÉS.....	4
I.2 COMPOSITE POLYPROPYLENE/CHARGES CELLULOSIQUES.....	7
I.2.1 Le Polypropylène.....	7
I.2.2 La Charge Cellulosique.....	9
I.3 ADHESION DES COMPOSITES POLYPROPYLENE/CHARGE CELLULOSIQUE.....	12
I.4 PROPRIETES DE COMPOSITES POLYPROPYLENE/CHARGE CELLULOSIQUE.....	15
I.4.1 Propriétés Mécaniques.....	15
I.4.2 Propriétés Thermiques et Physiques	18

CHAPITRE II

DÉGRADATION DES COMPOSITES POLYPROPYLENE/CHARGE

CELLULOSIQUE PAR THERMOOXYDATION

II.1 DÉGRADATION DES POLYMÈRES.....	20
II.2 DÉGRADATION PAR THERMOOXYDATION DU POLYPROPYLENE	22

II.2.1 Mécanisme d'oxydation du Polypropylène.....	22
II.2.2 Produits d'oxydation du Polypropylène.....	28
II.3 DEGRADATION DES COMPOSITES POLYPROPYLENE/CHARGE CELLULOSIQUE.....	30

CHAPITRE III

RE-TRANSFORMATION DE COMPOSITES POLYPROPYLÈNE/CHARGE CELLULOSIQUE

III.1 Introduction.....	37
III.2 Dégradation du Polypropylène pendant la re-transformation	38

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV

PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ET TECHNIQUES D'ANALYSE

IV.1. MATÉRIAUX UTILISÉS.....	43
IV.1.1. Polypropylène.....	43
IV.1.2 Farine de bois.....	44
IV.1.3 Ethylène butylacrylate glycidylmethacrylate	44
IV.2. PRÉPARATION DES FILMS	45
IV.2.1 Préparation des mélanges par extrusion.....	45
IV.2.2 Préparation des films par compression.....	46
IV.3 RECYCLAGE DES MÉLANGES	48
IV.4 VIEILLISSEMENT DES FILMS PAR THERMOOXYDATION.....	48
IV.5 TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION.....	49
IV.5.1 Analyses physico chimiques de la farine de bois.....	49
IV.5.1.1 Taux d'humidité (<i>Th</i>).....	49
IV.5.1.2 Taux de matière minérale (<i>TMM</i>).....	49

<i>IV.5.1.3 Taux de matière cellulosique (TMC)</i>	49
<i>IV.5.1.4 Taux de la lignine ($T_{lignine}$)</i>	50
<i>IV.5.1.5 Taux d'hémicellulose ($T_{hémicellulose}$)</i>	50
<i>IV.5.1.6 Densité</i>	51
IV.5.2 Caractérisation des composites et des changements induits par la thermooxydation ou le recyclage	51
<i>IV.5.2.1 Microscopie électronique à balayage</i>	51
<i>IV.5.2.2 Diffractométrie à rayons X (DRX)</i>	51
<i>IV.5.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</i>	53
<i>IV.5.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	54
<i>IV.5.2.5 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)</i>	54
<i>IV.5.2.6 Mesures rhéologiques</i>	56
<i>IV.5.2.7 Mesure de l'Indice de fluidité</i>	56
<i>IV.5.2.8 Essais de traction</i>	57
<i>IV.5.2.9 Taux d'absorption d'eau</i>	59

PARTIE 1

CARACTERISATION DE COMPOSITE

PP/FB EN ABSENCE ET EN PRÉSENCE DE L'EBAGMA

V.1.1 Étude de la Structure Chimique par IRTF	60
V.1.2 Caractérisation par DRX	63
V.1.3 Caractérisation de l'État de Dispersion de la FB dans la Matrice Polypropylène en Présence et en Absence de l'EBAGMA	66
<i>V.1.3.1 Analyse de la Morphologie par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)</i>	66
<i>V.1.3.2 Influence de l'Agent Compatibilisant sur la Propriété d'Absorption d'Eau</i>	69
V.1.4 Étude de la Stabilité des Composites par ATG/DTG	71
<u>Conclusion à cette partie</u>	74

PARTIE 2

**ÉTUDE DE L'EFFET DU NOMBRE DE CYCLES DE TRANSFORMATION
SUR LA STRUCTURE, LA MORPHOLOGIE ET LES PROPRIÉTÉS
MÉCANIQUES, THERMIQUES ET RHÉOLOGIE DES COMPOSITES PP/FB**

IV.2.1 ANALYSE DE LA STRUCTURE PAR IRTF	75
V.2.2 ÉTUDE DE L'EFFET DU NOMBRE DE CYCLE SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES.....	83
V.2.3 ANALYSE DE LA MORPHOLOGIE PAR MEB	88
V.2.4 ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES.....	92
V.2.4.1 Détermination de ΔH_c, ΔH_f, T_f et T_c et X_c, par DSC.....	92
V.2.4.2 Détermination de la cristallinité X_c par la DRX.....	97
V.2.4 ÉTUDE DE LA RHÉOLOGIE.....	100
V.2.5.1 Mesures Viscosimétriques.....	100
V.2.5.2 Mesures de l'Indice de Fluidité	102
<u>Conclusion de la partie 2</u>.....	103

PARTIE 3

**ÉTUDE DE L'EFFET DU VIEILLISSEMENT PAR THERMOOXYDATION
SUR LA STRUCTURE, LA MORPHOLOGIE ET LES PROPRIÉTÉS
MÉCANIQUES, THERMIQUES ET RHÉOLOGIE DES COMPOSITES PP/FB**

V.3.1 ANALYSE DE LA STRUCTURE PAR IRTF.....	104
V.2.2 ÉTUDE DE L'EFFET DE LA THERMOOXYDATION SUR LA RHÉOLOGIE.....	108
V.2.3 ÉTUDE DE L'EFFET DE LA THERMOOXYDATION SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES.....	109

V.2.4 ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES ET DE LA CRISTALLINITÉ PAR DSC.....	111
V.2.5 ÉTUDE DE LA CRISTALLINITÉ ET DE LA STRUCTURE CRISTALLINE PAR DRX.....	117
V.2.6 DÉTERMINATION DE LA PERTE DE MASSE PAR ATG	118
<u>Conclusion de la partie 3</u>.....	122
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	123
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

LISTE DES FIGURES

- Fig.1:** *Production mondiale des plastiques en 2005 (Page 5).*
- Fig.2:** *Marché de composite bois-plastique (Page 7).*
- Fig.3:** *Répartition des polymères dans les composites en Europe en 2005 (Page 8).*
- Fig.4:** *Différentes tacticités du polypropylène : (a)-Atactique, (b)-Isotactique, (c)-Syndiotactique (Page9).*
- Fig.5:** *Structure moléculaire de la cellulose (Page 10).*
- Fig.6:** *Structure moléculaire de l'hémicellulose (Page 10).*
- Fig.7:** *Structure moléculaire de la lignine (Page 11).*
- Fig.8:** *Mélangeur interne «Brabender W 50 EHT3» (Page 48).*
- Fig.9:** *Schéma de principe d'un diffractomètre (Page 52).*
- Fig.10:** *Vue d'ensemble de l'appareil de mesure de l'IF (Page 57).*
- Fig. 11:** *Eprouvette de traction mécanique (Page 58).*
- Fig.12:** *Vue d'ensemble de la machine de traction Zwick/Roell (Page 58).*
- Fig.13:** *Spectres IRTF comparatifs du PP vierge, de la farine de bois et de l'EBAGMA (Page 61).*
- Fig.14:** *Spectres IRTF du PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA (Page 62).*
- Fig. 15:** *Diffractogrammes DRX du PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA (Page 64).*
- Fig.16:** *Micrographie en MEB de la surface fracturée du PP vierge avec une amplification de 450 (Page 67).*
- Fig.17:** *Micrographie en MEB de la surface fracturée du PP/FB avec une amplification de 450 (Page 68).*
- Fig.18:** *Micrographie en MEB de la surface fracturée du PP/FB/EBAGMA avec une amplification de 450 (Page 69).*

- Fig.19:** *Évolution du taux d'absorption d'eau par le PP vierge et le composite PP/FB en présence et en absence de l'EBAGMA (Page 70).*
- Fig.20:** *Thermogrammes ATG du PP, de la FB et du composite PP/FB sans et avec l'EBAGMA (Page 72).*
- Fig.21:** *Thermogrammes DTG du PP, de la FB et du composite PP/FB sans et avec EBAGMA (Page 74) .*
- Fig.22-a:** *Spectres IRTF enregistrés dans la région des carbonyles pour le PP vierge avant et après 3 et 6 cycles de transformation (Page 77).*
- Fig.22-b:** *Spectres IRTF enregistrés dans la région des hydroxyles pour le PP vierge avant et après 3 et 6 cycles de transformation (Page 78).*
- Fig.23:** *Spectres IRTF enregistrés pour le PP/FB avant et après 6 cycles de transformation (Page 80).*
- Fig.24:** *Spectres IRTF enregistrés pour le PP/FB/EBAGMA avant et après 6 cycles de transformation (Page 81).*
- Fig.25:** *Evolution de l'indice des carbonyles des films PP et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA en fonction du nombre de cycle de transformation (Page 82).*
- Fig.26:** *Effet du nombre de cycles de transformation sur le module d'Young des films PP et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA (Page 84).*
- Fig.27:** *Evolution de la contrainte à la rupture des films PP et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA avec le nombre de cycles (Page 86).*
- Fig.28:** *Effet du nombre de cycles de transformation sur la déformation à la rupture des films PP et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA (Page 88).*
- Fig.29:** *Micrographie en MEB de la surface fracturée du PP/FB avec une amplification de 1000 avant et après 6 cycles (Page 90).*
- Fig.30:** *Micrographie en MEB de la surface fracturée du PP/FB/EBAGMA avec une amplification de 350, avant et après 6 cycles (Page 91).*

- Fig.31:** *Thermogrammes endothermiques enregistrés pour le PP avant et après plusieurs cycles d'extrusion (Page 93).*
- Fig.32:** *Thermogrammes endothermiques enregistrés pour le PP/FB avant et après plusieurs cycles d'extrusion (Page 93).*
- Fig.33:** *Thermogrammes endothermiques enregistrés pour le PP/FB/EBAGMA avant et après plusieurs cycles d'extrusion (Page 94).*
- Fig.34-a:** *Thermogrammes exothermiques enregistrés pour le PP avant et après plusieurs cycles d'extrusion (Page 95).*
- Fig.34-b:** *Thermogrammes exothermiques enregistrés pour le PP/FB avant et après plusieurs cycles d'extrusion (Page 95).*
- Fig.34-c:** *Thermogrammes exothermiques enregistrés pour le PP/FB/EBAGMA avant et après plusieurs cycles d'extrusion (Page 96).*
- Fig.35:** *Diffractogrammes du PP vierge avant et après 3 et 6 cycles de transformation (Page 98).*
- Fig.36:** *Diffractogrammes du PP/FB avant et après 3 et 6 cycles de transformation (Page 98).*
- Fig.37:** *Diffractogramme du PP/FB/EBAGMA avant et après 3 et 6 cycles de transformation (Page 99).*
- Fig.38:** *Evolution de la viscosité limite (η_0) du PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA avec le nombre de cycles (Page 101).*
- Fig.39:** *Evolution de l'indice de fluidité du PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA avec le nombre de cycles (Page 103).*
- Fig.40:** *Spectres IRTF enregistrés dans la région des carbonyles pour le PP vierge avant et après son vieillissement (Page 105).*
- Fig.41:** *Spectres IRTF enregistrés dans la région des hydroxyles pour le PP vierge avant et après son vieillissement (Page 106).*
- Fig.42:** *Spectres IRTF enregistrés sur les films PP/FB avant et après vieillissement (Page 107).*

- Fig.43:** *Spectres IRTF enregistrés sur les films PP/FB/EBAGMA avant et après vieillissement (Page 107).*
- Fig.44:** *Évolution de l'indice de fluidité des films PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA avec le temps d'exposition (Page109).*
- Fig.45:** *Évolution de l'allongement à la rupture du PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA en fonction du temps d'exposition (Page 110).*
- Fig.46:** *Évolution de la contrainte et à la rupture du PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA en fonction du temps d'exposition (Page 111).*
- Fig.47:** *Thermogrammes DSC du PP avant et après 2160 heures d'exposition (Page 113).*
- Fig.48:** *Thermogrammes DSC du PP/FB avant et après 2160 heures d'exposition (Page 113).*
- Fig.49:** *Thermogrammes DSC du PP/FB/EBAGMA avant et après 2160 heures d'exposition (Page 114).*
- Fig.50:** *Thermogrammes exothermiques pris par la DSC du PP avant et après 2160 heures d'exposition (Page 115).*
- Fig.51:** *Thermogrammes exothermiques pris par la DSC du PP/FB avant et après 2160 heures d'exposition (Page 115).*
- Fig.52:** *Thermogrammes exothermiques pris par la DSC du PP/FB/EBAGMA avant et après 2160 heures d'exposition (Page 116).*
- Fig.53:** *Thermogrammes ATG du PP et de composites sans et avec l'EBAGMA après 2160 heures d'exposition (Page 118).*
- Fig.54:** *Thermogrammes DTG du PP avant et après 2160 heures d'exposition (Page120).*
- Fig.55:** *Thermogrammes DTG du PP/FB avant et après 2160 heures d'exposition (Page 121).*
- Fig.56:** *Thermogrammes DTG du PP/FB/EBAGMA avant et après 2160 heures d'exposition (Page 121).*

LISTE DES SCHÉMAS

- Schéma 1:** Mécanisme générale d'autooxydation (Bolland et Gee) (Page 23).
- Schéma 2:** Formation de radicaux peroxydes tertiaires et secondaires (Page 24).
- Schéma 3:** Réactions d'abstraction inter et intramoléculaire d'hydrogène par radical peroxyde tertiaire (Page 25).
- Schéma 4:** Réaction de dismutation de deux radicaux libre (Page 26).
- Schéma 5:** Réactions de terminaison des radicaux peroxydes (Page 27).
- Schéma 6:** Mécanisme de décomposition des hydroperoxydes tertiaires (I) et secondaire (II) (Page 28).
- Schéma 7:** Réaction de terminaison binoculaire de radicaux peroxydes (page 29).
- Schéma 8:** Structure chimique de l'EBAGMA (Page 44).
- Schéma 9:** Différentes étapes suivies pour la préparation des films (Page 47).
- Schéma 10:** Interaction entre les groupements époxyde de l'EBAGMA (Page 63).
- Schéma 11:** Représentation schématique de l'interaction entre l'EBAGMA et la FB dans le système composite (Page 71).
- Schéma 12:** Réaction de décomposition des Hydroperoxydes secondaire et tertiaires (Page 79).
- Schéma 13:** Réaction d'oxydation des aldéhydes (Page 79).

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 1** : Propriétés physico-mécaniques et thermiques du Moplen S30S (page 43).
- Tableau 2**: Propriétés physico-mécaniques et thermiques de l'Elvaloy PTW (page 45).
- Tableau 3** : Différentes formulations préparés (page 46).
- Tableau 4** : Taux de cristallinité du PP, PP/FB et PP/FB/EBAGMA (page 65).
- Tableau 5** : Températures de décomposition du PP, PP/FB et PP/FB/EBAGMA (page 73).
- Tableau 6**: Valeurs des demi vie pour le nombre de cycle d'extrusion (page 82).
- Tableau 7**: Evolutions des propriétés physiques du PP et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA avec le nombre de cycles (page 97).
- Tableau 8**: *Evolution du taux de cristallinité du PP et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA au cours du recyclage (Page 99).*
- Tableau 9**: *Propriétés thermiques du PP et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA, avant et après 2160 heures d'exposition en thermooxydation (Page 117).*
- Tableau 10**: *Evaluation de la cristallinité du PP et des composites après 2160 heures d'exposition en thermooxydation par DRX (Page 117).*
- Tableau 11**: *Températures de décomposition du PP, PP/FB et PP/FB/EBAGMA avant et après 2160 heures d'exposition (Page 120).*

INTRODUCTION

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis leur apparition, les matériaux plastiques ont connu un essor très rapide, touchant à divers secteurs d'activités industrielles. Mais le développement des technologies modernes a exigé l'utilisation de matériaux associant à la fois de bonnes propriétés mécaniques à une faible densité. Ceci a donné naissance à la première génération de matériaux composites utilisant les charges classiques [1]. Cependant, ces dernières années et devant l'augmentation de la sensibilisation à préserver l'environnement, une seconde génération de composites est développée. Cette dernière est souvent appelée, composite bois-plastique ou bio-composite.

La viabilité de cette nouvelle technologie devient de plus en plus attrayante avec le faible coût et la disponibilité des charges ou des fibres utilisées, quelquefois obtenues par valorisation des déchets de matériaux cellulosiques. Mais également, en raison de leur recyclabilité ainsi que leur biodégradabilité [2, 3].

Néanmoins, l'utilisation de ces charges dans les matériaux composites, présente un inconvénient majeur qui se rapporte à la mauvaise adhésion de celles-ci à la matrice polymérique, en particulier thermoplastique telle que le polypropylène. Ceci, en raison de leurs caractères antagonistes. Cependant, cette adhésion peut être améliorée par un traitement de la charge, ou par l'ajout d'un agent compatibilisant (EBAGMA, PP-g-MA, GMA...etc.), ce qui se traduit, éventuellement, par de bonnes propriétés physique et mécanique [4-6].

Actuellement, avec l'augmentation importante de l'utilisation des plastiques et composites bois polymères, l'une des préoccupations majeure est la limitation de l'usage de ces ressources limitées et la nécessité de gérer les tonnes de déchets produits. À cet effet, le recyclage thermomécanique constitue de loin, la technique la plus adaptée. Plus simple à mettre en oeuvre par extrusion ou injection et moins coûteuse, elle permet de réintroduire à nouveau le matériau dans un second cycle de vie [3, 7]. Cependant, pour un polymère tel que le polypropylène, une succession de cycles de transformation peut engendrer des modifications de ses propriétés, d'où la

nécessité de bien maîtriser son comportement lors de sa transformation et de connaître combien de fois ce matériau peut être re-transformé, seul ou en présence de matériaux cellulosiques très sensibles également à haute température.

Malgré la littérature abondante et qui traite sur l'effet de la re-transformation du polypropylène sur les propriétés physico mécaniques et thermiques, des ambiguïtés demeurent présentes quant à son comportement en présence de matériaux cellulosiques. C'est dans ce contexte que rentre notre présent travail qui a pour objectif, d'un côté, l'étude de l'effet du nombre de cycles de transformation sur la morphologie, les propriétés mécaniques, thermiques et rhéologiques du composite PP/FB, en absence et en présence d'un agent compatibilisant EBAGMA. D'un autre côté, une étude comparative de sa dégradation en thermooxydation sera également faite.

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à un état de l'art dans le domaine des composites, avec présentation générale de l'évolution des matières plastiques ainsi qu'une synthèse bibliographique sur les matériaux composites en particulier à matrice polypropylène: composition, propriétés et application.

Le deuxième chapitre porte sur la dégradation des polymères et les différents facteurs influençant cet état. Nous allons nous intéresser particulièrement au mécanisme de dégradation adopté dans le cas du polypropylène et aux conséquences de cette dégradation sur le plan structural. Nous terminerons ce chapitre par un résumé de quelques travaux de recherche effectués sur le vieillissement du PP et ces composites.

Le troisième chapitre est consacré à l'intérêt apporté à la re-transformation des matières plastiques. Nous allons aborder aussi à travers les principaux travaux effectués ces dernières années, quelques aspects de la dégradation au cours de la re-transformation de la matrice polypropylène ou de composite à charges cellulosiques.

Le quatrième chapitre comporte la présentation des matériaux utilisés, le mode de préparation des échantillons, ainsi que la description des techniques expérimentales utilisées.

Le cinquième chapitre présente les résultats et leur discussion et est structuré en trois parties principales. La première porte sur l'élaboration et la caractérisation des composites PP/FB avec/ou sans EBAGMA. La deuxième partie est consacrée à l'étude des effets de nombres de cycles répétés sur la structure, la morphologie, les propriétés mécaniques et thermiques des composites obtenus. La dernière partie est consacrée à l'étude de l'effet de la thermooxydation sur ces mêmes composites.

Enfin, dans la conclusion, nous ferons le bilan des acquis de ce travail et nous en tracerons quelques perspectives.

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSITES

POLYPROPYLÈNE/CHARGE CELLULOSIQUE

Ce premier chapitre est consacré à une présentation générale de l'évolution des matières plastiques ainsi qu'à une synthèse bibliographique sur les matériaux composites en particulier à matrice polypropylène: composition, propriétés et application.

I.1 GÉNÉRALITÉS

Les matériaux plastiques ont connu une grande émergence ces dernières décennies. Ils ont envahi notre quotidien aussi bien dans les applications ordinaires dites de grande diffusion que dans celles à usage technique dites aussi à hautes performances. Les thermoplastiques sont les plus largement utilisés en particulier les polyoléfines comme le polyéthylène et le polypropylène. Ils présentent plus de 50 % de la production mondiale du plastique comme le montre la figure 1[8]. Le polypropylène vient en seconde position après le polyéthylène, avec plus de 30 millions de tonnes produites chaque année et une croissance annuelle de 7 % [9]. Les bonnes propriétés d'usage de ces thermoplastiques (légèreté, bonnes propriétés électriques, chimiques, barrières...) alliées à un faible coût et une facilité de transformation en font qu'ils sont des matériaux de choix pour diverses industries: construction, automobile, biomédical, emballage mais également dans quelques applications de pointe (électronique) [10-12]. Toutefois, ceci n'exclut pas leur limitation d'usage pour des applications nécessitant de grandes performances en particulier mécaniques. Afin de remédier à ces insuffisances, une nouvelle classe de matériaux appelée composite voit le jour, et apporte à la fois un compromis unissant performance et coût.

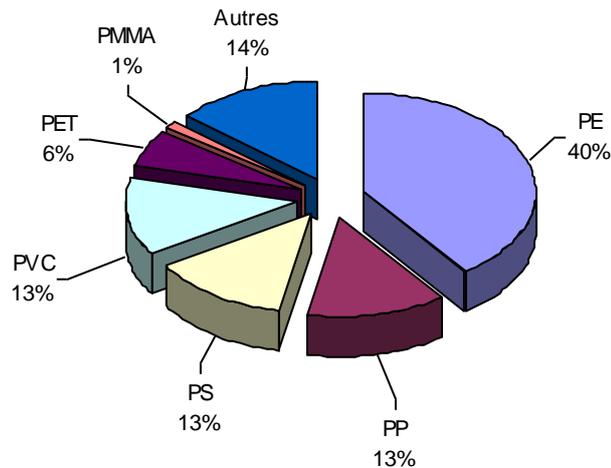


Fig.1: Production mondiale des plastiques en 2005 [8].

Bien que ces composites soient fréquemment présentés comme des matériaux innovants, leur apparition remonte à très loin. Une variété de renforts et de charges (fibres de verre, de carbone, d'aramide, talcs, silice,...etc.) sont rajoutés aux plastiques (thermoplastiques ou thermodurcissables) afin d'allier les qualités de l'un à l'autre et obtenir un matériau composite aux propriétés améliorées (thermiques, mécaniques, barrière,etc.) [13, 14]. Mais ce n'est que vers les années 70 que des charges naturelles d'origine végétale sont incorporées dans les composites et une nouvelle appellation: bio-composites ou composites bois-polymère est donnée pour cette classe. On rapporte que 87% de ces composites utilisent de la fibre de bois ou de la farine et les 13% restant des fibres naturelles telles que: le kenaf, le sisal, le jute...etc. Ce nouveau concept développé, donne un aspect moderne aux composites autre que le coté technique relatif à l'environnement. Il encourage l'utilisation de la matière végétale en remplacement aux charges et aux renforts inorganiques classiques présentant quelques inconvénients. Citons à titre d'exemple, sur l'échelle technique, l'abrasion du matériel au cours de la transformation du composite ce qui limite davantage la possibilité de recyclage. Économiquement parlant, ces charges présentent un coût relativement excessif.

L'utilisation des matériaux cellulosiques (sisal, lin, jute, bois...etc.) comme charges /ou renforts pour des matrices thermoplastiques notamment le polypropylène, offre de nombreux avantages par rapport aux renforts conventionnels. Ils manifestent une faible densité, une moindre abrasion sur le matériel de transformation et souvent de bonnes propriétés spécifiques [15, 16]. Mais également, ils sont issus de ressources abondantes ce qui diminue leur coût, et renouvelables, naturellement biodégradable ce qui les présente comme des matériaux plus écologiques [16-19].

L'industrie du bois-polymère est en émergence à l'échelle internationale. Toutefois, c'est en Amérique du nord qu'elle est la plus développée. En 2002, ce marché a atteint 680 mille tonnes ce qui représentait 775 millions de dollars [20]. Cette valeur a passé au bout d'une année à 771 mille tonnes avec une croissance annuelle de près de 14% [21]. Une estimation du marché de ce composite bois-polymère rapporte qu'en 2009 une valeur de 900 mille tonnes sera enregistrée. Ces dix dernières années, en Europe également ce marché commence à évoluer avec une croissance annuelle estimée à 19 % [20]. En 2009, ce marché a atteint en Europe 220 mille tonnes avec 50 % provenant d'Allemagne. A l'échelle mondiale, on a estimé ce marché cette année à près de 1,5 million de tonnes [22].

Les bois-polymères se répartissent essentiellement sur quatre secteurs comme le montre la figure 2. La construction prend le dessus avec plus de 2/3 du marché (éléments de bardage, planches, portes et fenêtres, plinthes, rampes, clôtures, patios...etc). Le reste se partage entre les produits industriels et de consommation (mobilier de jardin, meubles, armoires, planchers, stores, palettes, produits de transbordement, revêtement des sols...etc.) et l'industrie automobile (panneaux de portes, composants de coffres arrières, des vide-poches, des couvercles de pneus de rechange,...etc). Mais on trouve également quelques applications dans les équipements et infrastructures municipales ainsi que marines (bancs, tables de pique-nique, bordures de jardin, ponts et pièces de bateaux...etc.).

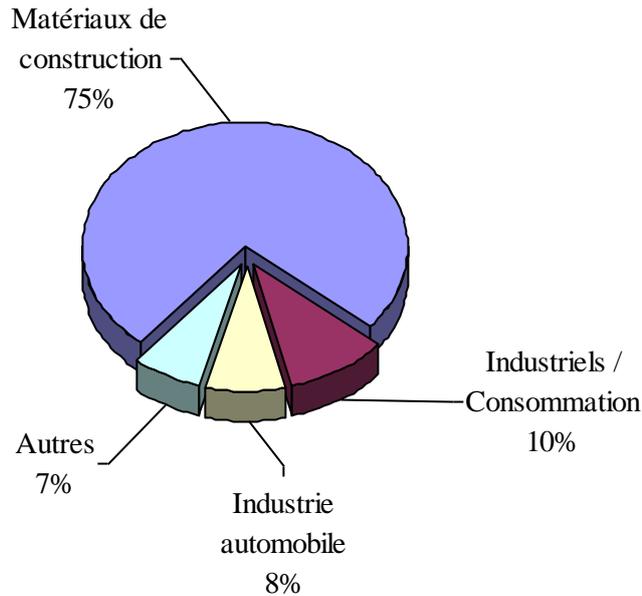


Fig.2: *Marché de composite bois-plastique [22].*

I.2 COMPOSITE POLYPROPYLENE/CHARGES CELLULOSIQUES

I.2.1 Le polypropylène

Le polypropylène est considéré comme l'une des polyoléfinés linéaires apolaires les plus polyvalentes. Il occupe une place importante dans la fabrication des composites à côté du PE et du PVC [21]. En Europe, son utilisation dans les composites a dépassé les 70 %, en 2005 (Fig.3).

Le PP est le premier polymère commercialisé dans le monde en 1957 par la compagnie MONTECATINI (Italie) [23]. Il est obtenu par polymérisation en solution du monomère propylène [10]. Les modes de synthèse les plus répandus actuellement sont le procédé de catalyse hétérogène de Ziegler Natta (chlorure de titane/ dérivé de chlorure d'aluminium) et par métallocène, qui permettent d'orienter la polymérisation et d'avoir des polypropylènes de tacticité désirée (Figure 4) [24]. La forme isotactique du PP dont le taux d'isotacticité se situe entre 92 et 99% est la plus utilisée industriellement en raison de sa grande rigidité et sa température de fusion élevée. Dans cette forme, trois familles se distinguent [10]:

- Les homopolymères qui se caractérisent par leur grande rigidité et une faible tenue au choc à froid.
- Les copolymères statistiques obtenus par copolymérisation du propylène et de l'éthylène. Ils sont plus souples et leur tenue au choc est moyenne.
- Les copolymères séquencés présentent une grande tenue au choc au détriment de la rigidité.

Le polypropylène est utilisé dans divers secteurs (emballage, automobiles, textiles, bâtiments, ...etc.) en raison de ses bonnes propriétés (légèreté, transparence, haute résistance mécanique, isolant électrique, inertie à l'agression chimique et utilisation à des températures élevées) [12, 24, 25]. Les polypropylènes comme la majorité des thermoplastiques, se mettent facilement en œuvre par les techniques classiques de transformation : extrusion, extrusion soufflage, moulage par injection et parfois par calandrage [26, 27].

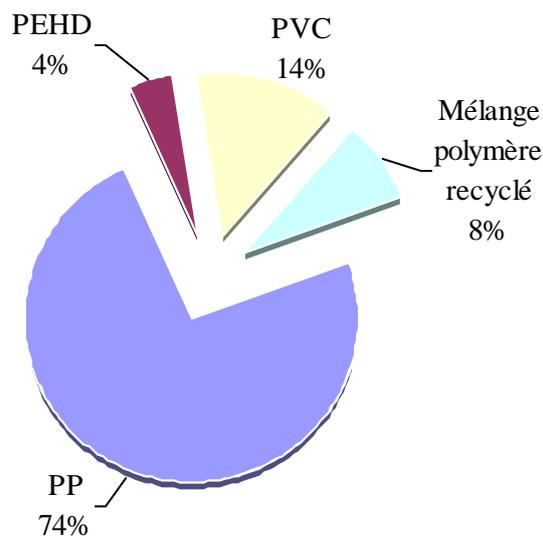


Fig.3: Répartition des polymères dans les composites en Europe en 2005.

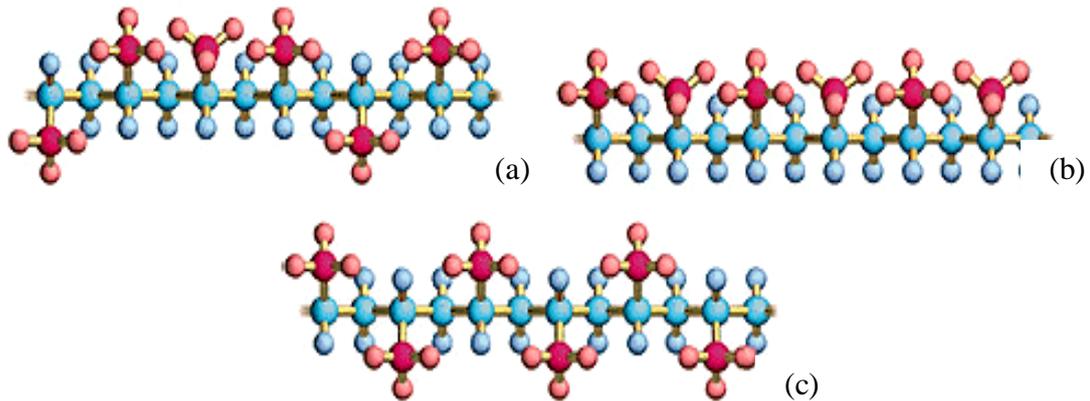


Fig.4: Différentes tacticités du polypropylène: (a)- Atactique, (b)- Isotactique, (c)- Syndiotactique

I.2.2 La Charge Cellulosique

Malgré la diversité de l'origine des matériaux cellulosiques et de leurs essences, leur composition chimique varie très peu ; avec des valeurs moyennes de 50 % en carbone, 43 % en oxygène, 6 % en hydrogène et moins de 2 % en azote et en cendres (silice, phosphates, potassium, calcium). Ces éléments permettent la formation des trois principaux bio polymères constitutifs de la paroi cellulaire soit: la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [27, 28]. La teneur de ces constituants change selon l'espèce, les conditions climatiques ou bien l'âge de l'arbre [28]. On trouve également dans les parois du matériau en faibles proportions des extractibles, des protéines et des composés inorganiques [27].

La cellulose est le constituant majoritaire des parois cellulaires. Elle représente près de 50 % en masse des substances de bois. C'est une macromolécule à haut poids moléculaire, constituée de chaînes de 1-4 monomères de glucose β liés comme le montre la figure 5. L'arrangement moléculaire très ordonné et la géométrie de la cellulose sont en relation directe avec la résistance mécanique de la fibre [28].

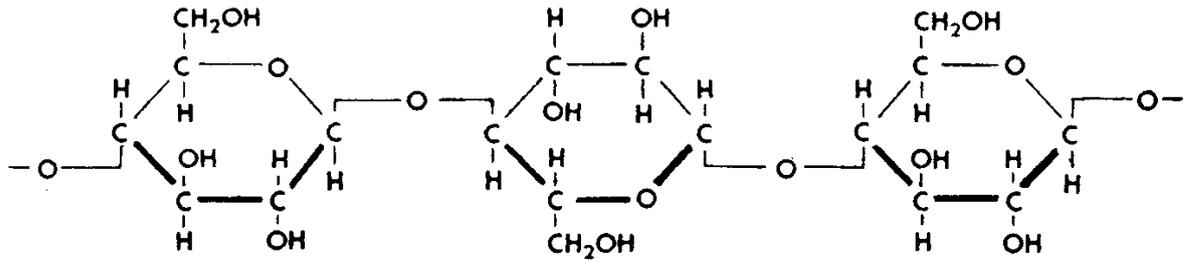


Fig.5: Structure moléculaire de la cellulose.

Les hémicelluloses (figure 6) par contre, sont des polymères amorphes ramifiés, associant différents sucres autre que le glucose (pentose, xylose, hexose...etc). Elles sont solubles dans l'eau et sont extraites des parois végétales par des solutions alcalines. La constitution des hémicelluloses varie d'une espèce à une autre selon leur nature. Leur composition est d'environ 20 % de la masse du bois [27, 28].

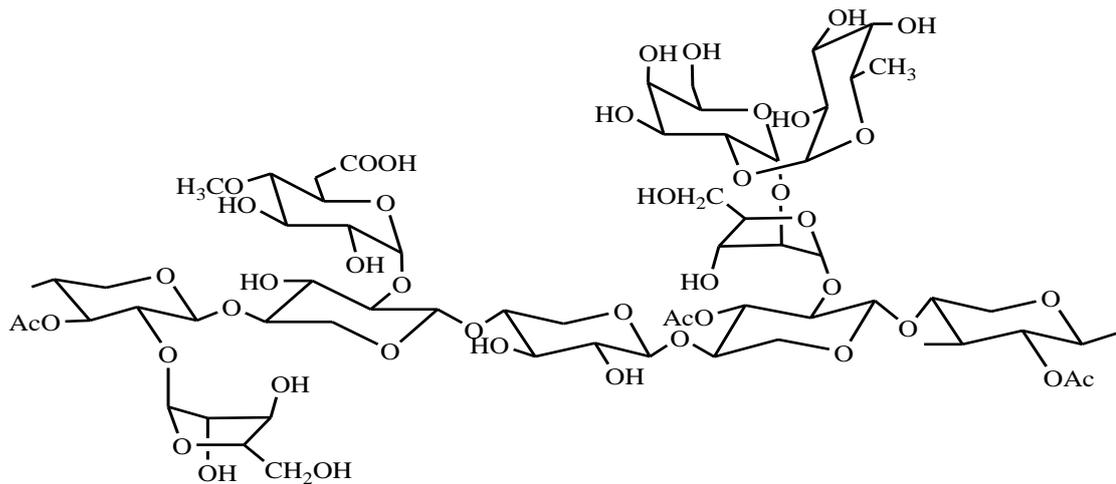


Fig.6: Structure moléculaire de l'hémicellulose.

Enfin, *la lignine* est une macromolécule aromatique tridimensionnelle de structure amorphe (figure 7). Elle est composée par deux types de phényles propanes combinés entre eux par une variété de liens permettant de relier les cellules entre elles. Les lignines sont les deuxièmes principaux constituants des cellules avec une proportion massique de 30 % dans le bois. Elles permettent d'assurer la jonction des autres éléments constituant le matériau cellulosique [27, 28].

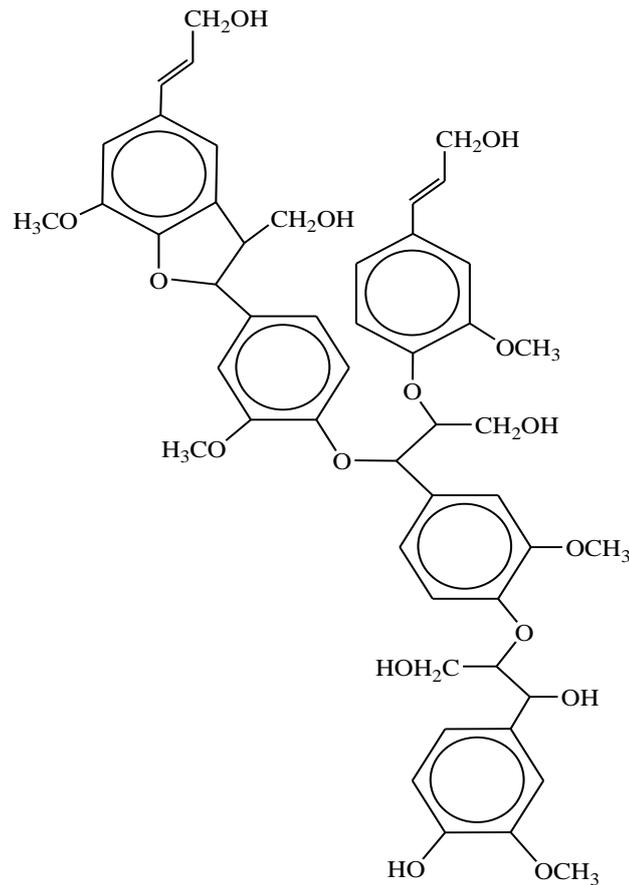


Fig.7: Structure moléculaire de la lignine.

Ces trois constituants principaux de la paroi cellulaire contiennent beaucoup de groupements hydroxyles responsables de l'absorption d'eau et fonctionnent comme des sites réactifs avec les agents chimiques de modification (des anhydriques, des silanes, isocyanates, acide stéarique, glycidyle méthacrylate...etc.) [5, 6, 28-31]. Cependant, ces constituants absorbent l'humidité à différents degrés car leur teneur en groupements hydroxyles varie. Les hémicelluloses sont plus hygroscopiques que la cellulose laquelle est plus hygroscopique que la lignine. Les propriétés du bois sont généralement dépendantes de la teneur en humidité et de sa masse volumique. Ils peuvent varier d'une espèce à l'autre suivant la nature et l'âge de l'arbre [28].

Le bois comme toutes autres dérivées cellulosiques (farine ou fibres de lin, chanvre, sisal, grignon d'olive...etc.) présente plusieurs avantages quant à son utilisation dans les matériaux composites, par rapports aux charges et fibres habituelles

(synthétiques organiques et inorganiques). Son importance se concrétise tant sur le plan économique grâce à leur faible coût [5, 6, 32], que sur le plan technique (bonnes propriétés mécaniques spécifiques et physiques, faible abrasion,...etc.) [16, 30, 33-35]. Mais également du point de vue écologique, ces matériaux sont connus pour leur biodégradabilité, non toxicité ainsi que leur abondance [16, 35, 36].

Toutefois, bien que les dérivées cellulosiques, possèdent ces nombreuses qualités, elles présentent certains inconvénients majeurs lorsqu'il s'agit de leurs associations avec des polymères notamment thermoplastiques. Citons par exemple [5, 6, 30]:

- Leur forte hygroscopie ;
- Leur dégradation thermique au dessus de 200°C ;
- Leur faible adhésion au thermoplastique vue leur caractère antagoniste.

I.3 ADHÉSION DES COMPOSITES POLYPROPYLENE/CHARGE CELLULOSIQUE

La nature chimique de la matrice polypropylène (hydrophobe) et de la charge cellulosique (hydrophile) a fait qu'ils présentent un caractère antagoniste. Ce comportement de l'un vis-à-vis de l'autre interdit tout lien entre ces deux éléments ce qui augmente davantage leur incompatibilité.

La faible adhésion et dispersion de la charge dans la matrice sont la cause de baisse dans les propriétés mécaniques du produit mais également de sa stabilité thermique. En effet, les interactions fibre-fibre aussi bien que les interactions fibre-matrice jouent un rôle important dans le transfert de contraintes de la matrice vers la fibre. Compte tenu de cela, il est apparu nécessaire de mettre au point des solutions palliatives pour améliorer la qualité de cette interphase [37-39].

L'augmentation de l'adhésion interfaciale des composites contenant des charges naturelles, est assurée par une modification des surfaces des matrices ou des charges,

avec des traitements physiques ou chimiques ou par l'ajout d'additifs [5, 38, 40, 41]. Récemment, des méthodes de modification chimique de la surface des charges/ou fibres, ont été développées par réaction de différents agents. Citons pour exemple le traitement par l'anhydride maléique (MA) [36, 40, 41], l'acide stéarique (SA), l'anhydride acétique (AA), le glycidyle méthacrylate (GMA) [5] ou des silanes [29, 42]...etc.

Plusieurs autres travaux ont fait l'objet de modification de l'adhésion interfaciale par l'ajout d'agent compatibilisant. On cite à titre d'exemple: le polypropylène ou le polyéthylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-MA, PE-g-MA) [18, 29, 42], le PP greffé par le vinyltriéthoxysilane (PPVTES) [29], le polypropylène greffé par le glycidyl méthacrylate (PP-g-GMA) [5], ou bien le terpolymère d'éthylène butyle acrylate glycidyle méthacrylate (EBAGMA) [4, 43, 44]...etc.

Ces travaux ont montré l'efficacité d'une modification de l'interphase charge/matrice, soit par traitement de la surface de la charge ou de la matrice, ou bien par incorporation d'un agent compatibilisant, pour améliorer les interactions entre ces deux constituants. En conséquence, les groupements hydroxyles existants sur la surface de la charge diminuent ainsi que l'énergie de surface ce qui améliore la compatibilité. Par ailleurs, il s'est avéré que divers paramètres conditionnent l'efficacité de ce traitement. Notamment, le temps de réaction pour les traitements de la surface de la charge, la concentration utilisée [18], et la nature du traitement en lui-même ainsi que l'agent utilisé [29, 42].

En 2002, *M.N.Inchazo et al* [42] ont montré que l'utilisation d'un agent compatibilisant le PP-g-MA est plus efficace en terme d'amélioration des propriétés qu'un traitement sodique de la surface de la farine de bois, avec le NaOH. Cependant, ces deux traitements améliorent la dispersion et la morphologie des composites à des degrés différents.

En 2007, *Z.Dominkovics et al* [6] ont constaté également, qu'un traitement chimique de la surface de la farine de bois, par le chlorure de benzyle dans l'hydroxyde de sodium (NaOH) est efficace au bout de 2 heures. Cette période est suffisante pour remplacer la majorité des groupements hydroxyles par les groupements benzyles. Comme conséquence à cette modification, une réduction de la tension superficielle est assurée ce qui conduit à une diminution de l'absorption d'eau. Cette amélioration a constitué le seul privilège de cette modification. En contre partie, toutes les mesures des propriétés mécaniques des composites montrent une légère baisse, ce qui n'est pas tolérable en pratique. Mais d'un autre côté, cette modification a permis d'améliorer la processabilité et l'état de surface du produit.

S.Nachtigall et al [29] ont comparé de leur côté l'influence de la nature de l'agent compatibilisant sur la qualité de l'adhésion de composites PP/Farine de bois et l'effet de ceci sur les propriétés mécaniques et thermiques. Deux agents de couplage ont été testés, le vinyltriéthoxysilane appartenant à la famille des alcoxysilanes, et l'anhydride maléique, les deux modifiant le PP. Ils ont constaté une grande amélioration de l'interphase par les deux agents. Ce comportement s'explique par l'augmentation de la compatibilité entre les différents constituants, du fait de l'établissement d'interactions entre les groupements OH de la FB et l'agent compatibilisant ainsi que la partie apolaire qui interagit avec la matrice. Par ailleurs, ils ont constaté que l'utilisation du PPVTES améliore beaucoup mieux les propriétés mécaniques que le PP-g-MA. Dans cette même étude, ils ont mis en évidence l'importance de l'optimisation de la quantité utilisée des agents compatibilisants laquelle assure une adhésion optimale et par conséquence, de meilleures propriétés.

L'étude réalisé par *M.KACI et al* [43], a montré l'efficacité du terpolymère de l'éthylène butyle acrylate glycidyle méthacrylate à améliorer l'adhésion de composites PP/Farine de bois, en comparaison avec le PP-g-MA. Ils ont constaté une meilleure dispersion de la charge dans la matrice PP, qu'ils ont attribué aux fortes interactions entre la charge et la matrice. Ceci a en conséquence, amélioré les propriétés

mécaniques à la rupture (contrainte et allongement). Mais également une nette amélioration de l'absorption de l'humidité et la stabilité thermique des composites.

I.4 PROPRIÉTÉS DE COMPOSITES POLYPROPYLENE/CHARGE CELLULOSIQUE

L'incorporation de matériaux cellulosiques dans la matrice polypropylène affecte un grand nombre de propriétés. Cependant, il s'est avéré que la qualité de l'adhésion seule, ne prédomine pas les propriétés des composites mais d'autres facteurs rentrent également en jeu. Ces derniers sont aussi bien affectés par la fraction, la nature ou la taille de la charge incorporée. De nombreuses études ont été réalisées afin de voir l'influence de l'un ou de l'autre sur les propriétés mécaniques, physiques ou thermiques de composites PP/FB. La majorité de ces études ont constaté une augmentation de la rigidité des composites accompagnée d'une hausse du module d'Young à cause de l'utilisation d'une charge rigide. En contre partie, la déformation à la rupture a diminué en raison de l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre la charge et la matrice. Quant à la stabilité thermique, elle est déterminée par l'adhésion du composite et par la nature de la charge incorporée.

I.4.1 Propriétés Mécaniques

De nombreuses études ont montré l'intérêt de l'incorporation de charges ou de fibres cellulosiques sur l'amélioration des propriétés mécaniques des composites. La majorité des auteurs se rejoignent sur la dépendance de celles-ci à la fois, de la nature de la charge, de sa taille et de sa fraction mais également de l'état de dispersion dans la matrice utilisée.

En 2006, *H.S.Yang et al* [45] ont démontré l'influence du procédé de transformation sur la dispersion, en conséquence sur les propriétés mécaniques de composites PP/Farine de cosse de riz et celles du PP/Farine de bois. Ils ont trouvé que les propriétés mécaniques en traction des composites préparés par une extrudeuse à double vis sont meilleures que celles de composites préparés par une mono vis. Ceci est expliqué par l'amélioration de la dispersion des charges dans la matrice. La

résistance en traction et le module des composites ont montré une amélioration même en absence de l'agent modifiant. Avec l'incorporation de cet agent, ce progrès est beaucoup plus important pour les composites obtenus avec une double vis.

Ces conclusions, ont confirmé l'étude réalisée ultérieurement par *A.K.Bledzki* [46] et qui ont trouvé aussi des propriétés mécaniques intéressantes de composites PP/Fibre de bois préparés par une extrudeuse à double vis, par rapport à celles de composites obtenus par des mélangeurs internes à différents taux de cisaillement.

En 2006, *B.A.Acha et al* [47] ont fait varier le taux de fibre de jute incorporé dans une matrice de PP et mettent en évidence l'augmentation du module d'Young avec le taux de fibres. Ceci a été également prouvé par *T.T.L.Doan et al* [40]. Ce comportement est relié à l'utilisation d'une charge rigide à haut module. En contre partie, une réduction de la déformation à la rupture est enregistrée à cause de la limitation imposée sur l'allongement de la matrice par l'utilisation de cette charge rigide. Au même temps, ils ont constaté que malgré une faible adhésion de la matrice aux fibres, une augmentation de la résistance en traction est obtenue. Ce qui est expliqué par l'effet de la longueur des fibres. Avec l'ajout d'agent de couplage, les auteurs ont constaté une diminution de la déformation des composites qu'ils ont expliqué par la rigidification de l'interphase entre fibre et matrice ce qui empêche la mobilité des chaînes macromoléculaires donc limite la déformabilité de la matrice. Les tests de choc ont également montré une faible énergie de propagation pour les composites compatibilisés ce qui est une indication d'une bonne adhésion entre la matrice PP et les fibres.

Dans leur étude en 2007, *M.Zampaloni et al* [48], ont comparé entre les propriétés mécaniques en traction et en flexion de composites PP chargés par différentes fibres (lin, kenaf, chanvre, sisal et coco). Ils ont constaté que l'utilisation de composites à 40 % de kenaf donne une résistance similaire en traction et en flexion que ceux chargés de lin ou de chanvre. Par contre ces propriétés ont doublé en comparaison aux composites avec le coco ou le sisal. En plus, ils ont démontré que les composites basés sur les fibres de kenaf présentent de meilleurs modules spécifiques

(en flexion et en traction) par rapport aux autres fibres testés mais également un bon rapport Module/coût.

S.J.Kim et al [49] ont réalisé une étude comparative sur les propriétés mécaniques de composites PP/Fibre de bois et PP/Fibre de coton. Ils ont remarqué que la résistance en traction de composites PP/FB est conditionnée par la qualité de l'interphase. Cette résistance est meilleure pour de fortes interactions qui permettent un meilleur transfert des efforts à la matrice à travers l'interphase. À l'inverse, les composites PP/Fibre de coton exhibent un comportement différent indépendant de la qualité de l'interphase. Selon ces auteurs, ceci démontre que la résistance en traction des composites ne dépend pas seulement de l'adhésion interfaciale, mais peut dépendre aussi, de la taille des charges, de leur nature hydrophile et notamment de la nature chimique. D'un autre côté, ils ont pu montrer que la résistance en flexion de ces composites dépend, en plus, du grade de la matrice utilisée. Il s'est avéré que pour avoir de bonnes propriétés en flexion, il est préférable d'opter pour des polypropylènes à bas poids moléculaire (IF important) dans le cas de composites à base de farine de bois.

En 2008, *J.W.Kim et al* [34] ont étudié le comportement mécanique de diverses farines de bois obtenu d'arbres d'espèces différentes (cerisier, cèdre rouge, oranger, pin, érable, chêne...). Les différents composites obtenus par injection, ont montré une légère différence, mais statistiquement significative, de la résistance en traction et du module d'Young, obtenu pour les divers composites. Les auteurs ont suggéré que différentes espèces peuvent être utilisées pour la fabrication de composites. Mais le choix de l'espèce peut affecter les propriétés mécaniques. Ils rejoignent dans leur conclusion l'étude précédente dans le fait que les différences existantes entre chaque espèce influent sur la morphologie et la chimie de surface du composite.

I.4.1 Propriétés Thermiques et Physiques

En plus de l'amélioration des propriétés mécaniques des composites avec l'incorporation de charges cellulosiques, il est souhaitable d'avoir également un compromis de bonnes propriétés physique et thermique, entre autres, une bonne stabilité thermique et dimensionnelle. Ceci est possible par une bonne dispersion des charges cellulosiques dans la matrice donc par une meilleure adhésion.

Selon *M.Pracella et al* [5], l'incorporation de fibres de chanvre dans la matrice PP déplace la température de la cristallisation vers les hautes températures, ce qui est directement lié à l'effet nucléophile des fibres utilisées. Ceci par suite, va augmenter la vitesse de cristallisation dans la matrice polyoléfine. D'un autre côté, ils ont constaté que l'ajout de fibres cellulosiques n'a pas d'effet sur la structure cristalline de la matrice PP. En ce qui concerne la stabilité thermique des composites étudiés, ils ont remarqué une amélioration par rapport à la matrice vierge pour les différentes modifications effectuées. Cependant, une meilleure stabilité est obtenue par l'ajout de l'agent compatibilisant PP-g-GMA. Cette amélioration est expliquée par une meilleure adhésion interfaciale entre les fibres et la matrice.

L'étude réalisée par *R.Bouza et al* [31] confirme que l'addition de la charge cellulosique aussi bien que sa bonne dispersion, agissent comme agent de nucléation qui augmente la température ainsi que la vitesse de cristallisation de la matrice PP. Par conséquent, réduisent le temps de refroidissement nécessaire pour atteindre une bonne stabilité dimensionnelle. Ceci est très important du point de vue technique, car il permet d'augmenter la productivité en diminuant le temps de cycle de solidification du composite. D'un autre côté, ils ont constaté que l'augmentation de la charge n'améliore pas forcément la cristallinité des composites. Ceci est relié à l'augmentation de la vitesse de cristallisation qui provoque l'apparition de structures cristallines imparfaites de tailles réduites.

Contrairement à *M.Pracella et al* [5], *R.Bouza et al* [31] ont démontré l'apparition de la phase cristalline β avec l'ajout de 20 % de farine de bois. Ceci a été confirmé par l'apparition d'un second pic à faible température sur le diagramme endothermique obtenu par DSC et par l'apparition du pic correspondant au plan 300 sur l'analyse par DRX.

Pareillement, l'analyse par DSC a montré que la stabilité des composites est inférieure à celle de la matrice vierge. Ceci est dû à la faible stabilité thermique de l'hémicellulose contenue dans la farine. Mais cet effet est relativement amélioré pour les composites compatibilisés en raison de l'amélioration de l'adhésion entre la charge et la matrice. Toutefois, la température de dégradation maximale est beaucoup plus importante pour les composites que pour la matrice vierge. Ce qui indique qu'une grande partie des composants du matériau composite se dégrade à des températures plus élevées.

La majorité de ces travaux, ont montré que l'existence de fortes interactions entre les charges et la matrice traduit une bonne adhésion interfaciale. Ceci améliore à la fois la résistance mécanique du composite et sa stabilité thermique en plus de l'amélioration de la résistance à l'absorption d'eau. Ceci est très intéressant dans des applications en contact direct avec un milieu humide.

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE II

DÉGRADATION DES COMPOSITES POLYPROPYLENE/CHARGE CELLULOSIQUE PAR THERMOOXYDATION

Dans ce chapitre, notre intérêt se portera sur la dégradation des polymères et les différents facteurs influençants cet état. Nous allons nous intéresser particulièrement au mécanisme de dégradation adopté dans le cas du polypropylène et aux conséquences de cette dégradation sur le plan structural. Nous terminerons ce chapitre par un résumé de quelques travaux de recherche effectués sur le vieillissement du PP et ses composites.

II.1 DÉGRADATION DES POLYMÈRES

Le vieillissement des polymères se manifeste sous l'effet de divers facteurs en liaison directe avec leur environnement d'usage (humidité, rayonnement, radiation, T, O₂, sollicitations...etc.). En effet, une exposition à long ou à court terme à l'un ou à l'ensemble de ces facteurs, déclenche un processus d'oxydation au sein du matériau. Aussitôt, des changements physiques et/ou chimiques sont observés et une détérioration de ses propriétés fonctionnelles est enregistrée [50]. La vitesse de dégradation de ce matériau dépend aussi bien des facteurs environnementaux (Intensité des radiations, Température, [O₂], taux de cisaillement,...etc.) qu'à ceux liés à sa structure chimique.

La stabilité des polymères est directement proportionnelle à l'énergie de leurs liaisons chimiques en particulier de la liaison C-H. Et pour une polyoléfine telle que le polypropylène, l'existence d'un hydrogène tertiaire (dont l'énergie de liaison est de 91Kcal/mol) le rend plus vulnérable à l'oxydation [50, 51]. L'arrachement de cet hydrogène tertiaire ou de l'hydrogène secondaire amorce ce processus.

Effectivement, le polypropylène est un semi cristallin dont la phase cristalline est dispersée dans la phase amorphe. Il est évident pour cette classe de polymère, que la diffusion de l'oxygène se fait plus rapidement dans la phase amorphe, tandis que la phase cristalline est imperméable au gaz. En conséquence, la phase amorphe reste la plus affectée par le processus d'oxydation et sa vitesse est d'autant plus importante que le taux de cristallinité est faible [52, 53]. Les principaux changements physiques et chimiques ayant lieu lors du processus de vieillissement, peuvent être résumé comme suit:

- ❖ Diminution de la masse moléculaire: Différentes études [54-57] ont montré que le vieillissement des polymères est régi par le processus d'oxydation, mais également par des réactions de β -scission des chaînes macromoléculaires. Ceci engendre fréquemment une diminution de la masse moléculaire de ces polymères et une variation de sa distribution.
- ❖ Augmentation de la cristallinité [58, 59]: En effet, pour les segments de chaînes moléculaires sectionnées, la mobilité devient plus importante. Ceci favorise leur réorganisation et par conséquent une chimiocristallisation.
- ❖ Modification de la structure chimique: La littérature [55, 57, 60] rapporte que les spectres IRTF obtenus sur des films PP exposés à un vieillissement ou à plusieurs cycles de transformation, montrent l'apparition de trois bandes d'absorption à 850-1200 cm^{-1} , 1600-1800 cm^{-1} , 3100-3700 cm^{-1} , assignées, respectivement, aux groupements vinyliques (C=C), carbonyles (C=O) et hydroxyles (O-H).
- ❖ Modification des propriétés mécaniques [61]: Le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement est un facteur très indicatif du degré de dégradation d'un polymère. En effet, ceci est un moyen d'évaluation de leur durée de vie par l'estimation en générale de la perte de 50 % de leur allongement à la rupture. Selon [62], lors de l'exposition du polypropylène à la thermooxydation, une diminution drastique de l'allongement à la rupture est enregistrée. Il est aussi montré une chute brutale de la contrainte à la rupture. Cette dégradation des propriétés mécaniques est

expliquée par la rupture des chaînes macromoléculaires dans la phase amorphe mais aussi des molécules liens reliant les deux phases cristalline et amorphe.

❖ **Changement de l'aspect de surface [63]:** La détérioration de l'état de surface d'un polymère et les variations de sa couleur sont des signes d'une dégradation du matériau. Selon [62], après une longue exposition à des conditions de vieillissement naturel ou accéléré, des fissurations et craquelures peuvent apparaître à la surface du matériau. La décoloration, l'opacité et la perte de la brillance de la surface du matériau est également observée. Généralement, ces changements sont reliés à l'oxydation avancée du polymère et l'apparition des groupements carbonyles en particulier à la surface du polymère où la dégradation est plus importante. Effectivement, ceci est dû au fait que la surface est la plus exposée aux divers facteurs (rayonnement, T, O₂, radiation...).

II.2 DÉGRADATION PAR THERMOOXYDATION DU POLYPROPYLENE

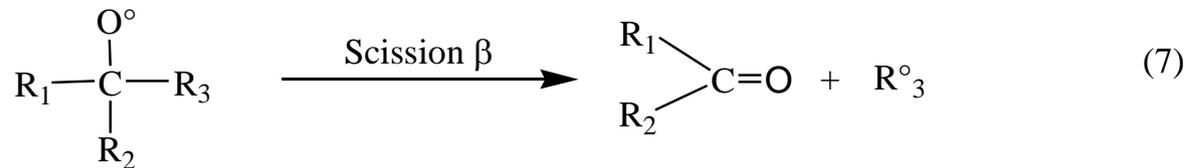
II.2.1 Mécanisme d'oxydation du Polypropylène

L'exposition du polypropylène à des températures élevées lors de sa transformation ou modérées à long terme pendant son utilisation dans plusieurs domaines (application externe, emballage...etc.) en présence d'oxygène, entraîne son oxydation. Plusieurs mécanismes [52, 54, 55] ont été proposés régissant ce processus et qui se ramènent souvent au mécanisme standard d'autooxydation des polyoléfines, proposé par Bolland et Gee en 1946. Dans ce schéma radicalaire (Schéma 1), on résume l'ensemble des réactions élémentaires que subit le substrat (RH) sous l'effet combiné de la température (T) et de l'oxygène (O₂), en trois étapes principales (amorçage, propagation et terminaison) [50, 64, 65].

➤ *Amorçage :*



➤ *Propagation:*



➤ *Terminaison :*

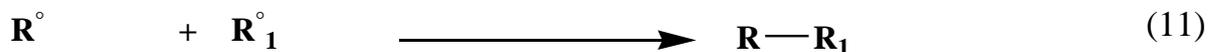
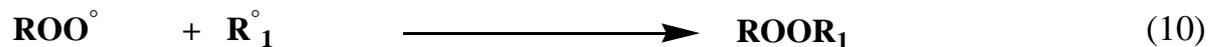
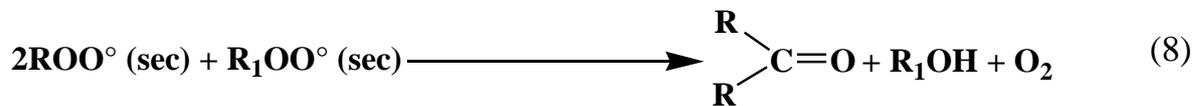


Schéma 1: Mécanisme général d'autooxydation (Bolland et Gee) [64,65].

❖ **Étape d'initiation**

La première étape de l'oxydation est la réaction d'amorçage (réaction 2 du schéma 1). Cette dernière peut être initiée par une source d'énergie pouvant être une source de chaleur, de radiations ou une lumière ionisante. La réaction consiste en un

arrachement d'un atome d'hydrogène de la chaîne macromoléculaire du polymère pour former un radical alkyle libre. Cette étape est caractérisée par une vitesse de la réaction lente.

❖ **Étape de propagation**

Lors de la propagation de la réaction en chaîne, les radicaux primaires R° formés pendant l'étape d'initiation, réagissent avec l'oxygène de l'air donnant ainsi des radicaux peroxydes ROO° (réaction 2 du schéma 1). Dans le cas du polypropylène, ces derniers sont majoritairement des radicaux tertiaires (réaction 12 du schéma 2) mais il existe toujours une fraction minoritaire de radicaux peroxydes secondaires (réaction 13 du schéma 2). Une fois formé, ces radicaux s'attaquent aux atomes d'hydrogène de la chaîne du polymère pour former des hydroperoxydes $ROOH$ et de nouveaux radicaux alkyles très réactifs et instables (réaction 3 du schéma 1).

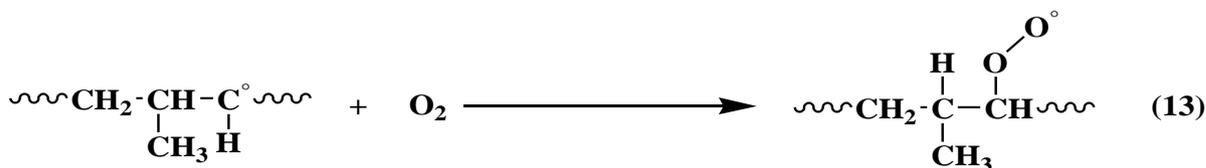
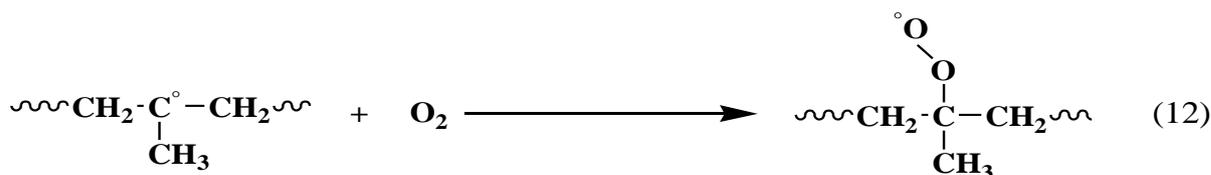


Schéma 2: Formation de radicaux peroxydes tertiaires et secondaires [66].

L'élimination des atomes d'hydrogène peut se faire sur la même molécule (élimination intramoléculaire) ou sur une molécule voisine (élimination intermoléculaire). Les réactions 14 et 15 du schéma 3 montrent, respectivement, les réactions d'élimination inter et intramoléculaire qui se déroulent [67].

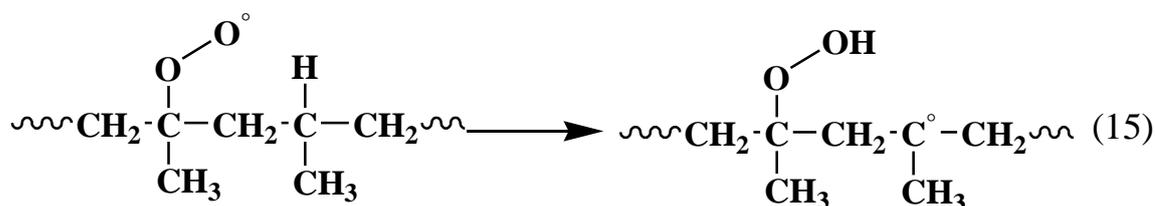
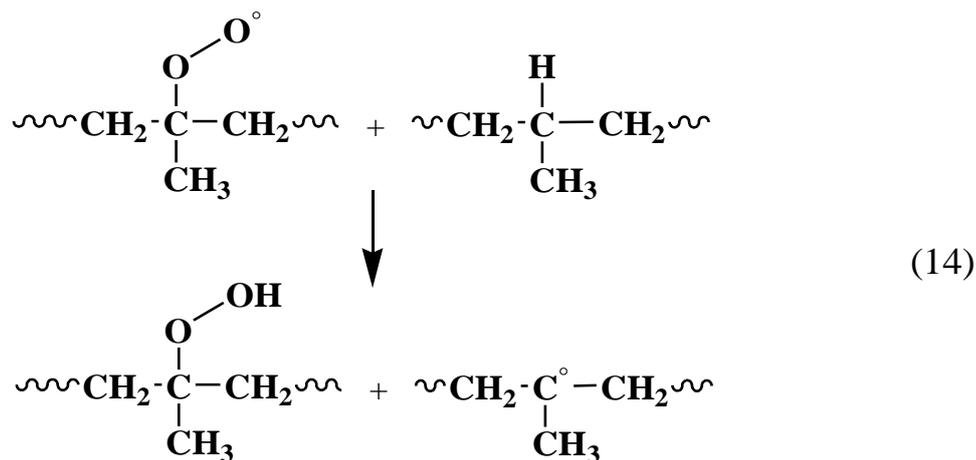


Schéma 3: Réactions d'abstraction inter et intramoléculaire d'hydrogène par le radical peroxyde tertiaire [66].

Dans le cas du polypropylène porteur d'un carbone tertiaire, l'élimination de l'atome d'hydrogène se fait préférentiellement sur ce carbone en raison de l'énergie de rupture de la liaison C-H qui est la plus faible [65]. L'élimination la plus fréquente dans ce polymère est celle intramoléculaire qui conduit à la formation de blocs de peroxydes (plus de 90 % des groupements peroxydes formés sont issus de l'élimination intramoléculaire).

Le cycle de formation de radicaux alkoxydes se poursuit tant qu'il n'y a pas d'obstacles pour les réactions de propagation. Les hydroperoxydes formés auparavant, se décomposent facilement sous l'action de la chaleur, de radiations ou de la lumière, pour donner des radicaux alkoxydes RO° et hydroxyle OH° selon la réaction 4 du schéma 1. Ces radicaux alkoxydes RO° sont des composés très instables qui vont assurer la propagation du processus d'oxydation, par l'arrachement d'un hydrogène donnant ainsi d'autres radicaux alkoxydes et des alcools (réaction 5 du schéma 1). Ils peuvent également s'orienter vers des scissions β des chaînes macromoléculaires, pour

donner des cétones et toujours des radicaux alkoxyles (réaction 7 du schéma 1). Cette réaction est d'autant plus importante que les radicaux alkyles existants sont plus stables [51].

❖ **Étape de terminaison**

La dernière étape du cycle d'oxydation est la réaction de terminaison. Elle dépend des types de radicaux existants (réaction 8-11 du schéma 1), et se fait par leur recombinaison pour former des espèces non réactives. La réaction 11 du schéma 1 qui permet la recombinaison ou la dismutation de deux radicaux libres alkyles, est la plus favorisée dans un milieu où l'oxygène fait défaut par rapport aux nombres de radicaux formés. Cette réaction donne naissance à des entités saturées en plus des insaturations vinyliques dans le cas de la dismutation qui est schématisée par la réaction 16 du schéma 4.

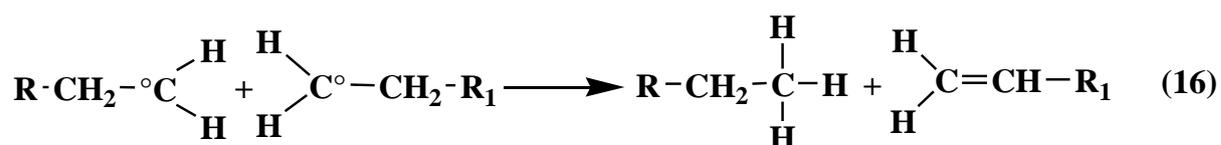


Schéma 4: Réaction de dismutation de deux radicaux libres.

La réaction de terminaison bimoléculaire qui se déroule entre deux radicaux peroxydes secondaires ou tertiaires conduit selon *Gugumus* [51] à la formation d'un tetroxyde suivant la réaction 17 du schéma 5. Ce dernier étant très instable, passe dans le cas de radicaux secondaires, par un état de transition à six membres suivant le mécanisme concerté de *Russell* (réaction 18 du schéma 5). Ensuite se décompose pour former un alcool, une cétone et une molécule d'oxygène selon les réactions (17, 18 et 19 du schéma 5). Ces réactions semblent se réaliser principalement à basses températures (25-75°C). Mais pour des températures supérieures à 100°C, les réactions 20 et 21 (Schéma 5) deviennent de plus en plus prédominantes. En présence d'effet cage, les tetroxydes se décomposent en cétones et alcools (réaction 20 du schéma 5) par contre lorsque cet effet est absent, des radicaux alkoxyles se forment (réaction 21 du schéma 5). En parallèle, la recombinaison de deux radicaux tertiaires conduit à la

formation de radicaux alkoxydes tertiaires. Ces derniers, par abstraction intramoléculaire d'un hydrogène vont donner des alcools et des radicaux alkyles qui se transforment en présence d'oxygène en radicaux peroxydes secondaires [51].

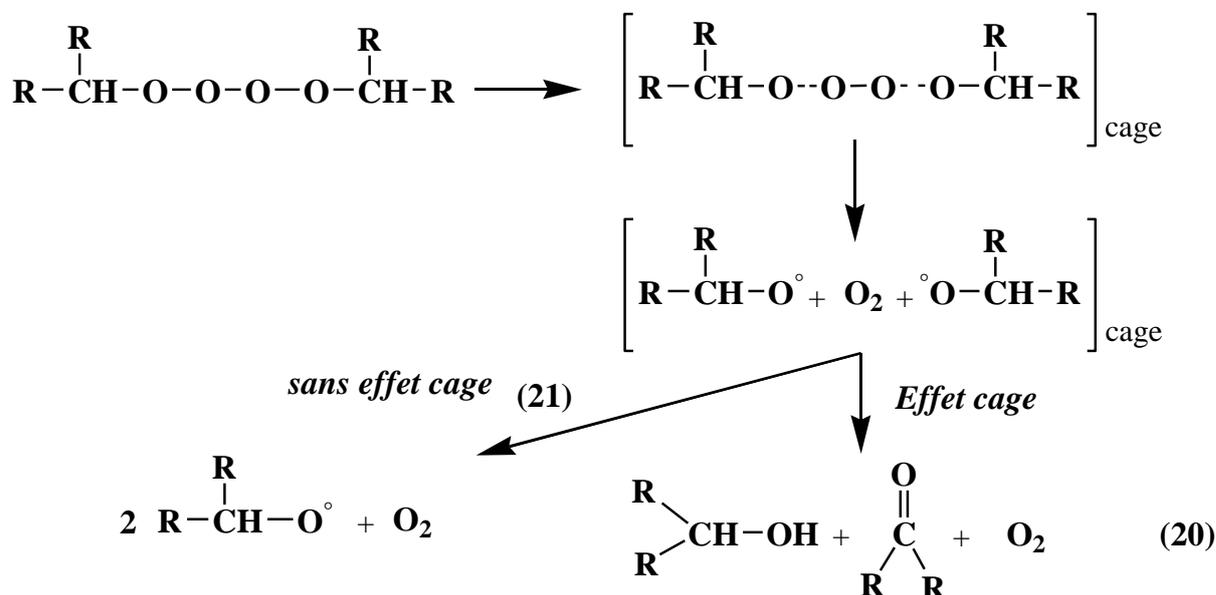
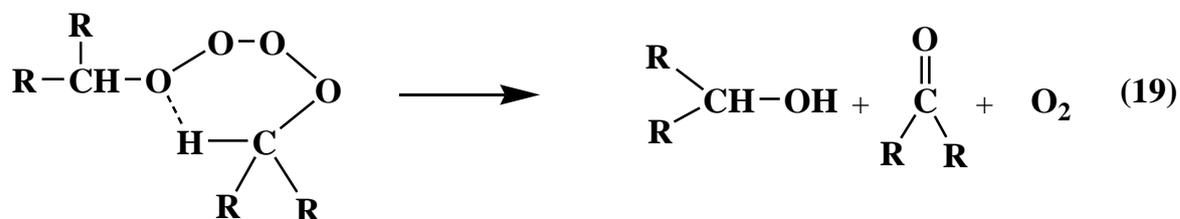
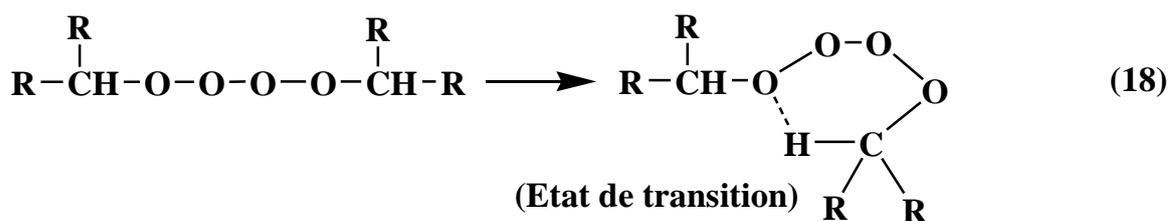
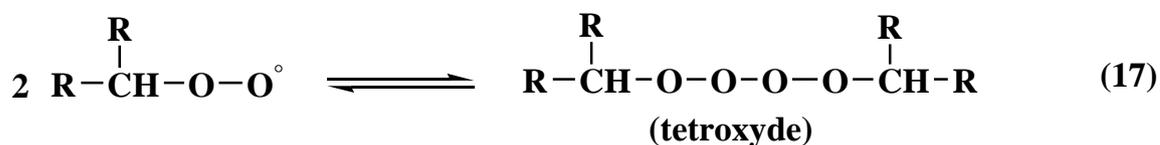


Schéma 5: Réactions de terminaison des radicaux peroxydes [51].

II.2.2 Produits d'oxydation du Polypropylène

Les principaux produits issus de l'oxydation du polypropylène sous l'effet des différents modes de vieillissement (radiochimique, photochimique, thermooxydatif...etc.) sont généralement des groupements vinyliques (C=C), des cétones, des acides carboxyliques, des esters et des hydroperoxydes. On y trouve également mais en moindre concentration des alcools, des γ -lactones et des γ -perlactones [60, 63, 66].

Dans le polypropylène, les hydroperoxydes sont les premiers produits formés après une oxydation. Ils sont, principalement, des hydroperoxydes tertiaires (I), formés après attaque par l'oxygène, des radicaux alkyles tertiaires. Ceci n'exclut pas l'existence des hydroperoxydes secondaires (II) en moindre quantité. En se décomposant, ces hydroperoxydes donnent essentiellement des cétones (IV) et des alcools secondaires (VI) ou tertiaires (III), selon les réactions du schéma 6 [66].

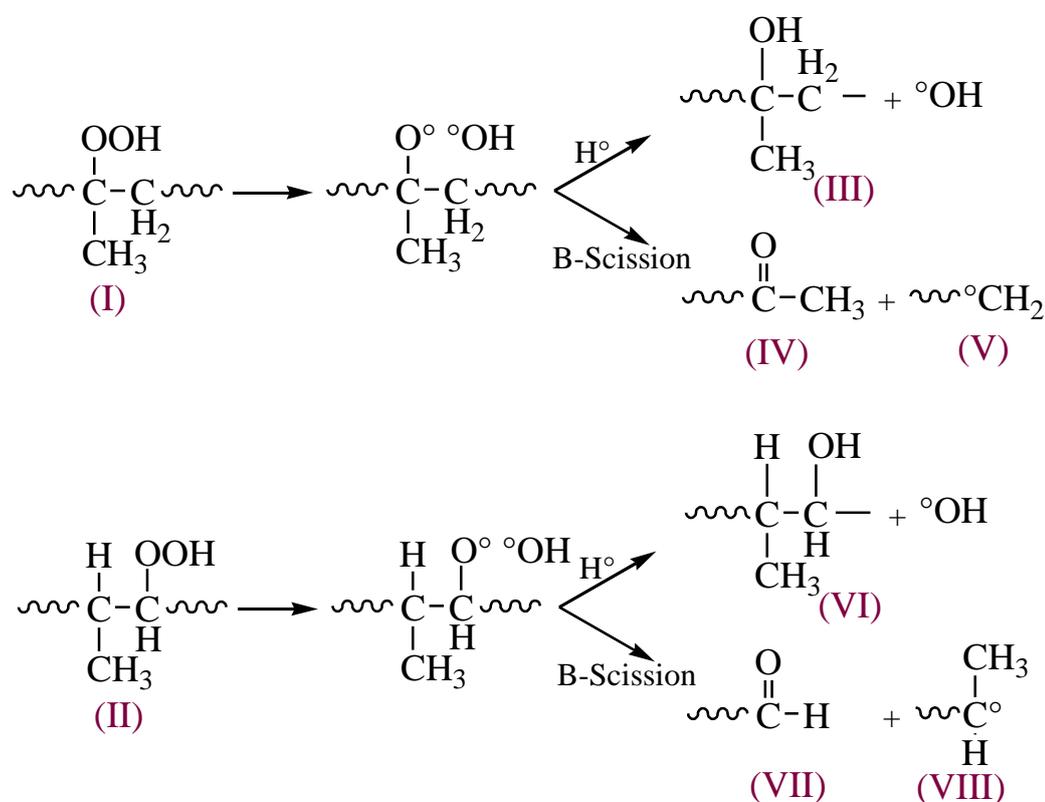


Schéma 6 : Mécanisme de décomposition des hydroperoxydes tertiaires (I) et secondaire (II).

Une recombinaison bimoléculaire de radicaux peroxydes tertiaires dans l'étape de terminaison, conduit à la formation de radicaux alkoxydes tertiaires. Ces derniers par abstraction d'un atome d'hydrogène, mènent à la formation des alcools tertiaires et des cétones. Selon *Gugumus* [51], cette abstraction est intramoléculaire comme le montre le schéma 7. Cette position est la plus favorable dans le cas du polypropylène.

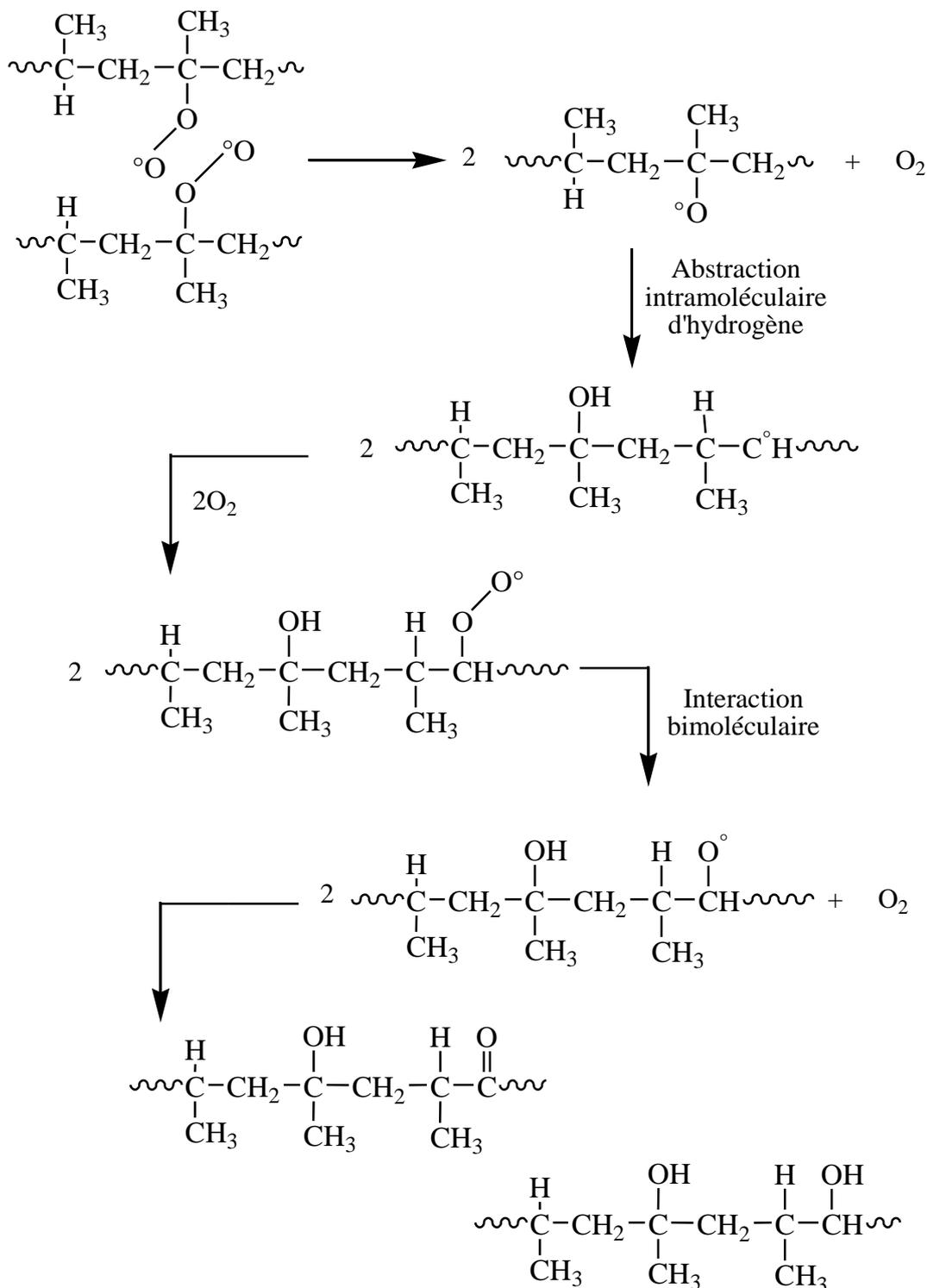


Schéma 7: Réaction de terminaison bimoléculaire de radicaux peroxydes [68].

La progression de la dégradation dépend notamment de la perméabilité du polymère à l'oxygène: elle est très faible dans les parties cristallines, faible dans les parties vitreuses et élevée dans les parties caoutchouteuses [69, 70]. D'une manière générale, la dégradation se manifeste dans un premier temps sur la surface directement soumise à l'action du rayonnement et de l'oxygène [71].

II.3 DEGRADATION DES COMPOSITES POLYPROPYLENE/CHARGE CELLULOSIQUE

S'il est vrai que la littérature est abondante en ce qui concerne l'effet du vieillissement en particulier thermooxydatif, sur les propriétés du polypropylène vierge, des ambiguïtés demeurent toujours présentes quant au comportement de son composite à ce mode de vieillissement. En effet, la majorité des travaux effectués depuis la découverte de ces composites, se sont orientées plutôt vers leur caractérisation sous divers aspect : structurale, physique ou mécanique, en présence de la matière cellulosique. Mais reste que les connaissances apportées sur les mécanismes de dégradation du polypropylène vierge constituent un atout important à utiliser pour la compréhension de la dégradation thermooxydative des composites PP/Charge cellulosique.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les principaux travaux de recherche réalisés sur la dégradation thermooxydative du PP. La majorité de ces auteurs se sont axés sur l'étude de la cinétique de cette dégradation mais également, l'étude des corrélations existantes entre la structure du PP et sa stabilité.

Dans l'étude de *M.Hoyos et al* [53], ils ont comparé la stabilité du polypropylène et du polypropylène copolymère métallocène à celle du PP obtenu par un catalyseur conventionnel type Ziegler Natta, pour différentes températures d'oxydation. Ils ont constaté que le temps d'induction est influencé par la configuration de la microstructure en plus de la masse moléculaire du polymère. En effet, le PP obtenu par un catalyseur Ziegler-Natta, contient plus d'irrégularités structurales accumulées dans les segments. Ceci fait diminuer sa cristallinité donc favorise la pénétration de

l'oxygène à l'intérieur. Ils ont montré également, que la relaxation des chaînes moléculaires qui se produit dans les régions moins denses, associée aux segments interrompus du PP, joue un rôle important dans la capacité de l'interface à initier l'oxydation.

M.Elvira et al [58], ont montré un décalage entre le temps d'induction et la variation de la masse moléculaire des échantillons de polypropylène isotactique soumis à une thermooxydation (75°C). Selon eux, la masse moléculaire diminue de moitié avant même la fin de la période d'induction car elle reflète les changements irréversibles de la structure. D'une part, l'analyse enthalpique du PP a montré une diminution de la (T_f) et une augmentation de la cristallinité (X_c) pour des temps d'exposition inférieurs au temps d'induction. Selon *M.Elvira et al*, ceci est dû à la mobilité des chaînes qui se réorganisent et la disparition des entités cristallines à hautes températures de fusion. D'une autre part, pour des temps d'exposition avancés, le taux de cristallinité a diminué ce qui suggère que la diminution de la masse moléculaire et l'apparition de plus en plus de carbonyles joue un rôle principal dans le changement de la distribution originale de la phase cristalline. Ces changements sont reliés aux modifications sélectives et à la disparition de la structure métastable plus accessible à l'oxygène et aux radicaux libres.

F.Gugumus [55], a étudié l'effet de plusieurs paramètres (temps d'exposition, épaisseur des films, grade du polymère et les conditions de préparation des échantillons) sur l'oxydation à 80°C en milieu oxygéné, de films de PP non stabilisés. Les résultats obtenus, ont montré que la formation de groupements fonctionnels n'obéit pas, comme le décrit la littérature, à des lois claires de puissance. L'augmentation des concentrations des produits d'oxydation, au cours de l'exposition des échantillons, a montré que la période d'autooxydation est atteinte rapidement. Cette première période est suivie par une seconde durant laquelle les hydroperoxydes associés montrent une tendance à avoir un plateau. Tandis que les groupements carbonyles, augmentent linéairement avec le temps d'oxydation jusqu'à fragilisation du matériau polymère. Dans cette étude, *Gugumus* rapporte également, que les

échantillons préparés par extrusion sont plus stables que ceux préparés par le procédé de moulage par compression. Cette différence de stabilité est d'autant plus importante que l'épaisseur des films est élevée. Il a expliqué ce comportement par la présence de deux effets opposés, d'une part, la stabilité des films obtenues par compression qui diminue avec l'augmentation de leur épaisseur, et d'autre part, la stabilité des films extrudés qui par contre augmente avec l'épaisseur.

Dans leur étude, *J.Rychly et al* [72] ont examiné la variation de la masse des échantillons de PP non stabilisés, durant son vieillissement par thermooxydation en balayant une plage de température de 50 à 150°C. Pour différentes températures d'exposition, les résultats ont montré l'existence de trois stades sur les courbes de masse. Le premier est caractérisé par une variation de la masse au dessous des limites de détection, est assigné à la période d'induction. La seconde étape où la masse évolue d'une manière sigmoïdale, correspond à une forte absorption d'oxygène mais la perte en masse devient de plus en plus importante au delà du point d'inflexion. La dernière période correspond à un état stationnaire illustré par une linéarité de la courbe après une limite maximale. Ce qui correspond à une prédominance de la perte de masse due à l'évaporation de petits fragments de molécules.

Dans une autre étude réalisée par *Ajit et al* [60], ils ont tiré des corrélations entre la dégradation du PP soumis à une thermooxydation (à 70, 80 et 90 °C) et certaines propriétés. Les résultats obtenus ont montré qu'avec l'accroissement de la température d'exposition, la masse moléculaire augmente pour des temps d'exposition plus au moins différents. Ceci est attribué par les auteurs, à la formation des produits inactifs par recombinaison des macroradicaux mais également à la formation de longues chaînes esters. La réduction de la masse moléculaire pour les hautes températures (90°C), après une période d'exposition, est caractéristique de la domination des réactions de scission des chaînes macromoléculaires ce qui engendre une diminution de la résistance en traction.

Dans ce travail, *Ajit et al* ont remarqué aussi qu'après un vieillissement en thermooxydation du PP, une augmentation de la densité et de l'isotacticité est

enregistrée. Ceci grâce à la relaxation des segments de chaînes non hélicoïdaux dans la région intercrystalline et amorphe, qui retrouvent une forme hélicoïdale plus ordonnée. Cette augmentation de la densité et de l'isotacticité s'accompagne d'un accroissement de la cristallinité liée à l'apparition de nouvelles chaînes à bas poids moléculaires qui se réorganisent plus facilement ce qui fait augmenter également la résistance du PP en traction.

H.Nakatani et al [54], ont étudié l'aspect cinétique du mécanisme de dégradation thermooxidative (à 130°C) du PP avec différentes tacticités. Les résultats d'analyse ATG, ont montré que plus la fraction isotactique est importante plus la période d'induction est moindre ce qui fait que la stabilité du PP diminue. Ceci montre que l'étape d'initiation d'oxydation dépend étroitement de l'isotacticité du PP. La détermination des temps d'induction indique qu'ils obéissent à la loi d'Arrhenius pour les températures choisies. Cette loi vérifie que l'énergie d'activation apparente est inversement proportionnelle à la fraction isotactique dans le PP. Ceci est retenu dans le cas où l'étape limitante est la décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes. Dans le cas contraire on parle de compétition entre les réactions de décomposition uni et bimoléculaires des hydroperoxydes. Dans la même étude, *H.Nakatani et al* ont noté qu'avec l'augmentation de la température la diffusion de l'oxygène se fait plus facilement même au sein de la partie cristalline. Et ceci est d'autant plus facile lorsque la conformation du PP est hélicoïdale compacté. Dans cette conformation, la distance entre les radicaux peroxy et les hydrogènes tertiaires est faible, donc la production d'hydroperoxydes bimoléculaires sera plus facile et sa décomposition également, sera rapide. Ce qui en partie fait avancé l'état d'oxydation dans le PP isotactique contrairement au PP syndiotactique dont la conformation est zigzag.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les quelques travaux existants sur le vieillissement des composites PP/charges celluloses sous différents mode de vieillissement, pour voir en quelque sorte l'effet de la charge sur la dégradation du composite.

Dans une première étude réalisée par *C.Albano et al* [73], sur l'analyse du comportement mécanique, thermique et morphologique, de composites PP/Fibres de sisal et PP/Farine de bois soumis à des radiation γ . Les résultats obtenus ont montré que pour de faibles radiations (10 kGy), l'allongement à la rupture et la résistance à la traction, des composites étudiés augmentent. Ce comportement est expliqué par le processus de réticulation mis en jeu mais également, aux fortes interactions entre le PP et les charges. Ces fortes interactions sont engendrées par une meilleure hydrophilie du PP grâce aux groupements fonctionnels générés après irradiations du composite. Ces groupements fonctionnels permettent de créer des liaisons hydrogènes avec les groupements OH de la charge.

Avec l'augmentation de la dose d'irradiation, une dégradation apparaît à travers la formation de radicaux peroxy et hydroperoxy au sein de la phase amorphe. Et lorsqu'un nombre important de molécules liens entre les cristallites est détruit, la scission des chaînes prédomine, ce qui fait chuter l'allongement à la rupture et la résistance à la traction. La comparaison entre l'énergie d'activation de composite PP/FS et PP/FB, a montré une meilleure stabilité du composite PP/FS avec une énergie plus importante.

S.James et al [63], ont étudié de leur coté les changements physiques et chimiques qui apparaissent sur des composites à base de matrice PP ou PEHD chargée avec un mélange de (58 % de Fibre de Pin, 8 % de talc, 1 % de cire) soumis un vieillissement naturel ou accéléré (Xenon-arc et UVA). Les résultats obtenus ont montré que de l'exposition des composites résulte un changement définitif de la couleur ainsi que de l'éclat de la surface. Le composite à base du PP paraît le plus influencé par ces changements. Il est à noter également, qu'une densification des couches surfaciques et des fissurations spontanées apparaissent suite à des réactions de scission des chaînes macromoléculaires dans la phase amorphe et qui vont se recristalliser. Par l'analyse de la structure chimique, les auteurs ont montré la formation de groupements carbonyles (acides carboxyliques, esters, γ -lactones et des cétones conjuguées) et des insaturations vinyliques (C=C) aux cours de leur vieillissement, pour les deux familles de composites. Néanmoins, après une longue

exposition au vieillissement naturel, ils ont constaté une diminution des carbonyles qu'ils ont expliqué par la réduction de la fraction cellulosique et du polymère à la surface du composite, remplacée par des particules de talc.

F.P.La Mantia et al [74], ont étudié la résistance de composites PP/FB à la dégradation photooxydative comparée à celle de la matrice PP vierge. Les résultats obtenus ont montré que la variation du module élastique est limitée pour les premiers jours d'exposition mais commence à diminuer pour de longue période d'exposition, pour la matrice vierge et les composites à 30 et 60 % de FB. Cependant, pour ces derniers, le module reste supérieur grâce à la rigidité de la charge. La résistance à la traction diminue significativement pour le PP vierge à cause de la prédominance des réactions de scission des chaînes, contrairement au composites dont la propriété reste moins affectée surtout pour le composite chargé à 60% de FB. Le même comportement a été enregistré quant à l'allongement à la rupture du PP vierge qui a chuté drastiquement à l'inverse de celui des composites qui reste invariable. Ces auteurs ont expliqué cela, par l'existence d'une moindre fraction de polymère sujette à la dégradation par la photooxydation et qui est probablement le seul matériau affecté par l'oxydation. L'analyse IRTF sur la farine de bois extraite de composites soumis à la photooxydation, a confirmé qu'elle n'a pas subi de dégradation significative lors de son exposition. Cela signifie, qu'aucune formation de groupements chromophores n'a eu lieu donc la présence de la farine de bois n'accélère pas le processus de photooxydation. En effet, cette charge peut avoir joué le rôle d'un écran protecteur ou d'un agent stabilisant en ralentissant le processus d'oxydation. Cet effet peut être dû selon les auteurs, à la lignine ou aux extractives (résines, polyphénols, cires, esters d'acide gras et des terpènes) qui peuvent agir comme des antioxydants ou de piègeurs de radicaux.

A. Gregorova et al [9], ont étudié l'influence de la lignine sur la stabilité du PP et du PP recyclé. Les résultats obtenus ont montré que la lignine étudiée agit comme antioxydant pour le PP et le PP recyclé. L'effet antioxydant est plus important pour une concentration optimale de 5 % massique. En se basant sur la détermination du facteur de protection et du facteur d'efficacité antioxydant, les auteurs ont suggéré que l'effet protecteur de la lignine est d'autant plus important que sa fraction est grande (> 5 % massique), mais également lorsque la solubilité dans la matrice PP est meilleure. Ceci est assuré par la faible masse moléculaire et polydispersité de la lignine. D'une autre part, cette étude a montré qu'un mélange de lignine et d'antioxydant commercial (Irganox1010) améliore considérablement la stabilité du PP et du PP recyclé mais également leur rigidité.

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE III

RE-TRANSFORMATION DE COMPOSITES

POLYPROPYLÈNE/CHARGE CELLULOSIQUE

Dans ce chapitre nous allons nous focaliser sur l'intérêt apporté à la re-transformation des matières plastiques. Nous allons aborder aussi à travers les principaux travaux effectués ces dernières années, quelques aspects de la dégradation au cours de la re-transformation de la matrice polypropylène ou de composite à charges cellulosiques.

III.1 Introduction

Ces dernières années, l'augmentation continue de l'utilisation des matériaux polymères ou de ses composites, dans plusieurs applications de courtes durées (emballages), mais également dans les applications à longue durée (construction, automobile), a généré des quantités considérables de déchets. Les statistiques montrent qu'en 2005 par exemple, les déchets plastiques représenteraient 11.8 % des 246 millions de tonnes des déchets total générés aux Etats Unis [75].

Devant cette montée alarmante, et dans le souci à la fois de gérer toutes ces quantités de déchets et de préserver les ressources non renouvelables, une nouvelle réglementation est mise au point. Cette dernière, pousse les industriels à recycler ces matériaux à la fin de leur utilisation [3, 76]. Cette solution est de loin la moins coûteuse par rapport au recyclage chimique, la moins polluante en comparaison à la valorisation énergétique et la plus économique en regardant la perte en matière durant l'enfouissement. En outre, cette méthode permet de réintégrer à nouveau le matériau dans un nouveau cycle de vie soit dans les mêmes ou dans différentes applications. D'ailleurs en 2004, près de 38 % des plastiques consommés sont recyclés en Europe de l'Ouest et plus de 13% à la Nouvelle Zélande [77]. Quant à l'Union Européenne,

une réglementation très stricte oblige le recyclage mécanique de 85 % des composantes automobiles dès 2015 et la réduction de la valorisation énergétique ne devrait pas dépasser les 10 % quant à l'enfouissement 5 % [3].

Toutefois, le plus grand défi reste à maîtriser le côté technique de ce procédé. En générale, durant l'extrusion, dont il est le procédé le plus utilisé dans le recyclage mécanique, le polymère est soumis à des températures élevées, aux efforts de cisaillement importants, à des hautes pressions mais aussi à la présence d'humidité. En conséquence, le polymère peut subir une dégradation thermique, mécanique ou thermooxydative, ou une combinaison de ces trois mécanismes. Ce qui affecte par la suite la structure du polymère ou/et de la charge [76, 78, 79].

À l'égard de cela, il est primordial de connaître le comportement des polymères lorsqu'ils sont soumis à une succession de cycles de transformation mais aussi jusqu'à quelles limites cette re-transformation peut aller pour pouvoir envisager une durée d'utilisation la plus étendue possible.

III.2 Dégradation du Polypropylène pendant la re-transformation

Les principales propriétés des polymères sont dues à la nature des constituants mais aussi à la longueur de la chaîne, or cette longueur peut être modifiée. Pour le polypropylène, cette dernière peut se produire principalement par :

- ✓ La rupture des chaînes macromoléculaires.
- ✓ L'arrachement d'un atome d'hydrogène.

Pendant une transformation, une rupture de chaîne d'un polymère est favorisée par une augmentation excessive de la température de transformation et pour certains polymères, ceci est également possible par la présence d'humidité dans le matériau. Les sollicitations élevées telles qu'un grand cisaillement ou une haute pression, peuvent être également des facteurs aggravants [24]. Le fait de recycler et donc de multiplier les opérations de mises en œuvre peut rendre le phénomène de dégradation plus sensible.

Plusieurs auteurs se sont penchés sur l'étude de la re-transformation du polypropylène soit par le procédé d'extrusion ou d'injection [76, 78, 80, 81]. Les études en questions, ont permis d'analyser le comportement mécanique, thermique et rhéologique de cette polyoléfine, très sensible à la dégradation. Les changements observés sur l'ensemble des propriétés sont les conséquences de modifications chimiques de la structure lors de l'exposition du polymère aux conditions extrêmes de transformation (cisaillement, T, pression, O₂, impuretés).

L'effet de multiple cycles d'extrusion à différentes températures, sur la dégradation du polypropylène a été étudié en 2007, par *H.M. da Costa et al* [76]. La dégradation du PP a été examinée par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et analyse mécanique des propriétés. Les résultats obtenus après analyse thermique ont montré que la dégradation du PP est plus importante pour des taux de cisaillement élevés qu'à des hautes températures. Ce qui engendre une diminution de la masse moléculaire de la matrice polymère. Cette analyse a vérifié l'augmentation de la cristallinité (X_c) et de l'enthalpie de fusion (ΔH_f) avec le nombre de cycles et la température d'extrusion. En revanche, la température de fusion, se voit en diminution, ce qui est indicateur d'un état de dégradation continu et avancé par la scission des chaînes macromoléculaires. La facilité de mobilité de ces petites chaînes à faibles poids moléculaires permet leur recristallisation d'où l'augmentation de la cristallinité et évidemment de l'enthalpie de fusion.

Ces auteurs ont montré également, qu'une succession de cycles d'extrusion réduit considérablement les propriétés mécaniques de rupture (contrainte, déformation et énergie de rupture), à l'inverse des propriétés à faible déformation (module, contrainte au seuil d'écoulement) lesquelles sont légèrement affectées. Ceci rejoint les conclusions trouvées auparavant par *G. Guerrica-Echevarria et al* [79], dans leur étude sur l'effet des conditions de re-transformation par injection.

Dans une autre étude réalisée auparavant en 2005 [81], les mêmes auteurs ont suivi le comportement rhéologique du PP après plusieurs cycles d'extrusion. Les résultats de l'analyse rhéologique effectuée en mode dynamique et transitoire, ont

montré qu'une succession de cycles influe considérablement sur les propriétés rhéologiques. Ceci se traduit non seulement par la diminution de la viscosité mais également par la perte de l'élasticité du polymère. Car la présence de chaînes à faible poids moléculaires, réduit la contribution élastique dans le matériau viscoélastique. Mais d'un autre côté augmente la déformation lors du fluage. Ce qui est indicateur d'une diminution du comportement viscoélastique et une augmentation de la déformation permanente lors de sa sollicitation.

Q.Xiang et al [82], ont étudié en 2002 l'effet de la re-transformation par le procédé d'injection, sur les émissions de volatils et sur les changements structuraux et rhéologiques du polypropylène non stabilisé. Les auteurs ont remarqué que les échantillons noircissent et deviennent fragiles à force qu'ils subissent plusieurs cycles d'injection ce qui est indicatif d'une dégradation thermooxydative. Ils ont aussi constaté une diminution exponentielle de la pression appliquée lors de l'injection des échantillons ainsi qu'une réduction graduelle de l'énergie consommée, au fur et à mesure que les échantillons sont transformés. Toutes ces constatations mènent à dire qu'une diminution de la viscosité et de la masse moléculaire sont produites. Quant à l'étude de la structure, les auteurs ont constaté une évolution de l'absorption dans la région des carbonyles et qui s'intensifie à partir de plusieurs passes d'injection. Cette étude a permis de montrer aussi l'existence de composés volatils organiques qui s'échappent pendant la transformation. La fonction cumulative de ces émissions montre une évolution linéairement avec le nombre de cycles d'injection du PP.

En 1996, une étude a été réalisée par *V.A.Gonzalez-Gonzalez et al* [78] et qui portait sur l'effet de multiples extrusions sur la structure chimique et la variation de la masse moléculaire et de sa distribution. Une extrudeuse mono-vis est utilisée pour cela. Les résultats obtenus ont montrés que la scission des chaînes macromoléculaires est le mécanisme dominant. Ceci est traduit par une augmentation rapide de l'indice de fluidité avec le nombre de cycles d'extrusion et en parallèle de faibles quantités de carbonyles sont enregistrées. D'une autre part, une distribution plus étroite de la masse

moléculaire en poids au cours de ces cycles montre que la scission se situe préférentiellement près du centre de la chaîne macromoléculaire.

Dans ce qui suit nous allons exposer les rares travaux de recherche qui portent sur la re-transformation de composites à matrice PP et à charges/ou fibres cellulosiques.

En 2007, *A.Bourmaud et al* [83] ont étudié les propriétés mécaniques, rhéologiques et thermiques de composites PP/Fibres végétales (chanvre et sisal) au cours de plusieurs cycles d'injection. Les résultats obtenus ne montrent aucun effet significatif de la re-transformation, sur les propriétés mécaniques (module, résistance en traction et allongement à la rupture) de composites PP/Fibre de Chanvre ou PP/Fibre de Sisal. À l'inverse, ces propriétés ont chuté dramatiquement pour la matrice PP vierge. Toutefois, l'utilisation du PP-g-MA comme agent modifiant améliore l'allongement à la rupture lors du recyclage mais qui ne prend effet qu'après le troisième cycle. D'un autre côté, à partir de l'analyse thermique par DSC, les auteurs n'ont remarqué aucun changement notable sur la cristallinité, les températures de cristallisation et de fusion ainsi que les enthalpies, pour les composites étudiés. Par ailleurs, ils ont constatés une diminution de la viscosité limite des composites avec le nombre de cycles d'injection, qu'ils ont expliqué par la scission des chaînes ayant lieu dans la matrice PP et par la diminution de la longueur des fibres utilisées.

Une autre étude est réalisée en 2008 par *M.D.H.Beg et al* [3] sur l'effet de la re-transformation, sur les propriétés physiques et mécaniques de composites à base de polypropylène et de charge de fibres de bois. La re-transformation est opérée par une succession de cycles d'injection et de granulation. Les résultats obtenus ont montrés qu'après 8 cycles d'injection, une réduction de 25 % de la résistance en traction et de 16 % du module est enregistrée. Ils ont constaté également une diminution de la résistance au choc, en flexion et du module en flexion avec le nombre de cycle opéré. Cette réduction est due selon les auteurs à l'endommagement des fibres durant les opération d'injection d'une. D'une autre part, ils ont remarqué une amélioration de la

stabilité thermique des composites avec le nombre de cycles d'injection, en conséquence à l'augmentation de l'adhésion interfaciale et de la cristallinité.

La même année, *V.Srebrenkoska et al* [84] ont étudié la re-transformation des bio-composites à matrice PP chargé de fibres de Kenaf ou de coques de riz. Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montré que le composite à base des fibres de Kenaf a montré de meilleures propriétés mécaniques même après son recyclage à deux reprises. En plus, sa stabilité thermique n'a pas été affectée contrairement à celle du PP chargé de coques de riz. Ces auteurs rejoignent les précédents dans le fait que la re-transformation améliore davantage l'adhésion interfaciale des composites ce qui est prouvé par l'analyse par MEB.

***PROTOCOLES
EXPERIMENTAUX
ET
TECHNIQUES
D'ANALYSE***

CHAPITRE IV
PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX
ET TECHNIQUES D'ANALYSE

Dans ce chapitre, on va présenter une description sommaire des matériaux utilisés, des différents protocoles expérimentaux suivis ainsi que les différentes techniques de caractérisation adoptées dans les parties étudiées.

IV.1 MATÉRIAUX UTILISÉS

IV.1.1 Polypropylène

Le polypropylène isostatique utilisé est un homopolymère produit par *Marun Petrochemical Co* en Arabie Saoudite et commercialisé sous le nom de «*Moplen S30S* ». Il a été gracieusement offert, par l'Institut de Chimie et Technologie des Polymères (ICTP)-CNR de Naples en Italie.

Les principales propriétés de ce polypropylène, telle qu'elles sont présentées sur la fiche technique du fournisseur, sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1: *Propriétés physico-mécaniques et thermiques du Moplen S30S.*

Propriétés typiques	Norme	Unité	Valeur
<i>Propriétés physiques</i>			
Indice de fluidité (230°C, 2.16 kg)	ISO 1133	g/10 min	1,8
Densité	ISO 1183	g/cm ³	0,9
<i>Propriétés mécaniques</i>			
Module de flexion	ISO 178	N/mm ²	1450
Contrainte au seuil d'écoulement	ISO R 527	N/mm ²	33
Allongement au seuil d'écoulement	ISO R 527	%	13
Résistance aux chocs Izod (Notched) à 23°C	ISO 180	KJ/m ²	6,5
Dureté shore D	ISO 868	Points	71
<i>Propriétés thermiques</i>			
Point de fusion		°C	175
Point de ramollissement Vicat (9.8 N)	ISO 306 A	°C	155

IV.1.2 Farine de bois

Dans cette étude, la farine de bois utilisée comme charge naturelle est issue de l'arbre de *Pin d'Alep*, originaire de la wilaya de Djelfa. La farine du bois est récupérée d'une chaîne de transformation de bois, au niveau de l'entreprise nationale de transformation de bois «*Transbois*», située à l'arrière port de Bejaia. Les troncs d'arbres utilisés ont été dénudés de la couche morte extérieure, ensuite broyés par deux broyeurs de types «*BROUKS*» et «*PALMAN*». A la sortie de ces broyeurs, une farine très fine est récupérée. Celle-ci a subi une analyse granulométrique au niveau du laboratoire de technologie des matériaux et Génie des procédés, en utilisant une tamiseuse de type automatique Seive Shaker D411 pendant 15 min, pour sélectionner une fraction de la farine appartenant à la gamme [45-90µm]. Le choix de cette dimension permet d'assurer une bonne dispersion des particules de la farine de bois dans la matrice thermoplastique.

IV.1.3 Ethylène butylacrylate glycidylméthacrylate (EBAGMA)

L'éthylène butylacrylate glycidyle méthacrylate utilisé comme agent compatibilisant est commercialisé sous le nom d'*Elvaloy PTW*, par la firme *Dupont de Nemours*. Cet agent est un terpolymère dérivé de 66.75 % massique d'éthylène, 28 % massique de butyle acrylate (BA) et de 5.25 % massique de glycidyle méthacrylate (GMA), sa structure est illustrée sur le schéma 8.

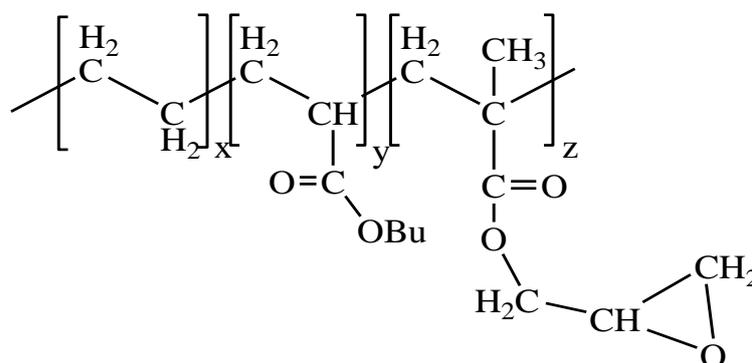


Schéma 8: Structure de chimique de l'EBAGMA

La présence de la fonction époxyde dans le GMA permet d'établir une bonne adhésion entre la matrice et la charge. Par contre le butyle acrylate confère de bonnes propriétés à basse température. Les principales propriétés de l'Elvaloy PTW, telles qu'elles sont données par le fournisseur sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 2: Propriétés physico-mécaniques et thermiques de l'Elvaloy PTW.

Propriétés typiques	Norme	Unité	Valeur
Propriété Physique			
Indice de fluidité	ASTM D 1238	dg/min	12
Propriétés Mécaniques			
Résistance à la traction	ASTM D 1708	Psi	750
% d'Allongement	ASTM D 1708	%	950
Dureté shore A-2	ASTM D 2240		73
Résistance aux chocs Izod (Notched) à 23°C	ISO 868	KJ/m ²	6,5
Propriétés thermiques			
Point de fusion	ASTM D 3418	°C	72
Point de congélation	ASTM D 3418	°C	50
Tg, 1Hz, Tan Delta	DMA	°C	-55
Tg, 1 Hz, Module de pertes	DMA	°C	-64

IV.2. PRÉPARATION DES FILMS

IV.2.1 Préparation des mélanges par extrusion

Trois formulations à base de polypropylène et de farine de bois, ont été préparées, en présence et absence de l'agent compatibilisant EBAGMA suivant les compositions indiquées sur le tableau 3. Les mélanges ont été réalisés dans une extrudeuse à double vis co-rotative au sein du laboratoire de l'Institut de Chimie et Technologie des Polymères (ICTP)-CNR de Naples en Italie. Cette extrudeuse est de type Collin ZK 25 ayant un diamètre D= 25 mm et un rapport L/D= 56. Lors de l'extrusion des formulations PP, PP/FB et PP /FB/EBAGMA, le profil de température le long du cylindre de plastification est de 170 jusqu'à 190°C, tandis que dans la filière, elle est de 180°C. La vitesse de rotation de la double vis est fixée à 30 tours/min et le temps de séjour dans le cylindre de plastification est de 10 min.

Tableau 3: Différentes formulations préparées.

Formulation	Composition (% massique)		
	<i>PP</i>	<i>FB</i>	<i>EBAGMA</i>
<i>PP</i>	100	0	0
<i>PP/FB</i>	80	20	0
<i>PP/FB/EBAGMA</i>	80	20	10 ^(*)

(*) : Le pourcentage massique de l'EBAGMA est pris par rapport à la masse totale du mélange.

IV.2.2 Préparation des films par compression

Des films d'une épaisseur moyenne de 150 μm ont été préparés par compression au sein du laboratoire des polymères à l'institut algérien du pétrole (IAP) de Boumerdes. La presse utilisée est de type WABASH de modèle 50-15-2TRM, ayant deux plaques chauffantes dont la plaque inférieure est mobile.

Les mélanges ont été préalablement étuvés à 70 °C pendant 24 heures. Ensuite une quantité du mélange est prise en Sandwich entre deux plaques métalliques précédées par deux feuilles de Teflon. La température des plaques est fixée à 190°C pour permettre au mélange d'atteindre une fusion complète au bout de 10 minutes. Plusieurs cycles de dégazage sont effectués pour minimiser la formation de bulles d'air, avant d'appliquer une pression finale de 5 tonnes pendant 2 à 3 min. Le film ainsi obtenu, est refroidi à la température ambiante.

Le schéma 9 résume les étapes suivies depuis la préparation des mélanges par le procédé d'extrusion jusqu'à l'obtention des films par compression.

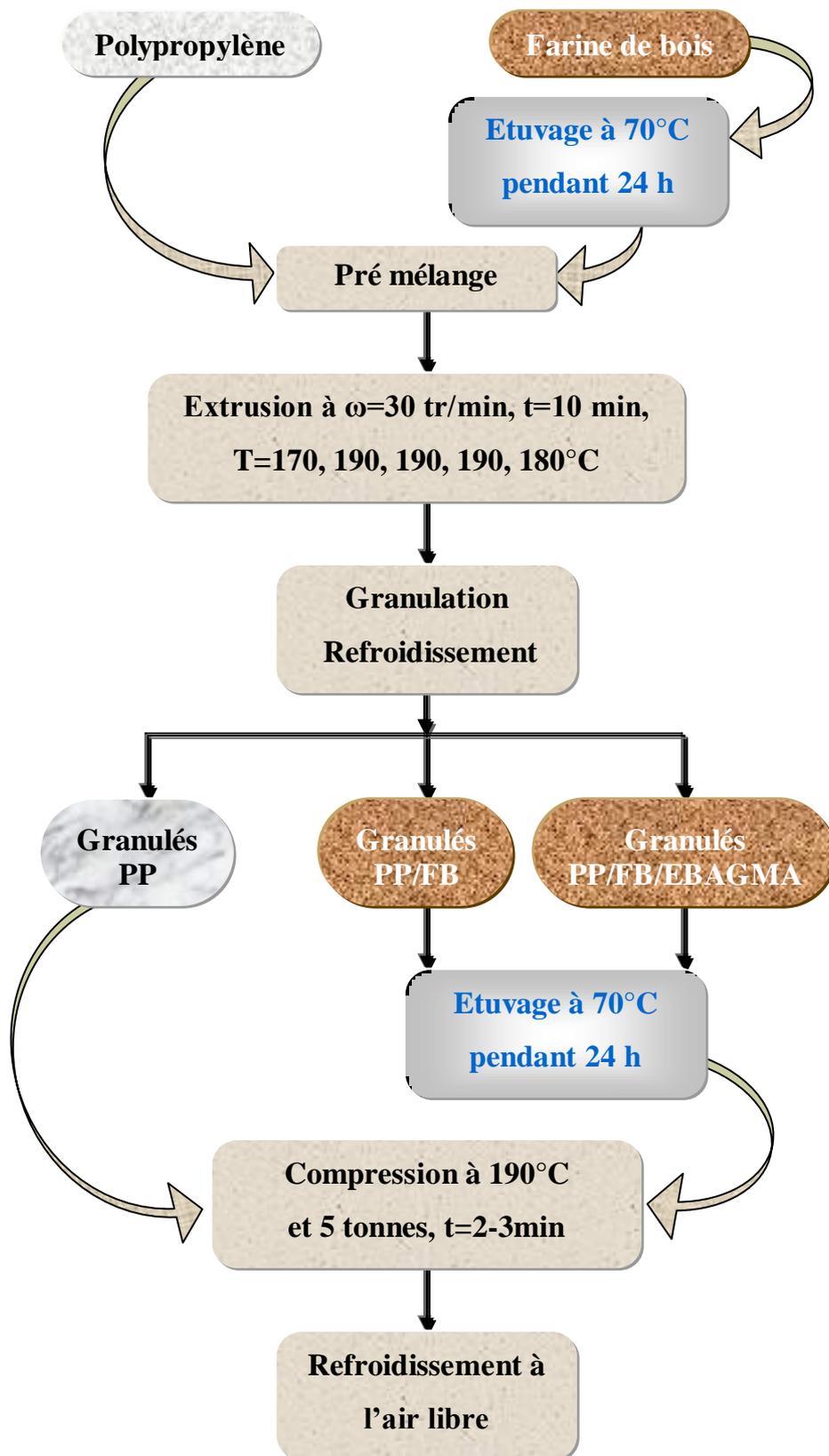


Schéma 9 : différentes étapes suivies pour la préparation des films.

IV.3 RECYCLAGE DES MÉLANGES

Une partie des mélanges extrudés a subi une série de cycle d'extrusion, dans un mélangeur interne de type Brabender W 50 EHT (Fig.9), ayant une chambre de 55 cm³ et pouvant prendre une quantité maximale de 40 à 70 g. Ce type est constitué aussi de deux rotors non interpénétrés qui tournent en sens contraire avec un rapport de vitesse de 2/3. La vitesse de rotation de la double vis du Brabender est fixée à 30 tours/min et le temps de séjour dans le cylindre de plastification est de 10 min, pour une température de mélange de 190°C.



Fig.8: *Mélangeur interne «Brabender W 50 EHT3».*

IV.4 VIEILLISSEMENT DES FILMS PAR THERMOOXYDATION

La thermooxydation des échantillons des différentes formulations PP, PP/FB et PP/FB/EBAGMA, a été réalisée dans une étuve à circulation d'air type Heraeus T 5050 EK. La température a été fixée à 130°C. Des prélèvements réguliers ont été effectués pour analyse, pendant trois mois d'exposition.

IV.5 TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION

IV.5.1 Analyses physico chimiques de la farine de bois

IV.5.1.1 Taux d'humidité (*Th*)

La détermination du taux d'humidité contenu dans l'échantillon de la farine de bois se fait suivant la norme AFNOR. Une prise d'essai (m_0) de 5g est séchée dans une étuve à 105°C pendant 4 heures puis pesé (m_t). La différence de masse rapportée à la masse initiale représente le taux d'humidité (eq.1).

$$Th(\%) = \frac{(m_0 - m_t)}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

IV.5.1.2 Taux de matière minérale (*TMM*)

La détermination du taux de matière minérale se fait après incinération d'une prise d'essai (PE), dans un four à moufle pendant 4 heures à une température de 550°C. Après la pesée des cendres, ce taux se calcule suivant l'équation (2).

$$TMM(\%) = \frac{(P_2 - P_1)}{PE} \times 100 \quad (2)$$

Où :

P_1 et P_2 : Les masses, respectivement, du creuset vide et du creuset contenant les cendres.

PE : La masse de la prise d'essai.

IV.5.1.3 Taux de matière cellulosique (*TMC*)

Le taux de matière cellulosique est obtenu par deux types d'hydrolyses successives. L'une est en milieu acide avec une solution de 50 ml d'acide sulfurique 0.1N à 1.25 %, et l'autre en milieu alcalin avec une solution de 50 ml de soude 0.3 N à 2.5% sur une prise d'essai (PE) de 0,5 g de la farine de bois séchée préalablement.

Dans le premier traitement en milieu acide, le mélange est porté à ébullition et chauffé à reflux pendant 30 min, suivie d'un lavage avec l'eau distillée et une filtration

sous vide. La seconde attaque consiste à récupérer le filtrat et le traiter avec la soude en présence de quelques gouttes d'indicateur coloré (bleu de bromothymole). La solution est mise à ébullition sous reflux pendant 30 min, filtrée et séchée à 105°C pendant 24 h, puis refroidie dans un dessiccateur. On pèse le filtrat à un milligramme près (soit P1). Par la suite l'échantillon est incinéré dans le four à moufle à 550°C pendant 4 h, puis refroidi dans un dessiccateur (soit P2). Le taux de matière cellulosique se calcul selon l'équation (3).

$$TMC(\%) = \frac{P_1 - P_2}{PE} \times 100 \quad (3)$$

IV.5.1.4 Taux de la lignine (TL)

Le taux de la lignine est déterminé après une attaque acide d'une prise d'essai de 0,5 g de farine de bois avec 50 ml d'une solution d'acide sulfurique à 0,1 N à 1,25%. Le mélange est porté à ébullition sous reflux pendant 30 min. Après lavage avec l'eau distillée et filtration sous vide, l'échantillon est séché à 105°C pendant 24 h afin de déterminer la masse P₁. Le taux de lignine est ensuite calculé par l'équation (4).

$$TL(\%) = \frac{PE - P_1}{PE} \times 100 \quad (4)$$

IV.5.1.5 Taux d'hémicellulose (Them)

On réalise une hydrolyse d'une prise d'essai PE (0,5g) de la farine de bois dans un milieu basique avec 50 ml d'une solution de soude à 0,3N à 25%. Le mélange est chauffé sous reflux pendant 30 min, ensuite lavé, filtré puis séché à 105°C pour déterminer sa masse P₁. Le taux de l'hémicellulose est calculé suivant l'équation 5.

$$Them(\%) = \frac{PE - P_1}{PE} \times 100 \quad (5)$$

IV.5.1.6 Densité

La densité apparente est mesurée par la méthode pycnométrique, selon la norme NFT51-063. L'éthanol est le solvant de déplacement utilisé qui assure une bonne mouillabilité de l'échantillon.

$$d = \frac{\rho(M_2 - M_1)}{(M_4 - M_1) - (M_3 - M_2)} \quad (6)$$

ρ : Densité du liquide de déplacement;

M_1 : Poids du pycnomètre à vide;

M_2 : Poids du pycnomètre contenant la prise d'essai;

M_3 : Poids du pycnomètre contenant la prise d'essai et le liquide;

M_4 : Poids du pycnomètre contenant le liquide de déplacement.

IV.5.2 Caractérisation des composites et des changements induits par les cycles répétés d'extrusion et par thermooxydation

IV.5.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est effectuée pour observer l'évolution de la morphologie des composites après une série de nombre de cycles de transformation opéré. Cette technique permet également d'observer les composites de référence avant et après utilisation de l'agent compatibilisant pour détecter l'état de dispersion de la charge de la farine de bois dans la phase polymère. L'observation est réalisée à l'aide d'un microscope de type JEOL sur des faciès obtenus après rupture sous azote liquide.

IV.5.2.2 Diffractométrie à rayons X (DRX)

La caractérisation des différentes phases cristallines ainsi que la mesure du taux de cristallinité du polypropylène dans les différentes formulations étudiées avant et après vieillissement, ont été réalisées par la diffraction des rayons X aux grands angles.

Les spectres ont été enregistrés en utilisant un appareil de type «*PANalytical Expert-Pro*» équipé d'un tube à anticathode de cuivre et d'un monochromateur utilisant une raie $K\alpha_1$ de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha_1}=1.5405 \text{ \AA}$. Pour les mesures de la cristallinité, l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ compris entre 5 et 45° est mesurée en réflexion en utilisant un montage de Bragg-Brentano présenté sur la figure (1). Les pics de diffraction sont déterminés à partir de la loi de Bragg (eq 7).

$$n.\lambda = 2.d.\sin\theta \quad (7)$$

Où:

n est l'ordre de réflexion ;

λ est la longueur d'onde des rayons X ;

d est la distance entre deux plans cristallographiques ;

θ est le demi angle de déviation.

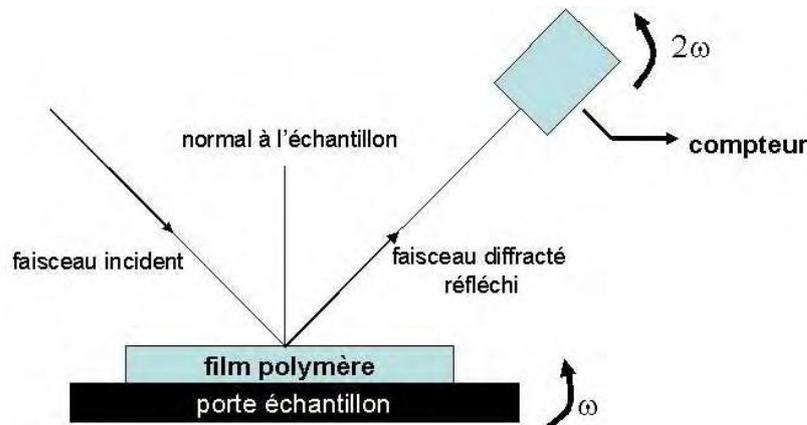


Fig.9 : Schéma de principe d'un diffractomètre.

Le taux de cristallinité est déterminé suivant la méthode de Weidinger et Hermans en utilisant l'équation (8) suivante:

$$X_c = \frac{1}{[1 + 1,297 (I_{am}/I_{cr})]} \quad (8)$$

Où :

I_{am} et I_{cr} sont les intensités, respectivement, de la partie amorphe et des pics cristallins. Le terme 1,297 est une valeur corrective de la polarisation de Lorentz et du facteur de température.

IV.5.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Afin d'identifier les groupements caractéristiques existants dans les composites étudiés, et de suivre leur évolution liée aux modifications chimiques induites par la dégradation, un suivi à l'aide de la spectroscopie infrarouge a été réalisé. Cette technique d'analyse constitue un outil simple et rapide. Elle est basée sur le principe de détection de modes de vibration caractéristiques des fonctions chimiques et des groupements [85].

L'analyse des spectres IR permet de distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des principales fonctions chimiques présentes dans le matériau. On s'intéressera plus particulièrement aux bandes suivantes [55]:

- ✓ Une bande assez large, entre 3700 et 3100 cm^{-1} , caractéristique des vibrations de valence de la liaison hydroxyle -OH (hydroperoxydes POOH vers 3400 cm^{-1} , eau, alcools, acides carboxyliques, . . .) ;
- ✓ Une seconde bande, entre 1800 et 1650 cm^{-1} , liée aux vibrations des fonctions carbonyles C=O (aldéhydes, cétones, acides, esters, lactones, . . .) ;
- ✓ Les insaturations vinyliques à 1640 et 909 cm^{-1} .

Dans cette étude les spectres IR des différents échantillons ont été enregistrés en mode absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de modèle *Perkin Elmer*. Un balayage des nombres d'ondes de 4000 à 400 cm^{-1} a été effectué avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} et 40 enregistrements pour chaque spectre.

L'évolution du degré d'oxydation est déterminée par le calcul de l'indice des carbonyles selon la relation (9) [86].

$$IC = \left(\frac{A}{d} \right) \times 100 \quad (9)$$

Où :

IC: Indice des carbonyles ;

A: Absorbance des carbonyles ;

d: Épaisseur du film en μm .

IV.5.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

En analyse thermogravimétrique (ATG), la masse d'un échantillon, maintenu en atmosphère contrôlée, est enregistrée en fonction de la température (montée, descente ou isotherme) ou du temps. Les thermogrammes enregistrés fournissent des renseignements essentiellement sur les phénomènes physiques de vaporisation, de sublimation ou de désorption, mais aussi sur les réactions de décomposition ou d'oxydation notamment dans le cas des polymères [85].

Dans cette étude nous avons utilisé un appareil de type *SETARAM TG_DTA92*. Il est composé d'une nacelle à échantillon mené d'une microbalance de grande précision. La nacelle est introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à une rampe en température de 25°C à 700°C avec une vitesse de 20°C/min, sous un flux de gaz inerte (N₂).

IV.5.2.5 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

La caractérisation de la cristallisation et de la fusion des polymères peut s'effectuer en considérant les échanges thermiques liés à ces processus. En effet, de la chaleur est dégagée lorsque le polymère se cristallise alors qu'il absorbe de la chaleur lors de sa fusion. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) permet de mesurer les quantités de chaleur dégagées ou absorbées lors de ces étapes, en appliquant le même programme de température à l'échantillon testé et à une référence inerte. Un signal proportionnel à la différence de puissance fournie à l'échantillon et à la référence (dw/dt) est enregistré [87].

Cette méthode est largement utilisée pour la caractérisation des polymères. Elle fournit des informations sur la transition vitreuse des polymères amorphes, la température et les enthalpies de fusion et de cristallisation des polymères semi cristallins. Elle permet, notamment, de suivre l'évolution de la cristallinité à travers l'estimation du taux de cristallinité [88].

Le calorimètre utilisé dans cette étude est de type *PERKIN ELMER PIRYS 1* piloté par un logiciel « PYRIS V 3.0 ». Cet appareil a été étalonné avec un échantillon d'indium, de température et d'enthalpie de fusion connues ($T_f=156,6^\circ\text{C}$, $H_f=28,4\text{J/g}$), placé dans les mêmes conditions que les échantillons à étudier, lors d'un chauffage à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La masse prise de ces échantillons est d'environ 10 mg et les capsules en aluminium sont soumises à un flux d'azote afin d'éviter toute oxydation. Les expériences ont été effectuées selon le cycle thermique suivant:

- Montée en température de 25 à 200°C avec une vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{min}$,
- Maintien de la température à 200°C pendant 2 min pour effacer l'historique thermique,
- Descente en température de 200°C à 25°C avec une vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{min}$,
- Maintien à 25°C pendant 2 min,
- Montée en température de 25 à 200°C avec toujours la même vitesse.

Les températures de fusion et de cristallisation ont été déterminées, respectivement, au maximum du pic endothermique et exothermique. Et les enthalpies de fusion et de cristallisation sont données par leurs surfaces respectives.

L'estimation du taux de cristallinité a été donné par la relation (10) [3, 18]:

$$X_c(\%) = \left(\frac{\Delta H_f}{\omega \cdot \Delta H_{100\%}} \right) \cdot 100 \quad (10)$$

Où:

$\Delta H_{100\%}$: Enthalpie de fusion du polypropylène supposé 100% cristallin;
 $\Delta H_{100\%}=209\text{J/g}$ [59, 76].

ΔH_f : Enthalpie de fusion de l'échantillon, déterminée par l'aire du pic de fusion;

ω : Fraction massique du polypropylène dans le mélange.

IV.5.2.6 Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques sont effectuées à la température de 190 °C, sur un rhéomètre en mode dynamique type Gemini 200 ayant deux plateaux parallèles. Le diamètre des plateaux est égal à 30 mm. Les mesures de viscosité sont obtenues pour un balayage de taux de cisaillement de 0,001 à 100 s⁻¹.

La viscosité limite au plateau newtonien est calculée utilisant le modèle de Carreau-Yasuda (Eq.11).

$$\eta = \eta_0 \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^2 \right]^{\frac{n-1}{2}} \quad (11)$$

Où:

$\dot{\gamma}$, λ , n et η_0 sont, respectivement, le taux de cisaillement, un temps caractéristique, l'indice d'écoulement et la viscosité limite.

IV.5.2.7 Mesure de l'Indice de fluidité (IF)

Afin d'étudier l'évolution de la structure moléculaire induite par le vieillissement au cours de la thermooxydation ou après une soumission à une série de nombre de cycles, des mesures de l'indice de fluidité des échantillons étaient faites à l'aide d'un appareil de type Zwick 4100 (Figure 10) suivant la norme ASTM D 1238.



Fig.10: Vue d'ensemble de l'appareil de mesure de l'IF.

La température est fixée à 230°C et la charge prise à 2,16Kg [78]. L'indice de fluidité est calculé selon la relation (12).

$$IF = \frac{(600 \times m)}{t} \quad (12)$$

Où:

IF: Indice de fluidité (g/ 10 min);

m: masse moyenne des extrudats (g);

t: intervalle de temps entre deux coupes (secondes).

IV.5.2.8 Essais de traction

La mesure des propriétés mécaniques à la rupture des échantillons est réalisée à la température ambiante sur des échantillons découpés sous forme d'haltères de 4mm de largeur et 45mm de longueur (Figure 11), selon la norme ASTM D638, sur une machine de traction de marque Zwick/Roell (Figure 12), au sein de l'entreprise nationale des câbles téléphoniques CATEL (Alger). La vitesse de déformation est

fixée à 1mm/min. Le traitement des résultats expérimentaux a été fait à l'aide d'un logiciel de type TestXpert V10.11.

Le pourcentage de la déformation à la rupture ε (mm/mm) est calculé à l'aide de la relation (13) [86] et une moyenne de cinq essais a été réalisée pour chaque échantillon.

$$\varepsilon \text{ (mm/mm)} = [(L - L_0) / L_0] \quad (13)$$

Où:

L_0 et L sont respectivement, la longueur initiale et à la rupture (mm) de l'éprouvette.

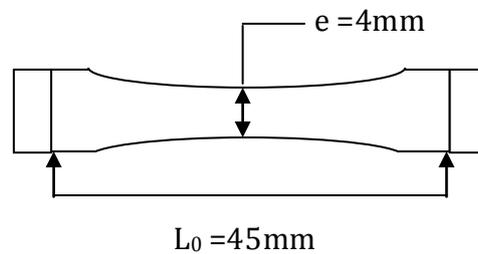


Fig. 11: *Eprouvette de traction mécanique.*

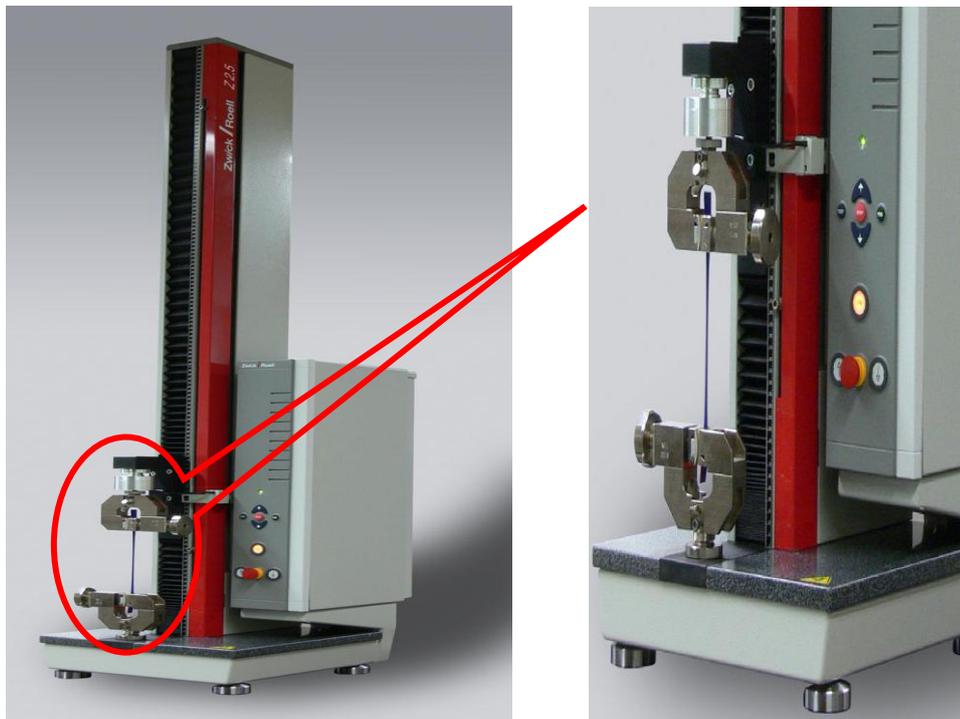


Fig.12: *Vue d'ensemble de la machine de traction Zwick/Roell.*

IV.5.2.9 Taux d'absorption d'eau (TH)

Pour la norme suivie est l'ASTM D570. Trois essais au minimum sont réalisés pour des échantillons de 0,250 mm d'épaisseur. Les spécimens sont immergés dans l'eau distillée à PH=6 et à 23°C jusqu'à obtention de l'équilibre [4]. Avant l'immersion, les spécimens ont été étuvés pendant 12h à 70°C ensuite refroidis dans un dessiccateur, immédiatement après ils ont été pesés (m_0).

Un suivi périodique de la variation du poids est réalisé (m_t). Et avant d'effectuer chaque pesée, la quantité d'eau en excès est éliminée en essuyant l'échantillon.

Le taux d'absorption d'eau est déterminé par la relation (14) suivante :

$$TH (\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (14)$$

Où :

m_t et m_0 : les masses du spécimen, respectivement, après immersion et sèche,.

RESULTATS
ET
DISCUSSION

PARTIE 1CARACTERISATION DE COMPOSITEPP/FB EN ABSENCE ET EN PRÉSENCE DE L'EBAGMA**V.1.1 Étude de la Structure Chimique par IRTF**

Afin de déterminer les groupements caractéristiques existants dans les matériaux utilisés dans cette étude, une analyse par spectroscopie IRTF est réalisée. Les spectres obtenus sont présentés dans la figure 13.

À partir du spectre correspondant à la farine de bois, on observe l'existence d'une bande aux alentours de λ_{\max} égale à 3428 cm^{-1} associée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (-OH) de la farine de bois [6, 89]. La bande à λ_{\max} égale 2905 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation de la liaison C-H [89]. Et la région de 1647 à 1652 cm^{-1} est probablement due à l'eau absorbée par la cellulose cristalline [89-91].

Le spectre IRTF montre également une bande d'absorption à λ_{\max} égale 1738 cm^{-1} et une bande large comprise entre 1592 et 1462 cm^{-1} . Elles sont attribuées, respectivement, aux vibrations d'élongation des carbonyles (C=O) se trouvant dans les groupements acétyles de l'hémicellulose ainsi que les aldéhydes et les esters de la lignine [90], et des groupements benzène de la lignine et xylène de l'hémicellulose [89, 91].

Sur la même figure, le spectre correspondant à l'EBAGMA montre l'existence de pics à 2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} et à 720 cm^{-1} qui sont caractéristiques, respectivement, des vibrations d'élongation asymétriques et symétrique, de cisaillement et de balancement des groupements (CH_2) de la partie éthylène de l'EBAGMA. Le pic à 1730 cm^{-1} par contre est assimilé aux groupements carbonyles du butyle acrylate et du glycidyle méthacrylate. L'absorbance à 1162 cm^{-1} est due aux vibrations des groupements époxydes du glycidyle méthacrylate.

Concernant le spectre IRTF du PP vierge, il présente des absorptions à 2950 cm^{-1} et 2840 cm^{-1} qui sont caractéristiques des vibrations d'élongation asymétriques et symétrique des groupements méthyle du Polypropylène ($-\text{CH}_3$). L'absorption à 2916 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation asymétriques des groupements $-\text{CH}_2$ et à 1465 cm^{-1} aux vibrations de cisaillement de ces groupements. Les vibrations de cisaillement des groupements $-\text{CH}_3$ et de balancement absorbent respectivement à 1375 cm^{-1} et 1156 cm^{-1} .

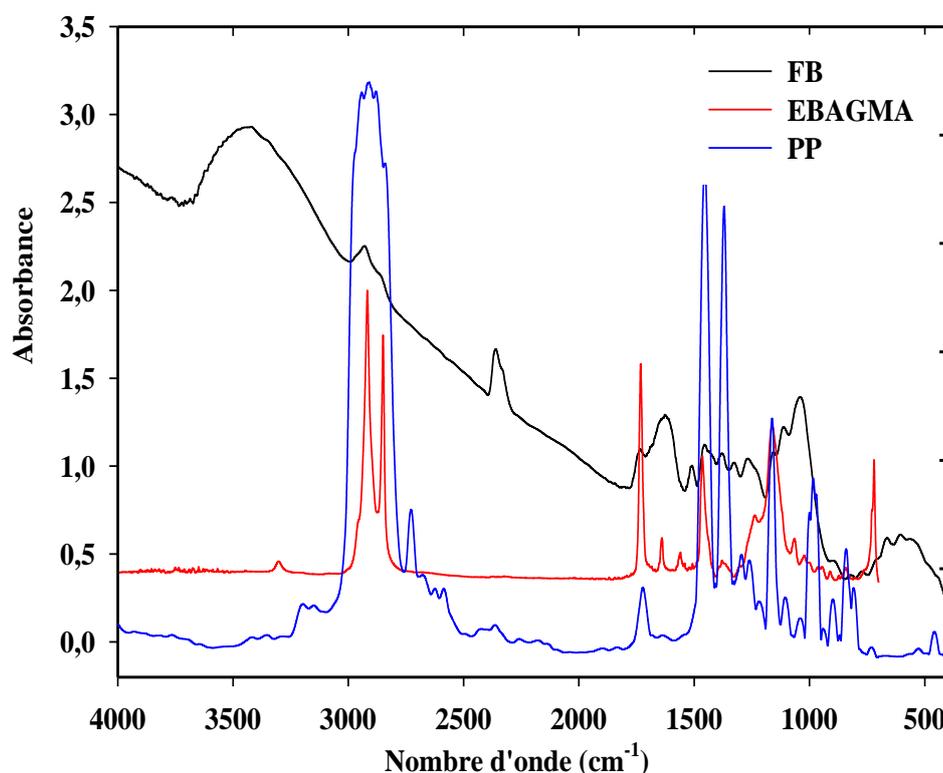


Fig.13: Spectres IRTF comparatifs du PP vierge, de la farine de bois et de l'EBAGMA.

La figure 14 présente les spectres IRTF correspondant à la matrice PP vierge et aux composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA. On remarque sur ces spectres, l'apparition de bandes d'absorption dans les régions $[3700-3100\text{ cm}^{-1}]$ et $[1800-1650\text{ cm}^{-1}]$, qui correspondent, respectivement, aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles de la farine de bois et des cycles aromatiques de la lignine. La nouvelle

bande qui apparaît aux alentours de 600 cm^{-1} est assignée aux vibrations de déformation des liaisons C-H des cycles aromatiques présents dans la lignine.

Dans la région des hydroxyles (Figure 14), l'intensité de la bande diminue avec l'incorporation de l'agent compatibilisant. Ceci peut être expliqué par la diminution des groupements OH de la farine de bois qui ont réagi avec les groupements époxydes de l'EBAGMA, selon le schéma 10. Une réaction d'estérification est probablement possible. Cette réaction est mise en évidence par l'augmentation de l'absorbance dans la région 1070 à 1030 cm^{-1} assignée aux groupements C-O formés et existants dans les constituants de la farine de bois. Un pic assez important centré autour de 1730 cm^{-1} est caractéristique des groupements esters du glycidyle méthacrylate de l'EBAGMA.

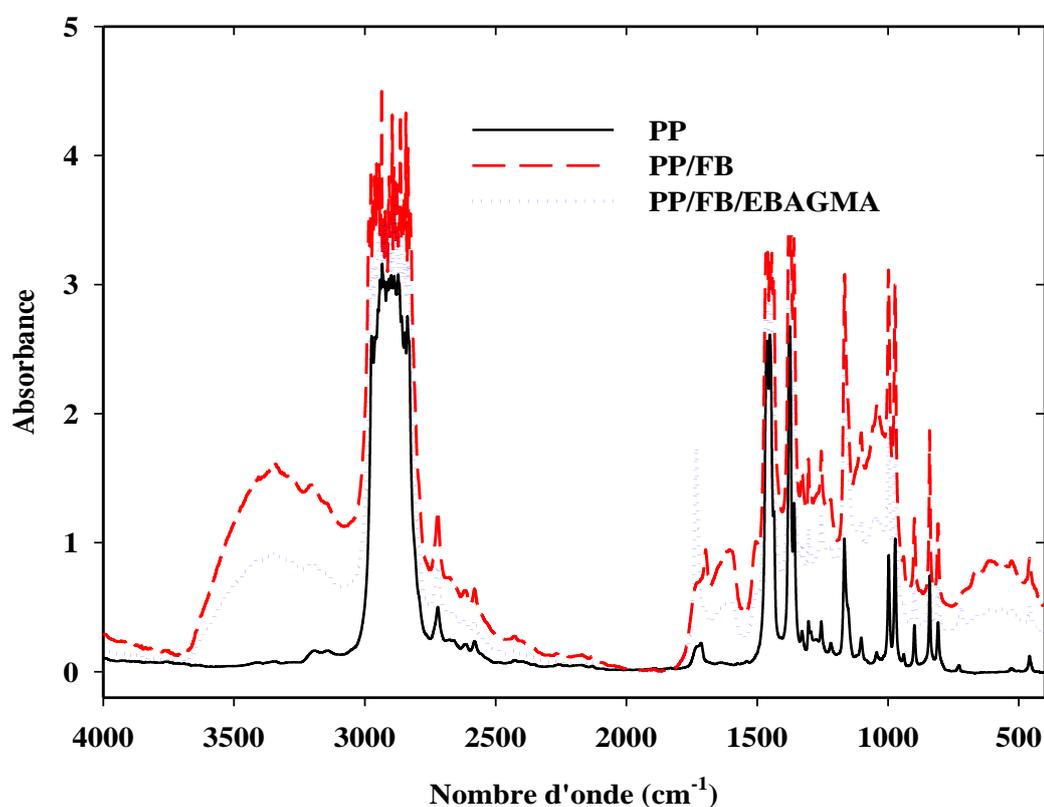


Fig.14: Spectres IRTF du PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA.

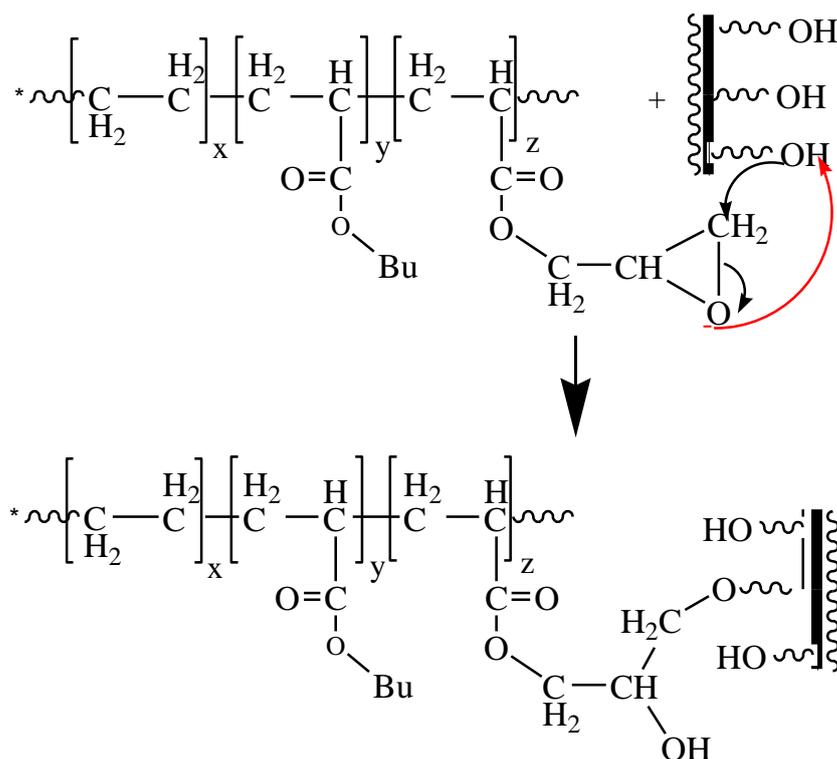


Schéma 10: Interaction entre les groupements hydroxyles de la cellulose et les groupements époxydes de l'EBAGMA.

V.1.2 Caractérisation par DRX

Afin de détecter tout changement dans la structure cristalline du polypropylène avec l'ajout de 20 % de la farine de bois, en présence et en absence d'un agent compatibilisant EBAGMA, des analyses par diffraction des rayons X ont été faites. Les spectres obtenus sont représentés en figure 15.

Le diffractogramme de la farine de bois est caractéristique de la forme I de la cellulose [92]. Les diffractogrammes du polypropylène vierge et les composites chargés de farine de bois sans et avec l'agent de modification, montrent l'existence de quatre pics bien spécifiques du PP à 2θ égale à $14,1^\circ$; $16,8^\circ$; $18,5^\circ$ et 21° . Ces derniers correspondent, respectivement, aux plans de diffraction (110), (040), (130) et (111), caractéristiques de la structure cristalline α -monoclinique du polypropylène [5].

On constate également sur ces trois diffractogrammes, l'existence d'un angle de réfraction à 2θ égale à 16° qui correspond au plan de diffraction (300) caractéristique de la phase cristalline β [5].

L'intensité de ce pic est moins importante pour le composite PP/FB /EBAGMA, ce qui indique que l'EBAGMA utilisé empêche la formation de la phase β cristalline et induit au développement transcristallin [93].

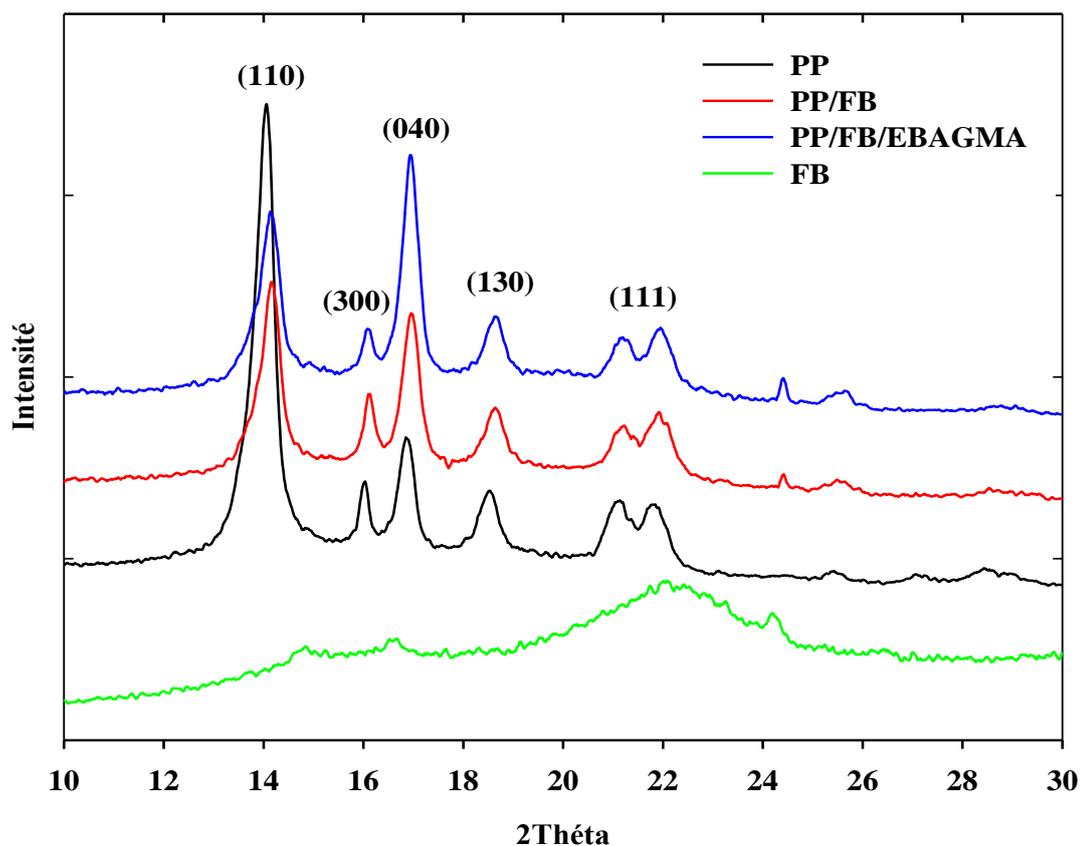


Fig. 15: Diffractogrammes DRX du PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA.

A partir de ces diffractogrammes, on a pu évalué le taux de cristallinité dans le PP vierge et dans les composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA, les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau 4.

Tableau 4: Taux de cristallinité du PP, PP/FB et PP/EBAGMA/FB.

Formulation	Taux de cristallinité
PP vierge	48,3 %
PP/FB	48,1 %
PP/FB /EBAGMA	48,6 %

Manifestement, la farine de bois seule n'agit pas en tant qu'agent de nucléation sur le polypropylène utilisé dans cette étude, ce qui est également vérifié par L.Danyadi et al [92]. La même chose est observée lors de l'utilisation de l'agent compatibilisant.

Une estimation du contenu relatif de la phase hexagonale β nous permet d'avoir l'Indice β , selon l'équation 16.

$$\beta = \frac{I_{\beta}}{I_{\beta} + (I_{\alpha 1} + I_{\alpha 2} + I_{\alpha 3})} \quad (16)$$

Où :

I_{β} est l'intensité du pic caractéristique de la phase β (situé à $2\theta=16,1^{\circ}$) ;

$I_{\alpha 1}$, $I_{\alpha 2}$ et $I_{\alpha 3}$: l'intensité des pics correspondants, respectivement, au réflexion du plan (110), (040) et (130) de la phase α monoclinique.

Cet Indice est égal à 0,14 et 0,177 respectivement pour le composite PP/EBAGMA/FB et PP/FB. Dans ce cas présent, les valeurs de β indiquent que la farine de bois et l'EBAGMA ne sont pas des agents de nucléation, ils sont considéré tels pour des valeurs de $\beta \geq 0,3$ [93].

V.1.3 Caractérisation de l'État de Dispersion de la Farine de Bois dans la Matrice Polypropylène en Présence et en Absence de l'EBAGMA

Parmi les techniques de caractérisation utilisées habituellement dans l'étude de la qualité de l'interface entre les charges, en particulier cellulosiques connues pour leur hydrophilie importante, et la matrice thermoplastique (polypropylène) hydrophobe, on retrouve les méthodes microscopiques comme la microscopie électronique à balayage MEB, la microscopie optique et récemment des méthodes plus sensibles dont la microscopie électronique à transmission MET et la microscopie à force atomique MFA. D'autres méthodes sont également appliquées et qui s'appuient sur les conséquences engendrées par une meilleure adhésion et une bonne dispersion. On évoque à titre d'exemple l'analyse dynamique mécanique DMA et l'ATG. Dans notre étude, nous avons utilisé le MEB pour une caractérisation de la morphologie des surfaces fracturées des composites. Nous avons appuyé cette technique par une plus simple mais qui reste efficace qu'est le suivi du taux d'absorption d'eau, en plus de l'analyse thermogravimétrique ATG.

V.1.3.1 Analyse de la Morphologie par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Les changements induits par l'incorporation de la charge cellulosique (FB) à la matrice vierge du polypropylène en absence et en présence de l'agent compatibilisant EBAGMA, sont observés par la microscopie électronique à balayage MEB. Les images obtenues pour les différentes formulations PP vierge, PP/FB (80/20) et PP/FB/EBAGMA (80/20/10) sont représentées, respectivement, en figures 16, 17 et 18.

La figure 16 représentant le micrographe de la surface fracturée du PP vierge, montre un état de surface plus au moins homogène avec une présence de quelques micro vides dus aux bulles d'air issues de la compression et des lignes de fractures dues à la découpe [94].

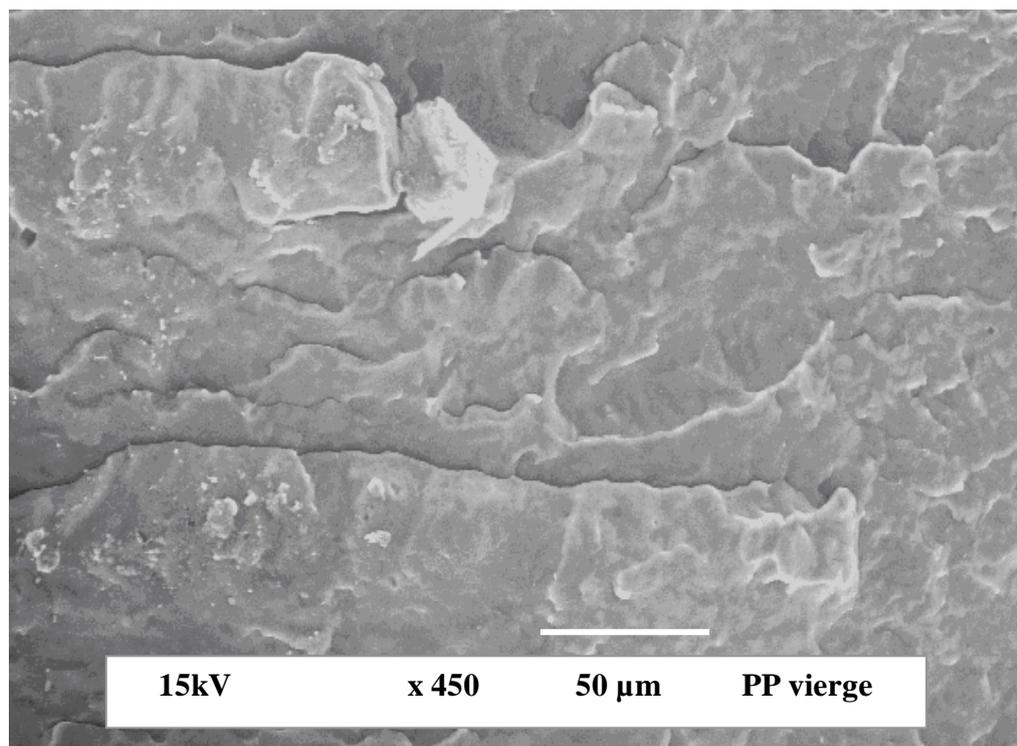


Fig.16 : *Micrographie en MEB de la surface fracturée du PP vierge avec une amplification de 450.*

L'ajout de la charge cellulosique à la matrice polypropylène provoque l'apparition de deux phases distinctes, comme le montre la figure 17. Il semble qu'aucune interaction n'est développée entre ces deux phases ce qui révèle une faible affinité entre la farine de bois et la matrice polypropylène de caractères antagonistes [29]. En conséquence, une agrégation de la farine de bois sur la surface de la matrice est distinguée. La microstructure de ce composite exhibe également l'existence de micro vides sur la surface ce qui suggère une faible résistance au cisaillement interfaciale [43].

La présence d'un agent compatibilisant modifie considérablement la morphologie du composite. L'incorporation du terpolymère EBAGMA (à 10%) comme agent compatibilisant a conduit à une surface plus homogène et lisse avec moins de cavités et de micro vides (figure 18) [43], en comparaison avec celle du composite non compatibilisé. En effet, le micrographe montre une meilleure adhésion

entre la charge cellulosique et la matrice polypropylène résultant de la réduction de la tension interfaciale entre les deux composants. Ceci est attribué à la capacité de l'EBAGMA à interagir à la fois avec la farine de bois et le polypropylène. En conséquence, de meilleures propriétés d'absorption et de résistance mécanique sont enregistrées pour le composite contenant l'agent compatibilisant par rapport à celui vierge [29].

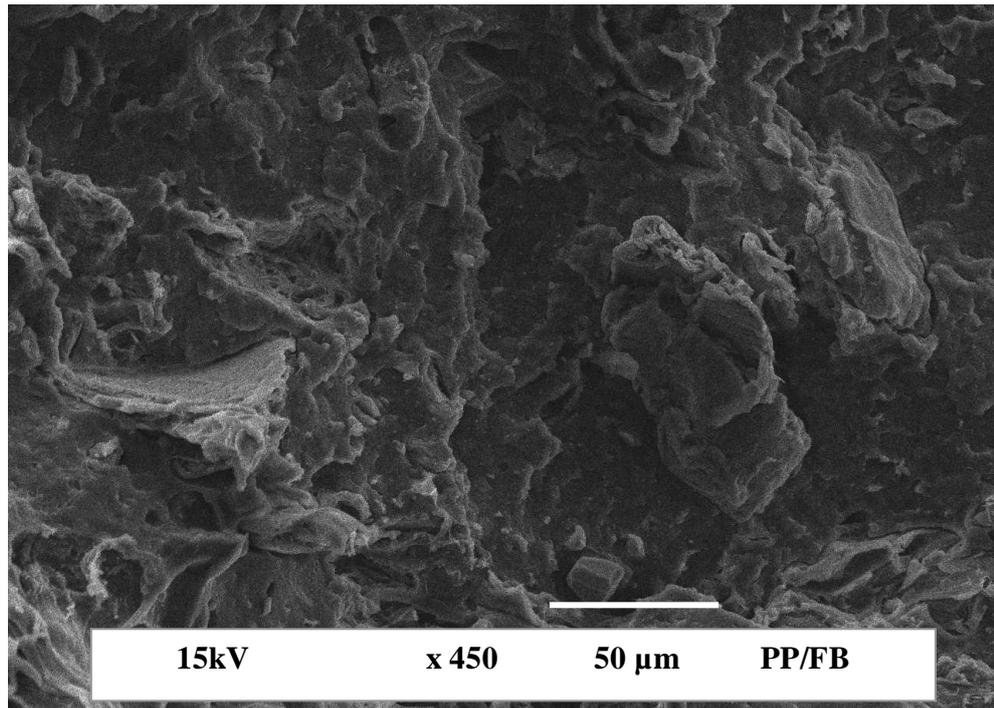


Fig.17 : Micrographie en MEB de la surface fracturée du PP/FB avec une amplification de 450.

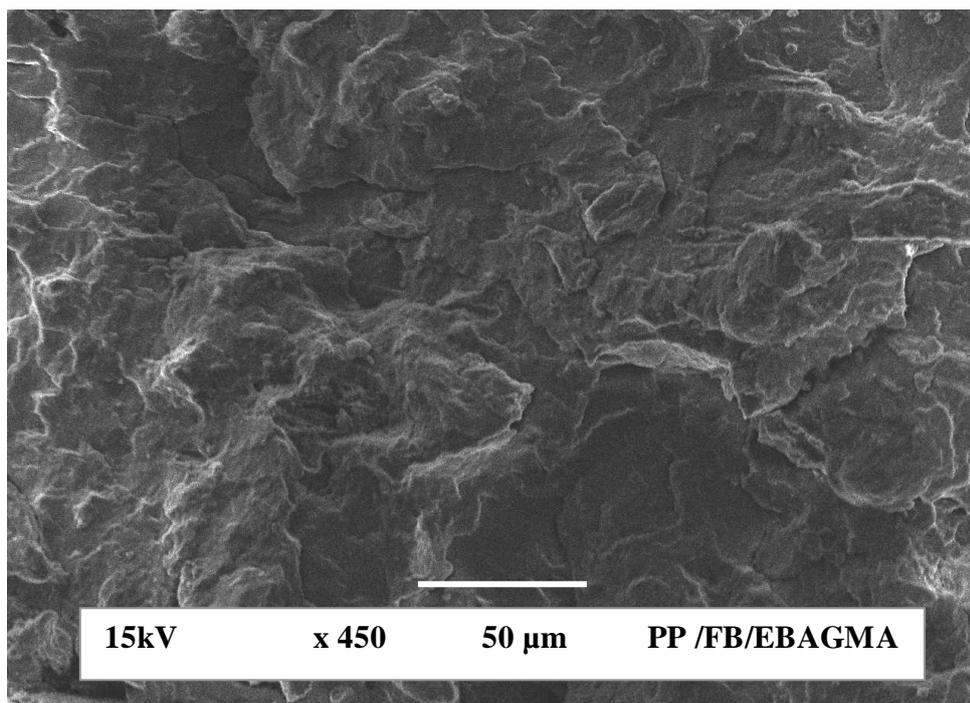


Fig.18 : *Micrographie en MEB de la surface fracturée du PP/FB/EBAGMA avec une amplification de 450.*

V.1.3.2 Influence de l'Agent Compatibilisant sur la Propriété d'Absorption d'Eau

La farine de bois très riche en groupements hydroxyles présente une structure adéquate pour interagir avec les molécules d'eau par la formation de liaisons hydrogènes. Ainsi le polypropylène chargé par la farine de bois est disposé à absorber de grandes quantités d'eau ce qui engendre une diminution des propriétés mécaniques [29].

Une étude du comportement du composite PP/FB vis-à-vis de l'absorption d'eau en présence et en absence d'agent compatibilisant, comparé à celui de la matrice PP vierge a été réalisée et les résultats sont rapportés en figure 19.

À partir de cette figure 19, on constate que le taux d'absorption d'eau augmente linéairement pendant les premiers jours, pour les échantillons de composite polypropylène chargé de la farine de bois avec et sans l'EBAGMA en le comparant à celui de la matrice polypropylène seule qui enregistre un taux quasi négligeable. Cependant pour le composite contenant l'agent compatibilisant, l'équilibre est atteint

au bout de 20 jours contrairement au composite non compatibilisé où le taux d'absorption continu à augmenter, ce qui démontre que l'addition de l'agent compatibilisant améliore la compatibilité entre la matrice polypropylène et la farine de bois. Ce comportement peut être expliqué par le fait que la farine de bois très hydrophile grâce aux groupements hydroxyles qu'elle contient lesquels vont interagir avec les molécules d'eau environnantes en formant des liaisons hydrogènes. En ajoutant l'EBAGMA, des liaisons chimiques s'établissent entre ses groupements fonctionnels époxydes et les hydroxyles de la cellulose $-OH$ (Schéma 11) [35] ce qui empêche leur liaison avec l'eau. Ainsi, le taux d'absorption d'eau par le matériau composite est limité [29, 77]. M.N.Ichazo et al [42], ont aussi attribué la diminution du taux d'absorption d'eau au changement de la cristallinité du composite en présence du compatibilisant qui est plus importante que celle du composite non compatibilisé. En effet, selon ces auteurs, la région cristalline est imperméable aux pénétrants ce qui fait que l'absorption de l'eau est moins importante dans le composite contenant l'agent compatibilisant.

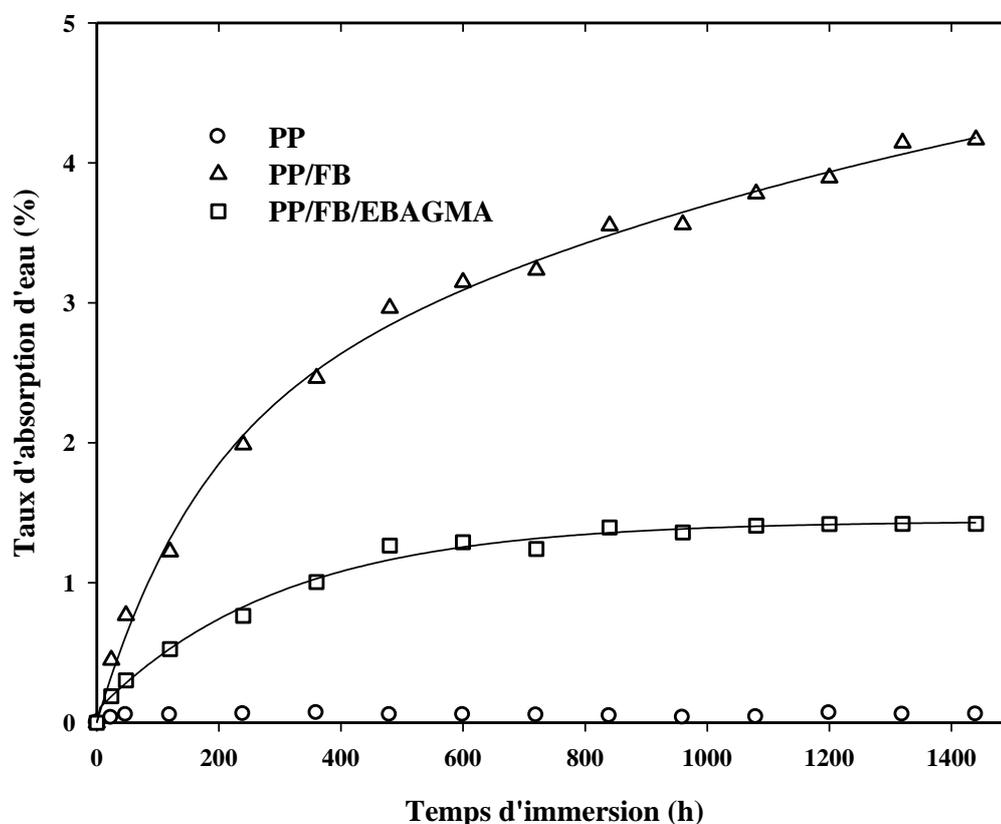


Fig.19 : Évolution du taux d'absorption d'eau par le PP vierge et le composite PP/FB en présence et en absence de l'EBAGMA.

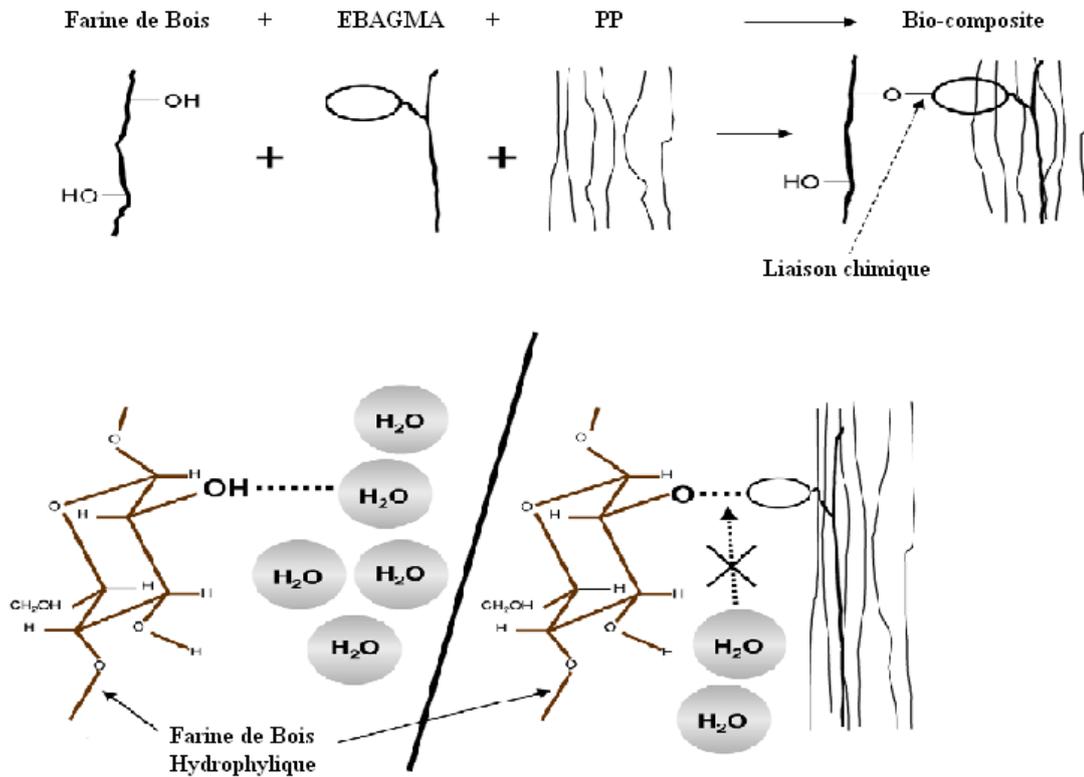


Schéma 11: Représentation schématique de l'interaction entre l'EBAGMA et la FB dans le système composite.

V.1.4 Étude de la Stabilité des Composites par ATG/DTG

La stabilité thermique des composites est un paramètre important pour leur transformation et usage. Leur préparation demande un mélange de ces constituants à des hautes températures. Cependant, à ces conditions la dégradation peut engendrer des effets indésirables qui se répercutent sur quelques propriétés.

La figure 20 montre les thermogrammes obtenus pendant l'analyse thermogravimétrique des échantillons de composites PP/FB en présence et en absence de l'EBAGMA comparés à celui du PP vierge et de la farine seule. À partir de ces résultats on constate que la dégradation du PP se fait en une seule étape contrairement aux composites avec et sans agent compatibilisant qui se dégradent en deux étapes, en raison de la présence de la farine de bois dont la dégradation se fait en trois étapes [29, 95].

En effet le PP se décompose à partir de 400°C et donne principalement du propylène trimère [32]. Au-delà de 500 °C d'autres oligomères et monomères sont aussi formés et environ 0,8 % de produits de carbonisation sont retrouvés en fin de sa décomposition. À l'inverse, la farine présente trois phases de décomposition. La première à 100°C est attribué à l'évaporation graduelle de l'eau absorbée. De 200 °C à 350°C, on a la dégradation de l'hémicellulose et au-delà de 350°C, elle est associée à la décomposition et la condensation des cycles aromatiques de la lignine [30].

En présence de la farine de bois, la température initiale de décomposition de composite PP/FB sans et avec compatibilisant se décale vers les basses températures en comparant avec celle du PP vierge ce qui indique une diminution de leur stabilité thermique. Toutefois, pour le composite PP/FB avec l'agent compatibilisant EBAGMA, la stabilité est améliorée légèrement, ce qui est expliqué par une meilleure compatibilité et adhésion de la farine à la matrice PP [29].

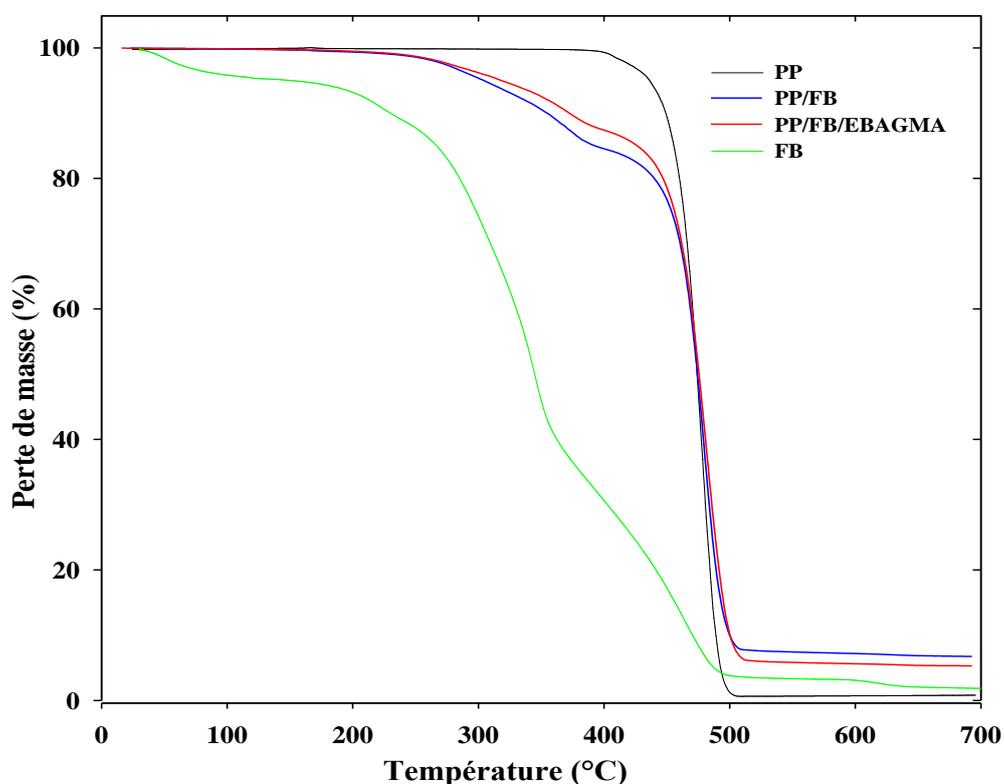


Fig.20 : Thermogrammes ATG du PP, de la FB et du composite PP/FB sans et avec l'EBAGMA.

La figure 21 montre les thermogrammes DTG du PP, PP/FB et PP/FB/EBAGMA. À partir de ces thermogrammes nous avons pu déterminer les températures correspondant à la vitesse maximale de dégradation. Pour le PP, celle-ci est égale à 476,8 °C, avec l'ajout de la farine cette valeur passe à 480,2 °C pour le composite sans compatibilisant et à 481,5°C pour le composite avec l'EBAGMA. Ceci suggère que l'addition de la farine de bois n'accélère pas le processus de dégradation.

Le tableau 5 résume les principales températures de décomposition du PP et des composites. Il est clair que les températures de début de dégradation (T_d), à 50 % ($T_{50\%}$) ainsi que la température correspondant à la vitesse maximale de dégradation (T_{max}) du composite sans agent compatibilisant sont inférieures à celles correspondant au composite compatibilisé ce qui implique une dégradation plus rapide de celui-ci [36].

Tableau 5: Températures de décomposition du PP, PP/FB et PP/FB/EBAGMA.

Echantillon	T_d (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	T_f (°C)	Résidu (%)
PP	415,14	435,5	473,0	476,8	506	0,83
PP/FB	264,28	304,0	474,5	480,2	512	7,00
PP/FB/EBAGMA	267,53	318,0	475,5	481,5	512	5,60

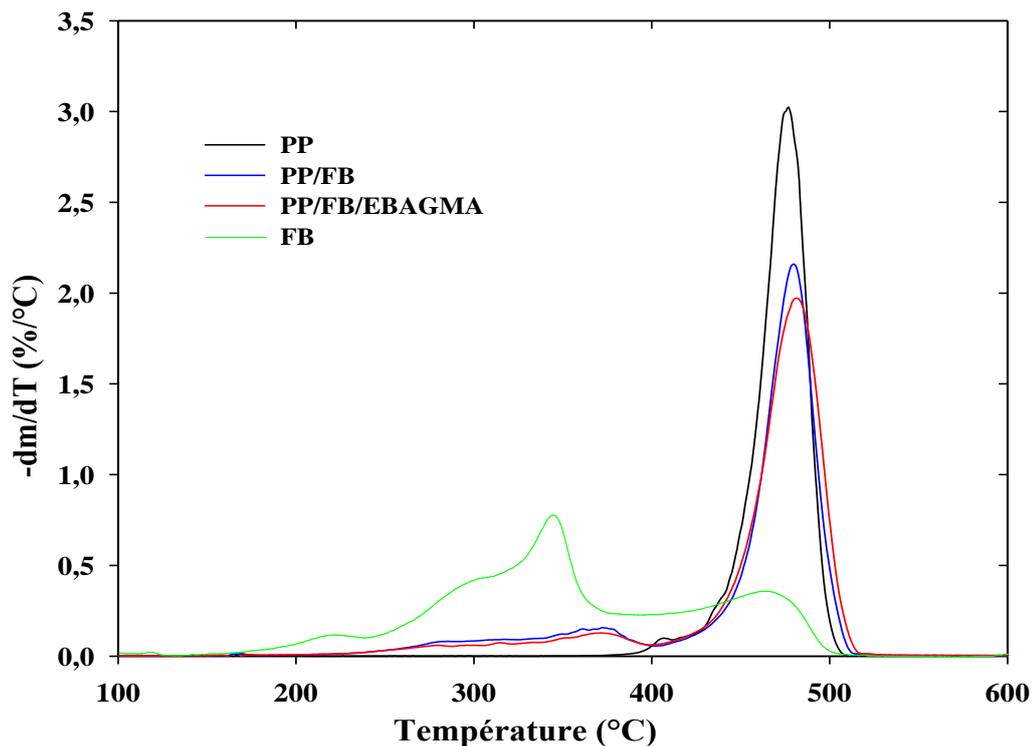


Fig.21 : Thermogrammes DTG du PP, de la FB et du composite PP/FB sans et avec EBAGMA.

Conclusion de la partie 1

L'ensemble de ces résultats montre que l'incorporation de l'agent compatibilisant EBAGMA améliore la dispersion de la farine de bois dans la matrice PP et procure une bonne adhésion au composite. Ce qui se traduit par une bonne résistance à l'absorption d'eau et une bonne stabilité thermique.

PARTIE 2

ÉTUDE DE L'EFFET DU NOMBRE DE CYCLES D'EXTRUSION SUR LA STRUCTURE, LA MORPHOLOGIE ET LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES, THÉRMiques ET RHÉOLOGIE DE COMPOSITES PP/FB

IV.2.1 ANALYSE DE LA STRUCTURE PAR IRTF

L'évolution de la structure moléculaire au cours de la re-transformation a été suivie par spectroscopie IRTF. En effet, les figures 22-a et 22-b montrent les spectres IRTF des films du PP vierge après plusieurs cycles d'extrusion, enregistrés dans la zone des carbonyles et des hydroxyles.

D'après la figure 22-a, on constate l'existence d'une bande d'absorption centrée aux environs de 1722 cm^{-1} , dans le film PP avant exposition. Dans le but d'identifier l'origine de cette bande, nous avons effectué une extraction au soxhlet, avec du chloroforme afin d'éliminer toute traces des stabilisants thermiques existants. Après l'analyse IRTF des films PP avant et après extraction, nous avons constaté la persistance de la bande 1770 à 1700 cm^{-1} assimilée à l'absorption de groupements aldéhyde (1725 cm^{-1}), cétones (1715 cm^{-1}), des acides carboxyliques (1710 cm^{-1}) et des groupements esters (1745 cm^{-1}) ce qui suggère que ces groupements sont issus probablement de la dégradation du polypropylène lors de sa mise en œuvre [96]. Afin d'éliminer l'influence de cette bande initiale, nous l'avons soustraite de celles obtenues au fur et à mesure de l'oxydation.

Avec l'accroissement du nombre de cycles d'extrusion opéré, la bande centrée à 1722 cm^{-1} caractéristique des groupements carbonyles augmente d'intensité. On observe également l'élargissement de l'épaule à 1680 et la bande à 1640 cm^{-1} qui indique la formation davantage de groupements insaturés α , β -cétoniques ainsi que les insaturations vinyliques.

La même figure montre aussi l'apparition d'un épaulement à 1780 cm^{-1} relatif aux groupements γ -lactones et aux per-esters. *H.Hinsken et al* [96] ont fait un état sur les mécanismes de dégradation du PP lors de sa transformation à l'état fluide. D'après ces auteurs, la dégradation du PP donne lieu à une diminution de la masse moléculaire du polymère et d'une réduction simultanée de sa distribution. Á l'égard de la structure moléculaire, ils ont montré que les réactions de dégradation conduisent à des produits contenant des insaturations et des groupements carbonyles. Selon ces auteurs, les changements sont d'autant plus importants que le nombre de cycles de transformation est élevé. D'un autre côté, *G.Guerrica et al* [79] et *A.Gonzalez et al* [78], ont montré que la dégradation au cours de plusieurs cycles de transformation du PP par injection ou extrusion simple, ne rejoint pas les mécanismes proposés par *H.Hinsken et al* [96]. *G.Guerrica et al* ont expliqué ceci par la présence de stabilisants dans le PP utilisé, ce qui a entravé la formation de groupements d'oxydation. Par contre, *A.Gonzalez et al* ont avancé que l'oxydation n'a pas eu lieu à cause de l'absence de l'oxygène dans l'extrudeuse. *Q.Xiang et al* [82] de leur côté ont enregistré une augmentation de l'absorbance de 1800 à 1675 cm^{-1} au cours de plusieurs cycles d'injection, ce qui est un indicateur d'une dégradation thermique. Cependant, le processus d'oxydation devient de plus en plus prononcé après les 7^{ème} et 8^{ème} cycle. Jusqu'au 8^{ème} cycle, les carbonyles ont montré une absorption relativement forte à 1722 cm^{-1} , après quoi elle augmente rapidement à 1736 cm^{-1} . L'absorption à $1725\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$ est assignée aux aldéhydes et cétones, et celle à $1745\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$ aux groupements esters. Ils ont constaté aussi, l'apparition d'un nouveau pic à 1640 cm^{-1} caractéristique de l'absorption des groupements insaturés vinyliques. Ces résultats confirment ceux de *H.Hinsken et al* [96] et sont également en accord avec les résultats trouvés dans notre étude.

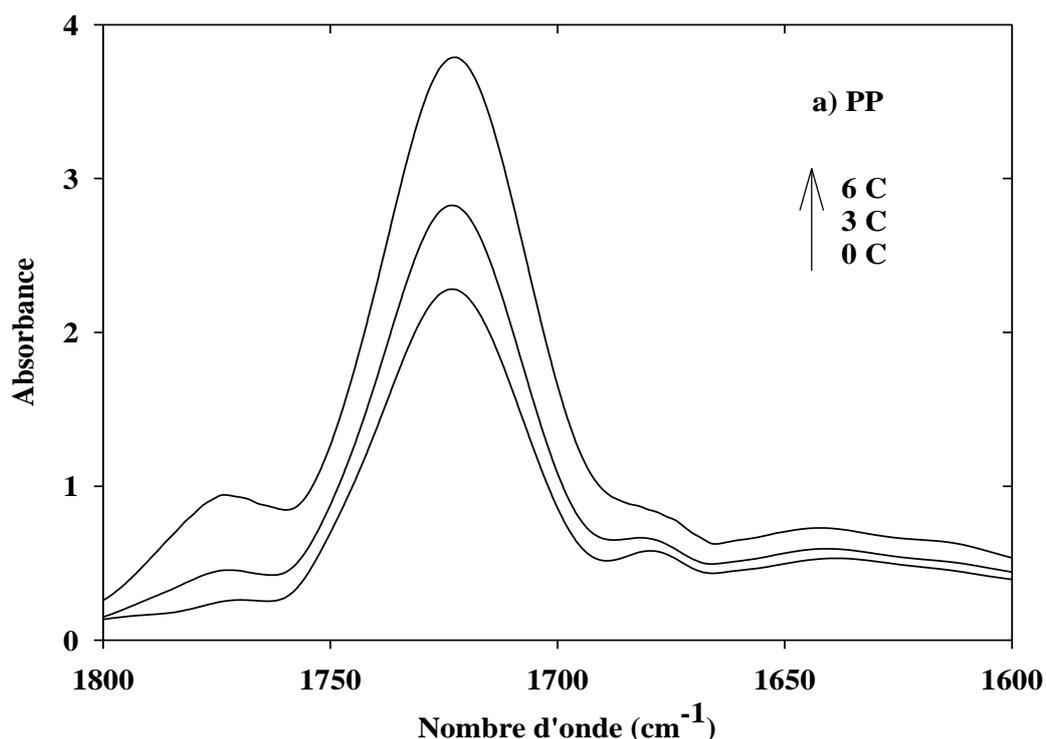


Fig.22-a : Spectres IRTF enregistrés dans la région des carbonyles pour le PP vierge avant et après 3 et 6 cycles de transformation.

A partir de la figure 22-b, qui montre les spectres IRTF du PP vierge enregistrés dans la zone des hydroxydes, on constate une évolution des absorbances à $3450-3350\text{ cm}^{-1}$ et l'apparition d'un épaulement à 3550 cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques des vibrations d'élongation des groupements -OH dans les alcools, les hydroperoxydes et les acides carboxyliques. L'intensité de ces bandes est moins importante que celle des carbonyles, et ceci peut être dû à la vitesse de décomposition des hydroperoxydes plus importante. Il est connu que les hydroperoxydes sont les composés intermédiaires qui se forment d'un processus d'oxydation. Ils sont très instables au delà de 150°C , et leur décomposition comme le montre la réaction 3 du schéma 1 donne des produits plus réactifs (radicaux alkoxydes et hydroxydes) [97].

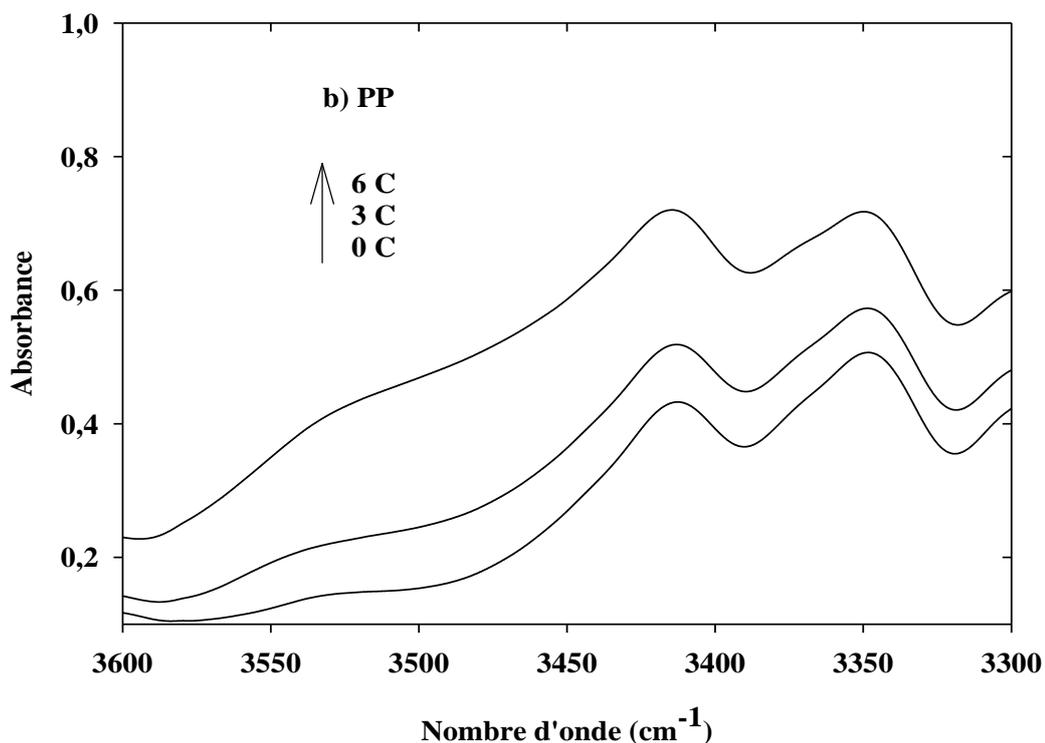
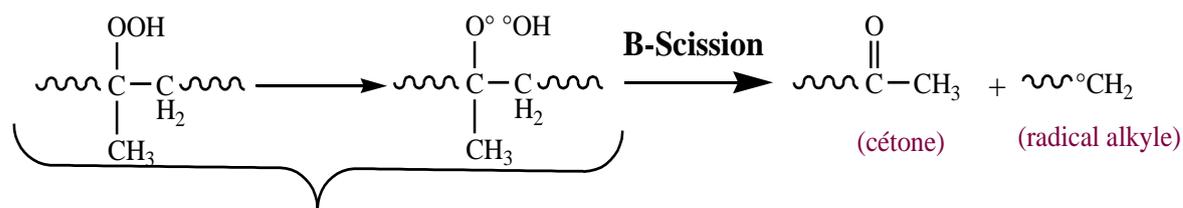
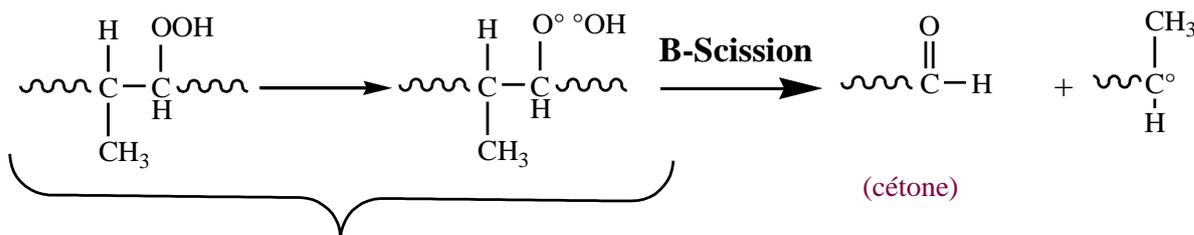


Fig.22-b : Spectres IRTF enregistrés dans la région des hydroxyles pour le PP vierge avant et après 3 et 6 cycles de transformation.

Vu l'augmentation de l'absorption des carbonyles trouvés, il est clair que la réaction de propagation du mécanisme d'oxydation par scission des chaînes des macro radicaux alkoxyles formé après décomposition des hydroperoxydes tertiaires et secondaires est prépondérante. Ce qui conduit à la formation de groupements aldéhydes et cétones suivant les réactions du schéma 12. La réaction de propagation par arrachement des hydrogènes reste secondaire par défaut d'oxygène lors de la transformation.



Décomposition d'hydroperoxyde tertiaire



Décomposition d'hydroperoxyde secondaire

Schéma 12: Réactions de décomposition des hydroperoxydes secondaires et tertiaires.

Selon [66], les aldéhydes qui sont des produits très réactifs s'oxydent rapidement pour donner des peracides ou des peresters, selon la réaction du schéma 13.

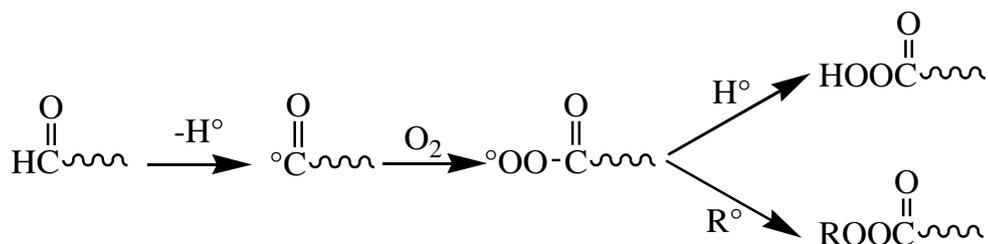


Schéma 13: Réaction d'oxydation des aldéhydes.

Les figures 23 et 24 montrent les spectres IRTF enregistrés, respectivement, pour le composite vierge et compatibilisé avant et après 6 cycles de transformation. D'après ces résultats, aucun changement notable n'est observé dans la structure moléculaire des composites après le 6^{ème} cycle, par comparaison aux spectres initiaux des composites respectifs contrairement à ce qui a été trouvé pour le PP vierge.

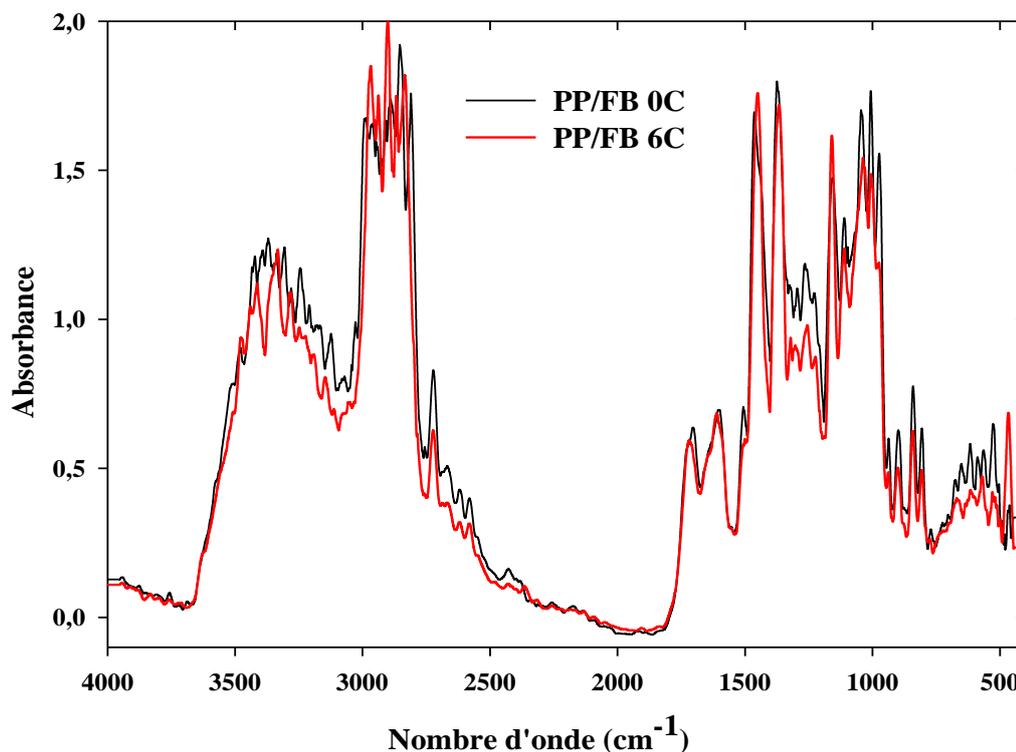


Fig.23 : Spectres IRTF enregistrés pour le PP/FB avant et après 6 cycles de transformation.

Pour une meilleure comparaison, une étude de la cinétique d'oxydation par évaluation de l'indice des carbonyles, pour le PP vierge et le composite PP/FB et PP/FB/EBAGMA a été faite. Les résultats obtenus sont représentés en figure 25. D'après ces résultats, on constate une croissance linéaire de l'indice des carbonyles des films PP, contrairement à celui des composites en présence et en absence d'agent compatibilisant qui reste quasi stationnaire dès le 1^{ème} cycle. Ceci ne peut être expliqué que par le rôle stabilisant joué par la farine de bois incorporée dans les composites.

Selon la littérature [9, 98, 99], les lignines contenue dans les matériaux cellulosiques, sont considérées comme des polymères phénoliques. Ils agissent comme piègeurs de radicaux et leur efficacité est d'autant plus importante que leur solubilité est meilleure dans les matrices telle que le polypropylène. Ceci est assuré dans notre cas par l'agent compatibilisant EBAGMA et qui grâce à ces groupements époxydes

qui réagissent avec les groupements hydroxyles, améliore l'affinité entre la farine de bois et la matrice PP. En plus, différentes liaisons de type Van Der Waals s'établissent vu les deux structures, ce qui améliore davantage la compatibilité. La présence de groupements d'oxydation dans les formulations initiales des composites avant leur recyclage a joué également un rôle favorable vis à vis de leur stabilité. Ceci est clairement constaté dans le composite sans compatibilisant qui a montré une vitesse d'oxydation quasi constante mais qui est légèrement supérieure à celle du composite contenant l'agent compatibilisant.

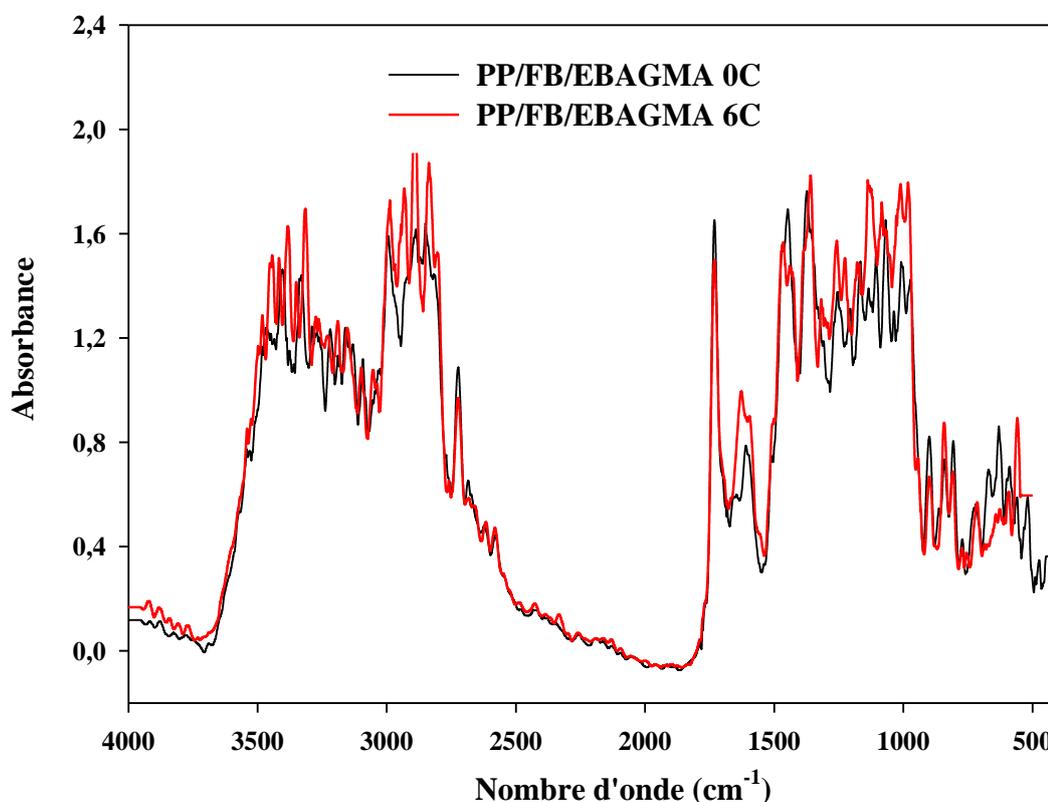


Fig.24 : Spectres IRTF enregistrés pour le PP/FB/EBAGMA avant et après 6 cycles de transformation.

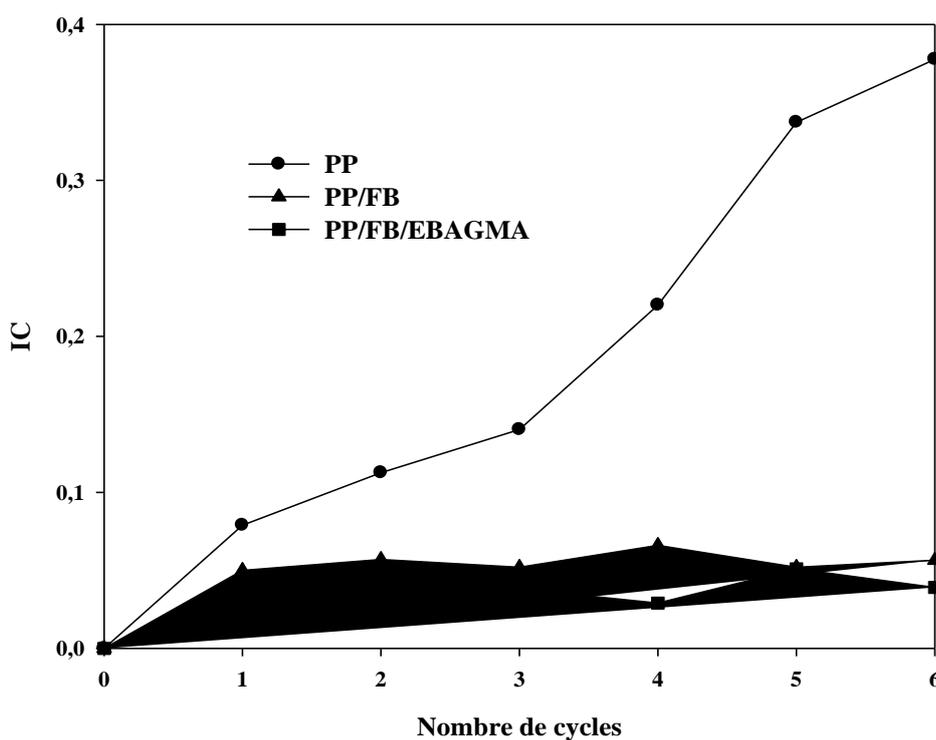


Fig.25 : Evolution de l'indice des carbonyles des films PP et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA en fonction du nombre de cycle de transformation.

La stabilité apportée aux composites par la farine de bois, par rapport à la matrice polypropylène, peut être exprimée par l'évaluation du critère de demi vie pour chaque formulation relevé à « IC=0.1 ». Les valeurs sont regroupées dans le tableau 6.

D'après ces valeurs, il est clair que le polypropylène non chargé est très vulnérable au recyclage. Après pratiquement deux cycles de transformation, il atteint sa demi vie contrairement aux composites qui au 6^{ème} cycle n'ont pas encore atteint leur demi-vie.

Tableau 6: Valeurs des demi-vies pour le nombre de cycle de transformation.

<i>Formulation</i>	<i>PP</i>	<i>PP/FB</i>	<i>PP/FB/EBAGMA</i>
<i>Demi-vie (IC=0,1)</i>	2 cycles	/	/

V.2.2 ÉTUDE DE L'EFFET DU NOMBRE DE CYCLE SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

La dégradation des matériaux polymères se manifeste sous plusieurs aspects aux deux échelles micro et macroscopique. Ceci se répercute sur les propriétés de ces matériaux, notamment les propriétés mécaniques. Le suivi de ces dernières est un facteur indicatif de l'état de dégradation qu'a subi le matériau par n'importe quel mode de vieillissement. Une étude de l'effet du nombre de cycle de transformation sur les propriétés mécaniques du PP vierge et de composites PP/FB sans et avec compatibilisant, a été réalisée.

La figure 26 montre l'évolution du module d'Young de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA en comparaison avec celui de la matrice PP vierge. D'après ces résultats, on constate une augmentation du module d'Young du PP vierge avec l'ajout de la farine de bois. Initialement, on a enregistré une valeur de 1270 MPa pour le PP vierge contre 1366 MPa pour le composite PP/FB. Cette augmentation est attribuée d'une part à la substitution de la matrice PP par la charge cellulosique plus rigide et d'autre part à la présence de cette charge qui restreint la mobilité et la déformabilité des chaînes moléculaires de la matrice PP [100-102]. Avec l'ajout de l'agent compatibilisant EBAGMA le module d'Young s'accroît davantage pour atteindre 1884 MPa. Selon la littérature [103], cette croissance est attribuée à l'effet bénéfique de l'agent compatibilisant, qui contribue à l'augmentation du module interfacial. Ce dernier qui correspond au module du polymère dans l'interface matrice/charge. Cette amélioration du module interfacial engendre une diminution encore plus importante de la mobilité des chaînes moléculaires de la matrice polypropylène, qui sont étroitement liées à la charge cellulosique grâce à la présence de cet agent.

À partir de la figure 26, on constate également que le module d'Young des composites vierge et compatibilisé n'est pas affecté significativement par la re-transformation, à l'inverse du PP vierge qui a subi une chute considérable de son module après une légère augmentation aux premiers cycles. Comme on peut le voir, au bout de trois cycles de transformation, une baisse de plus de 30 % est enregistrée pour

le PP vierge contre 2 et 5 % correspondant, respectivement, au composite PP/FB et PP/FB/EBAGMA. Selon H.M.da Costa et al [76] et H.Hinsken et al [96], le mécanisme de dégradation des polyoléfines en général et du PP en particulier à l'état fluide durant la re-transformation, donne lieu à une diminution significative de la masse moléculaire du polymère ainsi qu'une réduction simultanée de sa distribution. Ceci engendre une perte considérable des principales propriétés mécaniques et un jaunissement du matériau ainsi que sa fragilisation. L'augmentation du module d'Young du PP enregistrée au premier cycle est probablement dû à l'augmentation de sa cristallinité après sa dégradation qui facilite le réarrangement des petites chaînes moléculaires [79]. Mais au-delà du second cycle, l'augmentation de la cristallinité ne peut compenser la chute du module du fait de la dégradation importante qu'a subi le matériau.

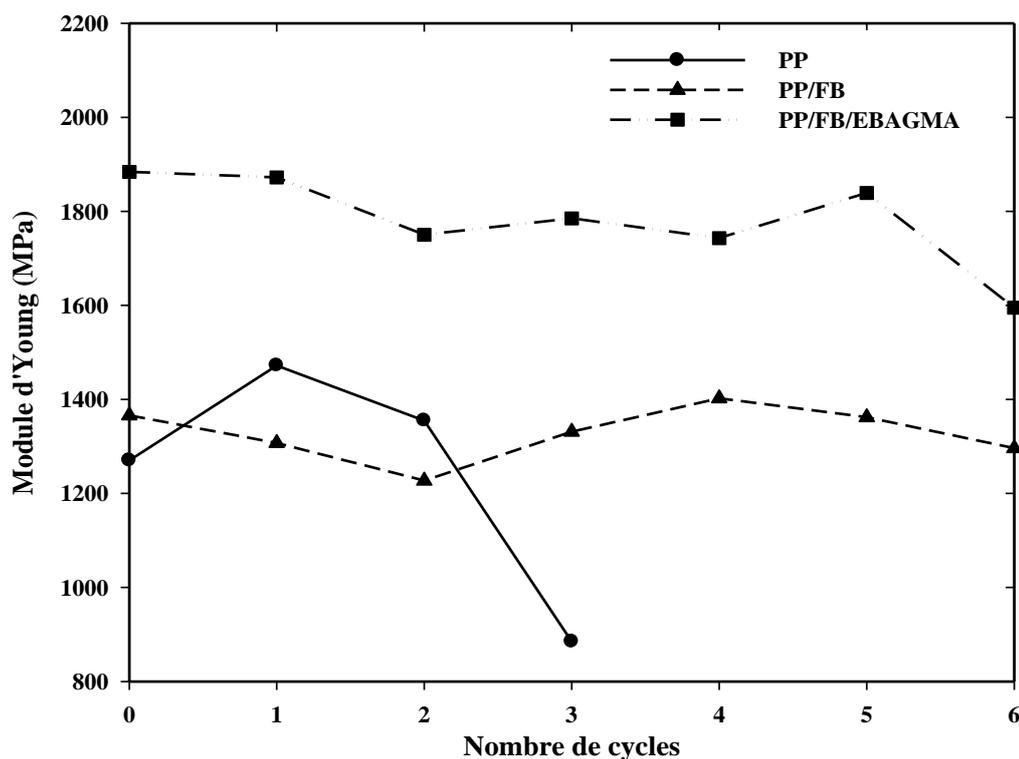


Fig.26 : Effet du nombre de cycles de transformation sur le module d'Young des films PP et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA.

La figure 27, montre l'évolution de la contrainte à la rupture de composites PP/FB avec et sans l'EBAGMA, en comparaison avec celle de la matrice PP vierge. D'après ces résultats, la contrainte à la rupture enregistrée pour le PP est de 34 MPa. Cette valeur a diminué de 40 % avec l'incorporation de 20 % de farine de bois. Ceci est expliqué par une mauvaise dispersion de la farine de bois dans la matrice polypropylène qui a engendré un affaiblissement de l'adhésion interfaciale des constituants du composite. Cette adhésion est indispensable pour le transfert des contraintes de la matrice à la charge [43, 103].

L'ajout de 10 % d'EBAGMA a amélioré d'environ 17 % la contrainte à la rupture qui passe de 20 à 24MPa pour le PP/FB/EBAGMA. Cette amélioration est généralement attribuée à la consolidation de l'adhésion interfaciale entre la matrice PP et la farine de bois. La présence de groupements hydroxyles sur la surface de cette dernière a permis l'établissement de fortes interactions entre les groupements fonctionnels de l'agent compatibilisant et la farine de bois, tandis que la partie apolaire de l'agent interagit avec la matrice PP.

Avec l'augmentation du nombre de cycles de transformation, la contrainte à la rupture du PP vierge a baissé considérablement pour atteindre 9MPa au bout du troisième cycle. Contrairement à cela, les contraintes à la rupture des composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA, ne semblent pas être affectées par la re-transformation. Après une faible diminution de celle-ci pour le PP/FB, on a enregistré presque un pseudo plateau jusqu'au sixième cycle et une pseudo stabilité dès le premier cycle pour le composite PP/FB/EBAGMA.

La littérature [84] rapporte que le recyclage de composite polymère/fibre, induit fréquemment une diminution des propriétés physiques de ces composites. Cette diminution est entraînée par la baisse de la masse moléculaire de la matrice ainsi qu'à la détérioration de la longueur des fibres. Néanmoins, cette diminution possible de la masse moléculaire semble ne pas affecter les propriétés mécaniques des composites notamment ceux chargés par des fibres de kenaf ou de coques de riz. D'une autre part, *M.D.H.beg et al* [3] ont montré contrairement à *V.Srebrenkoska et al* [84], une

augmentation du module d'Young et de la résistance en traction des composites PP/fibres de pin et de Kraft après 2 cycles d'injection, au-delà, une diminution de ces propriétés mécaniques est enregistrée. Ces auteurs ont renvoyé cette augmentation de la rigidité et de la résistance en traction des composites, à l'amélioration de la dispersion des fibres dans la matrice PP, mais au-delà de 2 cycles une altération de la longueur des fibres provoquée au cours de la série de cycles d'injection, a engendré une baisse dans ces propriétés mécaniques.

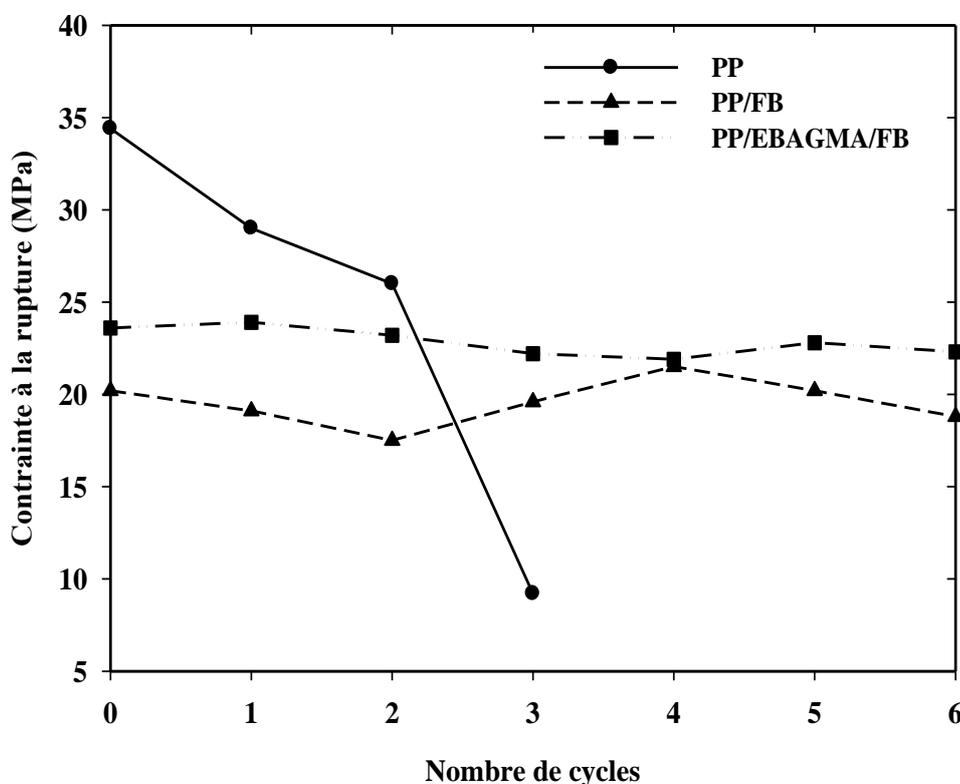


Fig.27 : Évolution de la contrainte à la rupture des films PP et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA avec le nombre de cycles.

La figure 28, montre l'effet de nombre de cycles de transformation sur la déformation à la rupture du PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA. À partir de cette figure, on constate initialement une baisse dramatique de la déformation à la rupture des composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA à 0 cycle par rapport à la matrice vierge, qui exhibe un comportement ductile à température ambiante avec une

déformation à la rupture de 0.51 mm/mm (51%). Avec l'addition de 20 % de farine de bois, les composites passent à un comportement fragile. Cette diminution attendue de la déformation à la rupture dans le cas de ces composites est dû à l'utilisation d'une charge rigide et aux fortes interactions créées entre la matrice polymère et la charge assurées par l'EBAGMA, ce qui engendre une faible mobilité des chaînes macromoléculaires donc une faible déformabilité [83, 100, 104].

L'augmentation du nombre de cycles de transformation provoque une chute brutale de la déformation à la rupture de la matrice PP vierge mais n'affecte pas considérablement celle du composite PP/FB/EBAGMA. Pour le PP/FB, la déformation à la rupture augmente pour les deux premiers cycles puis diminue pour se stabiliser au-delà du troisième cycle.

Selon *H.M.da Costa et al* [76], les propriétés mécaniques à la rupture, notamment la contrainte, la déformation ainsi que l'énergie de rupture du PP vierge sont très affectées par le nombre de cycle de transformation. Ceci est expliqué par *H.Hinsken et al* [96] et par *G.Guerrica et al* [79] par la diminution de la masse moléculaire des chaînes du PP qui ont subi une β -scission des chaînes, engendrée par la coexistence de cisaillement et de température élevée. *V.A.Gonzalez et al* [78] ont montré que les chaînes à haut poids moléculaires sont les plus touchées par ce phénomène et qu'elles se réduisent d'environ la moitié. Ces auteurs affirment également l'absence de molécules à faible poids moléculaire ce qui indique que la β -scission des chaînes a eu lieu loin des bouts de chaînes en raison de la concentration de la tension à proximité du centre de la chaîne macromoléculaire. Et selon *H.M.da Costa et al* [81], la réduction du poids moléculaire empêche également l'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires ce qui limite la formation d'un réseau cristallin physique, donc diminue la déformation du PP. En se référant à l'étude réalisée par *A.Bourmaud et al* [83], l'augmentation de la déformation à la rupture du composite PP/FB au deux premiers cycles est attribué au déchaussement des particules de la farine de bois, de la matrice polypropylène en raison de leur mauvaise adhésion. Au-delà du second cycle, la déformation à la rupture se voit en baisse. Ceci indique

une meilleure adhésion de la charge à la matrice qui génère un affaiblissement de la mobilité des chaînes macromoléculaires. Cette immobilité se maintient avec l'augmentation du nombre de cycles de transformation, dans le cas du composite PP/FB/EBAGMA. Ce qui explique l'amélioration davantage, de l'adhésion interfaciale des constituants du composite, grâce aux fortes interactions créées entre ces derniers.

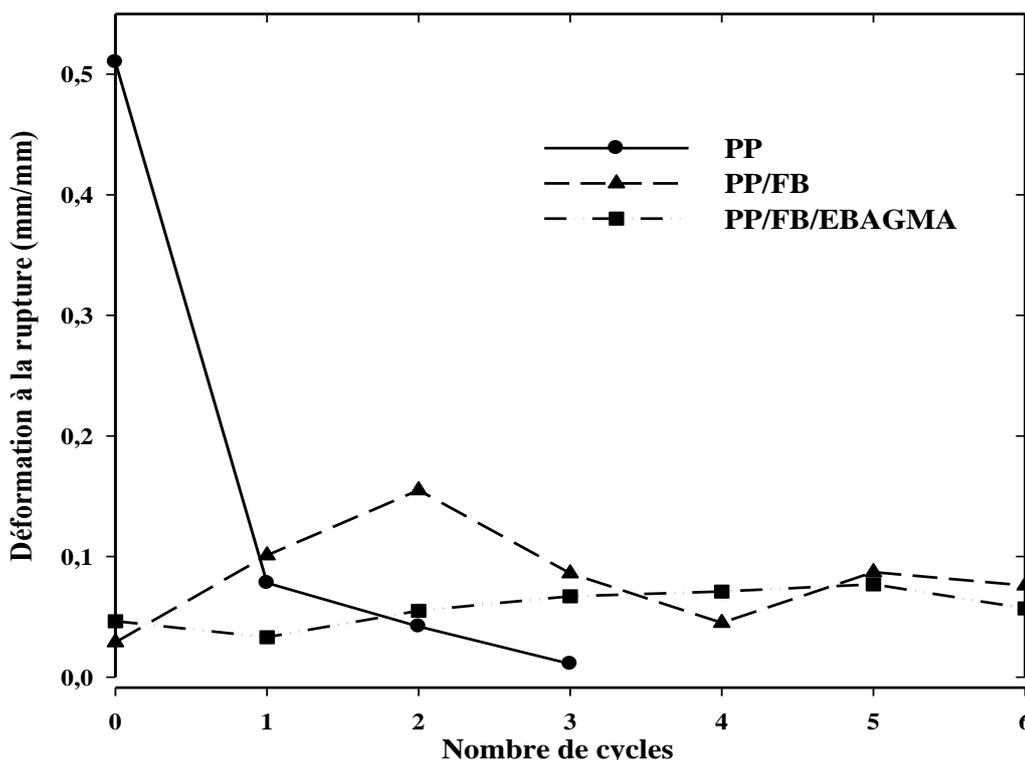


Fig.28 : Effet du nombre de cycles de transformation sur la déformation à la rupture des films PP et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA.

V.2.3 ANALYSE DE LA MORPHOLOGIE PAR MEB

La morphologie des composites est examinée par MEB sur des surfaces fracturées d'échantillons de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA, avant et après 6 cycles de transformation.

Les figures 29-a et b et 30-a et b montrent les micrographes, respectivement, de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA avant et après 6 cycles de transformation. On constate après plusieurs cycles une surface plus au moins homogène où la charge

cellulosique ne se distingue plus de la matrice polypropylène. Ceci ne peut être que le résultat d'une meilleure adhésion interfaciale entre la charge et le PP et qui est favorisée par les interactions formées, d'une part, entre les produits d'oxydation existants dans le PP et les groupements hydroxyles de la farine [105], et d'autre part, entre les groupements fonctionnels de l'agent compatibilisant utilisé et les OH de la farine. Ces résultats confirment ceux obtenus dans la partie mécanique et sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature [3, 83, 84]. Il est à noter également, qu'avec l'augmentation du nombre de cycles, la taille des particules de la farine de bois diminue ce qui favorise encore une bonne dispersion de la charge dans la matrice et moins d'agrégation de celle-ci [3, 83].

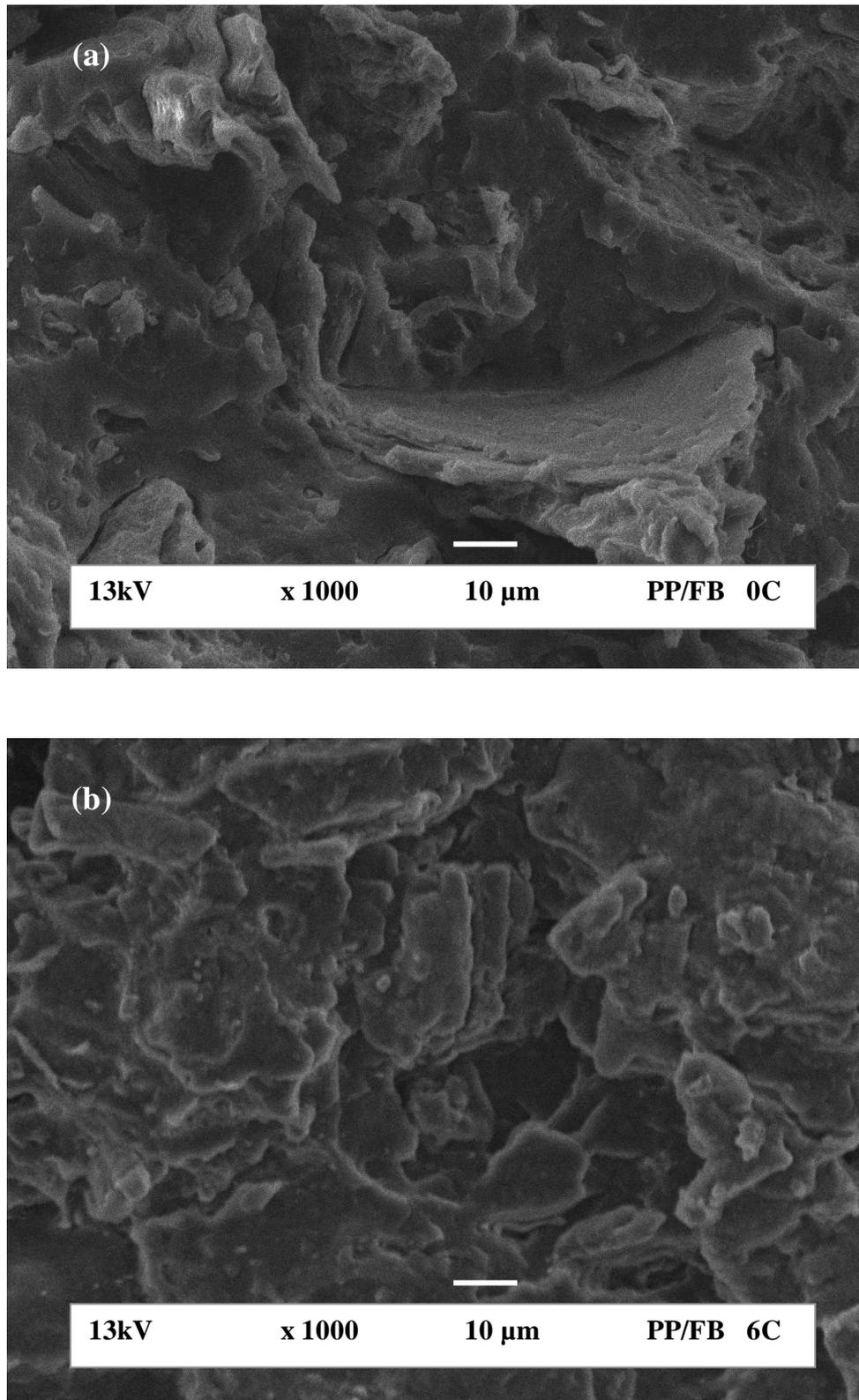


Fig.29 : Micrographie en MEB de la surface fracturée du PP/FB avec une amplification de 1000, avant et après 6 cycles.

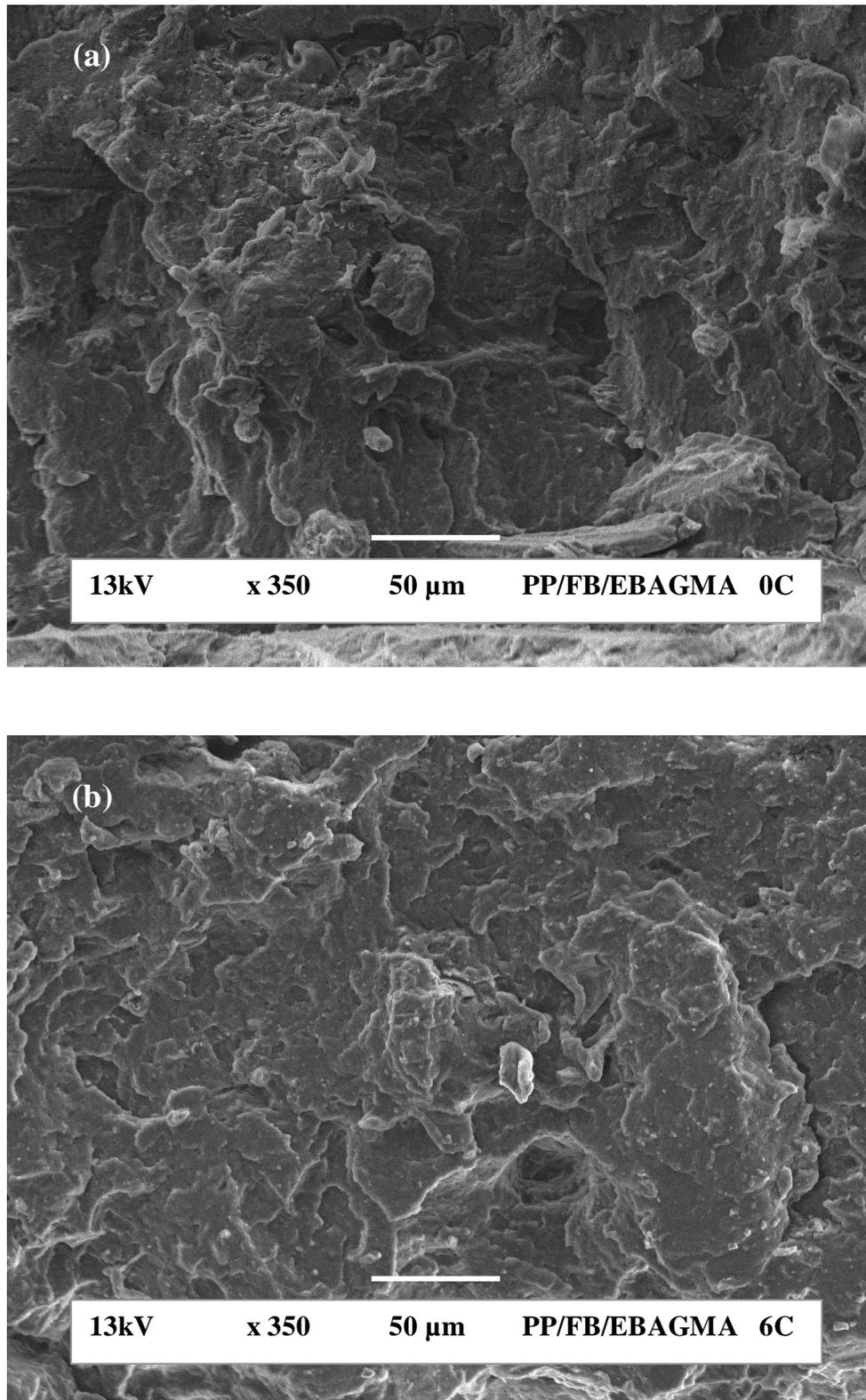


Fig.30 : Micrographie en MEB de la surface fracturée du PP/FB/EBAGMA avec une amplification de 350, avant et après 6 cycles.

V.2.4 ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES

V.2.4.1 Détermination des propriétés thermiques (ΔH_c , ΔH_f , T_f et T_c) et de la cristallinité X_c par DSC

L'effet du nombre de cycles de transformation sur les propriétés thermiques de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA en comparaison avec celle du PP vierge est étudié. Les résultats obtenus sont présentés en figures 31, 32 et 33 correspondantes, respectivement, aux thermogrammes endothermiques enregistrés au cours du second chauffage de tous les échantillons avant et après plusieurs cycles d'extrusion.

Après analyse de ces thermogrammes, on constate une diminution de la température de fusion du PP vierge avec l'augmentation du nombre de cycles. Au 6^{ème} cycle, cette température a baissé de 12°C par rapport à la valeur initiale égale à 164,7°C. Alors que celle des composites reste quasiment stable ce qui signifie que la structure n'a subi aucun changement. Selon *Rabello et White* [106] et [81], la température de fusion reflète l'effet de molécules dégradées sur la formation de la phase cristalline. Le matériau recristallisé contient à la fois de petites molécules en raison du processus de scission des chaînes mise en jeu, mais aussi défectueuses due à la présence de groupements tel que les carbonyles et les hydroperoxydes. Par conséquence, une réduction de la température de fusion est observée.

En parallèle, une augmentation de l'enthalpie de fusion du PP vierge est notée au bout du 3^{ème} cycle ce qui confirme le résultat précédent. La diminution enregistrée au 6^{ème} cycle n'exclut pas un état de dégradation thermomécanique plus avancé des chaînes macromoléculaires du PP. Mais ceci est probablement dû à l'existence de diverses irrégularités structurelles issues de l'oxydation du PP (peroxydes et carbonyles) ainsi qu'à la présence de ramifications sur les chaînes principales. Ces facteurs empêchent l'arrangement des chaînes donc la formation de cristaux réguliers ce qui diminue en conséquence leur enthalpie nécessaire à la fusion.

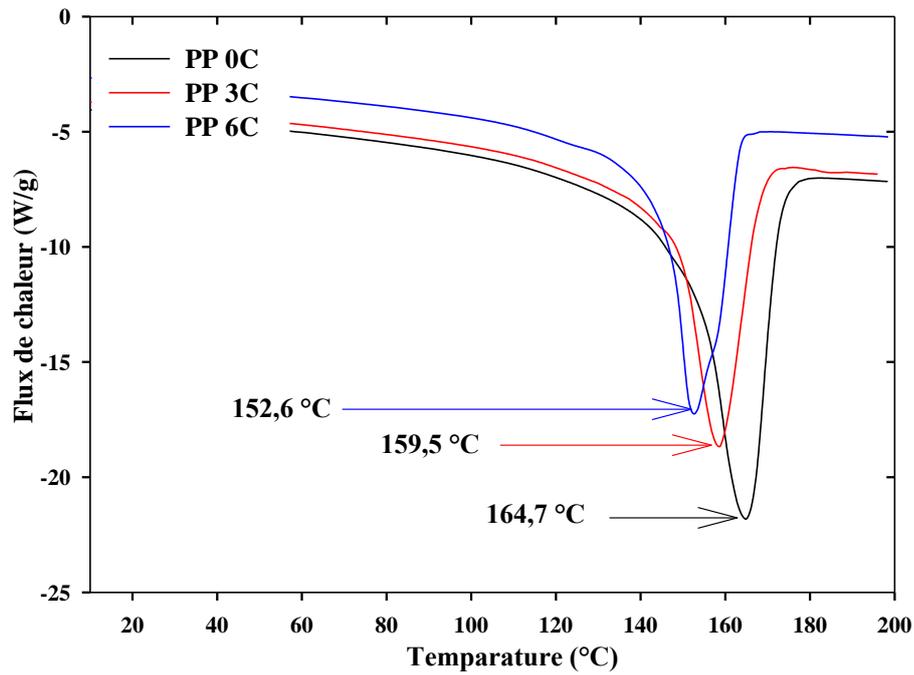


Fig.31: Thermogrammes endothermiques enregistrés pour le PP avant et après plusieurs cycles d'extrusion.

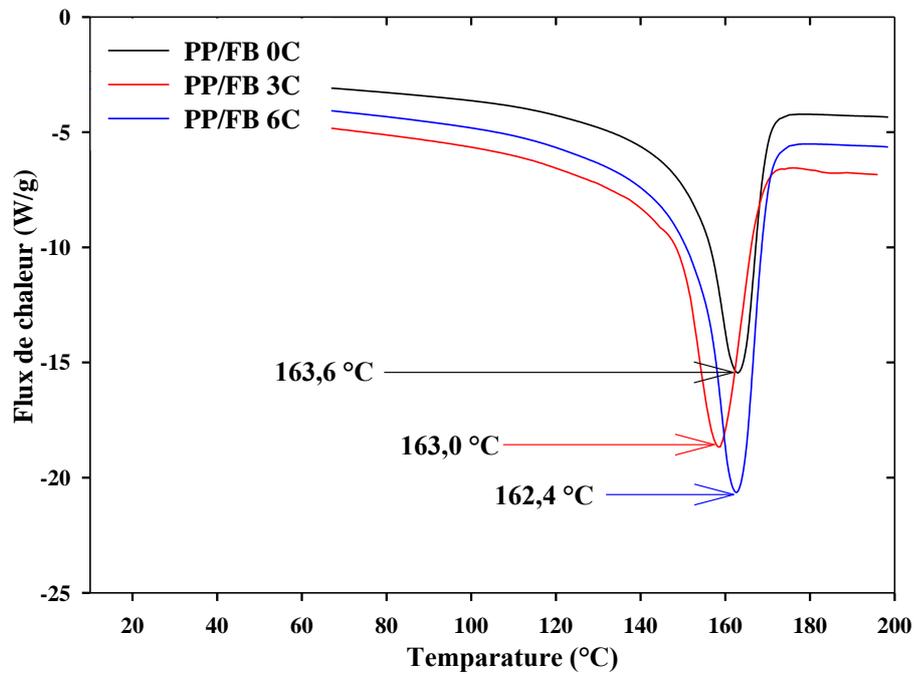


Fig.32 : Thermogrammes endothermiques enregistrés pour le PP/FB avant et après plusieurs cycles d'extrusion.

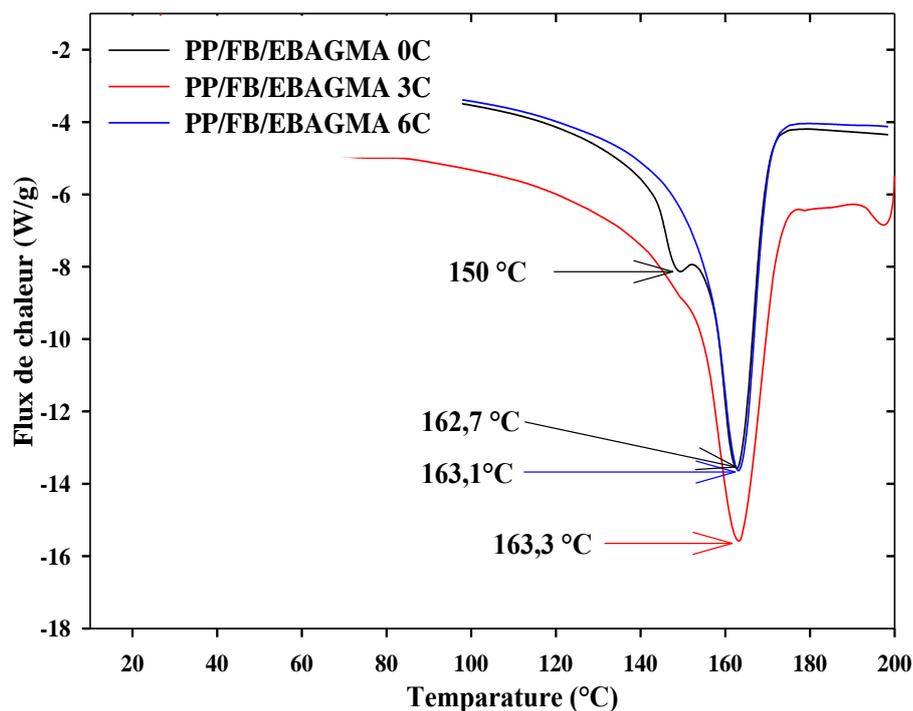


Fig.33 : *Thermogrammes endothermiques enregistrés pour le PP/FB/EBAGMA avant et après plusieurs cycles d'extrusion.*

Les figures 34-a, 34-b et 34-c montrent les thermogrammes exothermiques enregistrés, respectivement, pour des échantillons de PP, de PP/FB et de PP/FB/EBAGMA, à différents cycles d'extrusion.

Les températures de cristallisation déterminées à partir du maximum des pics exothermiques, montrent une hausse pour les échantillons de PP vierge et de composite PP/FB. Celles-ci ont augmenté de plus de 4°C pour le premier et de 2°C pour le second. Tandis que celle du PP/FB/EBAGMA ne subit pratiquement aucun changement notable. Cette variation peut être expliquée par la vitesse de cristallisation croissante dans ces deux cas, qui permet d'obtenir des sphérolites de petites tailles. Ce qui fait diminuer en parallèle les enthalpies de cristallisations (Tableau 7).

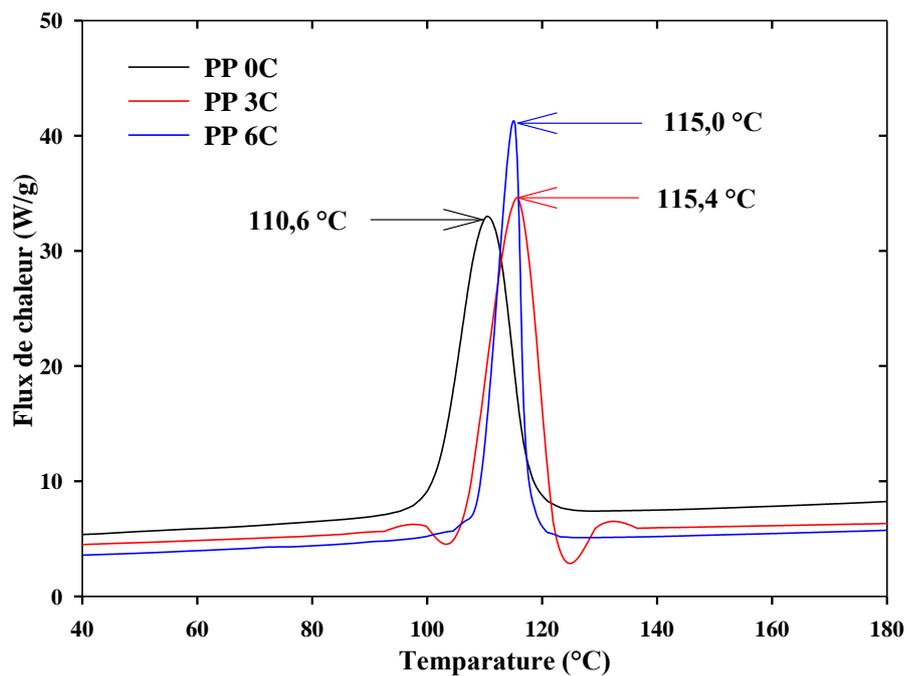


Fig.34-a : Thermogrammes exothermiques enregistrés pour le PP avant et après plusieurs cycles d'extrusion.

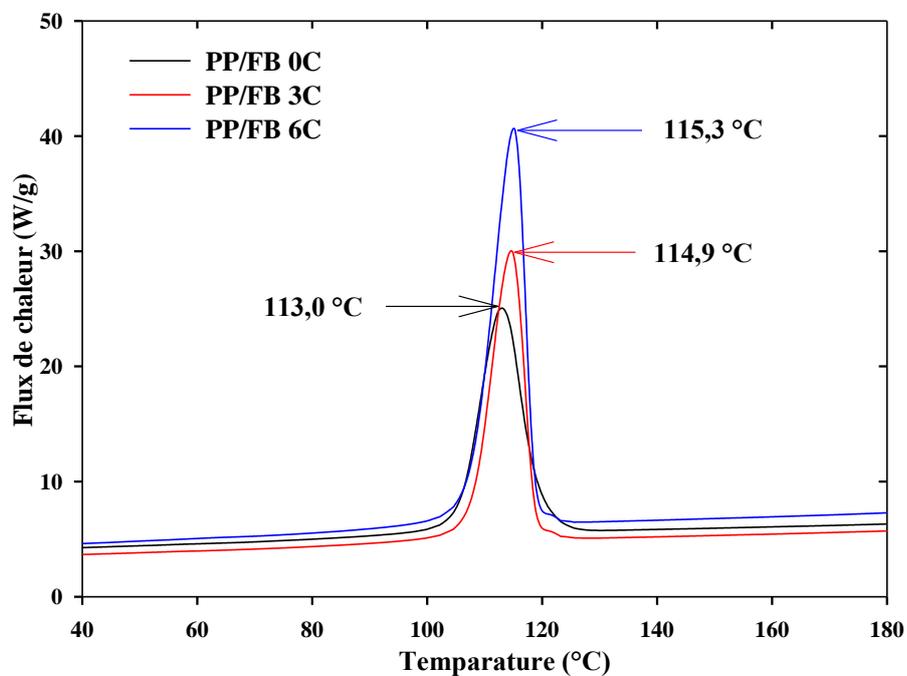


Fig.34-b : Thermogrammes exothermiques enregistrés pour le PP/FB avant et après plusieurs cycles d'extrusion.

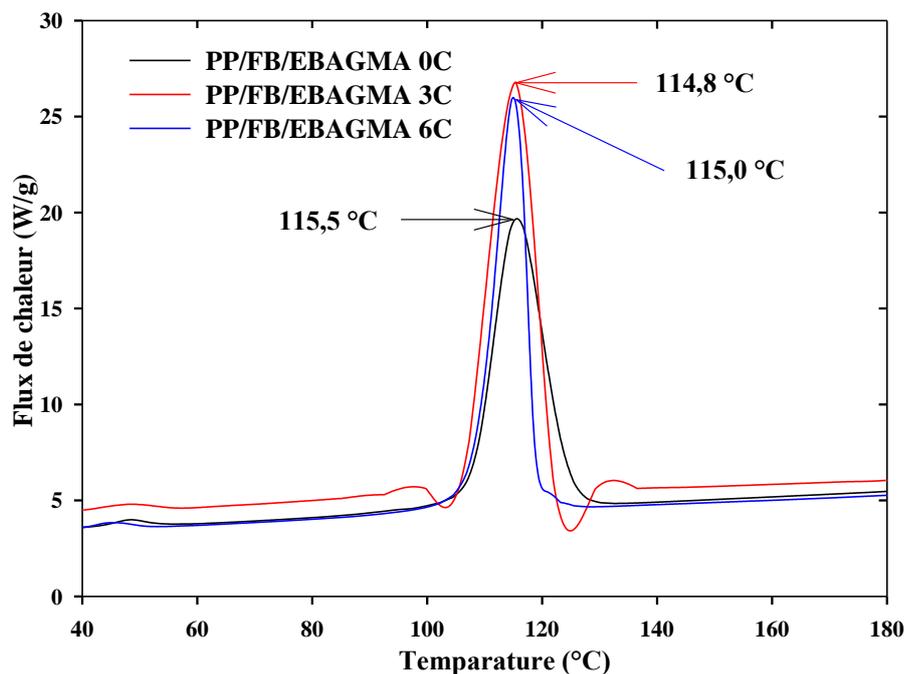


Fig.34-c : Thermogrammes exothermiques enregistrés pour le PP/FB/EBAGMA avant et après plusieurs cycles d'extrusion.

Par ailleurs, la détermination de la cristallinité (Tableau 7) a révélé, d'un côté pour le polypropylène, une augmentation au 3^{ème} cycle due à la possibilité d'une mobilité plus importante des petites chaînes formées, donc une réorganisation de ces chaînes. Ceci a été suivi d'une baisse au 6^{ème} cycle, qui est expliquée par la prédominance de facteurs défavorables à la cristallisation, cités auparavant.

D'un autre côté, la cristallinité du PP/FB a montré une diminution, ce qui peut être attribué à la présence de la farine de bois qui a inhibé le phénomène de cristallisation dans le composite, de ce fait l'enthalpie de fusion a également diminué. Par contre, la cristallinité du PP/FB/EBAGMA ne semble pas être affecté par cette série de nombre de cycles.

Tableau 7: Évolution des propriétés thermiques du PP et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA avec le nombre de cycles.

Echantillon	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	Xc (%)
PP 0C	164,7	94,2	110,6	93,9	49,63
PP 3C	159,5	95,1	115,4	94	50,11
PP 6C	152,6	83,9	115,0	85,5	44,21
PP/FB 0C	163,6	97,5	113,0	96,75	46,65
PP/FB 3C	163,0	85,13	114,9	85,5	40,73
PP/FB 6C	162,4	90,75	115,3	91,25	43,42
PP/FB/EBAGMA 0C	162,7	98,45	115,5	91,71	47,10
PP/FB/EBAGMA 3C	163,3	98,03	114,8	93,91	46,91
PP/FB/EBAGMA 6C	163,1	99,82	115,0	96,25	47,76

V.2.4.2 Détermination de la cristallinité Xc par la DRX

Les figures 35, 36 et 37 montrent, respectivement, les diffractogrammes du PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA avant et après 3 et 6 cycles de transformation.

D'après ces résultats, on constate la disparition du pic à 2θ égale à $16,1^\circ\text{C}$ avec l'augmentation du nombre de cycles de transformation. Cet angle est caractéristique de la phase cristalline β ayant une configuration hexagonale. La disparition de la phase β indique une modification de la forme des cristaux et un développement de la transcristallinité du polymère et des composites au cours de leur recyclage [30].

La détermination du taux de cristallinité par l'analyse diffractométrie des rayons X (DRX) (Tableau 8) a confirmé les résultats trouvés par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). En effet, la cristallinité du PP vierge augmente de 21 % pour le troisième cycle avant de diminuer au cours du sixième de 9 %. Ceci montre, que l'état de dégradation avancé du PP et l'apparition de groupements d'oxydation empêche la recristallisation des segments de chaînes formés par scission des chaînes macromoléculaires. Pour les composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA, la variation de la cristallinité au 6^{ème} cycle n'est pas très significative.

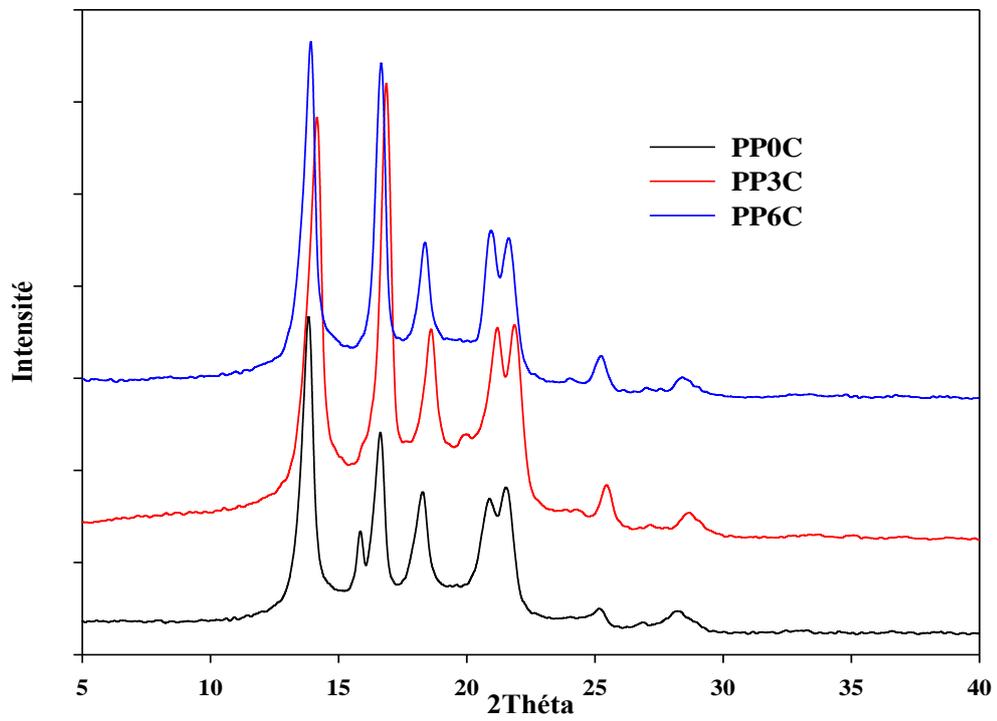


Fig.35 : Diffractogrammes du PP vierge avant et après 3 et 6 cycles de transformation.

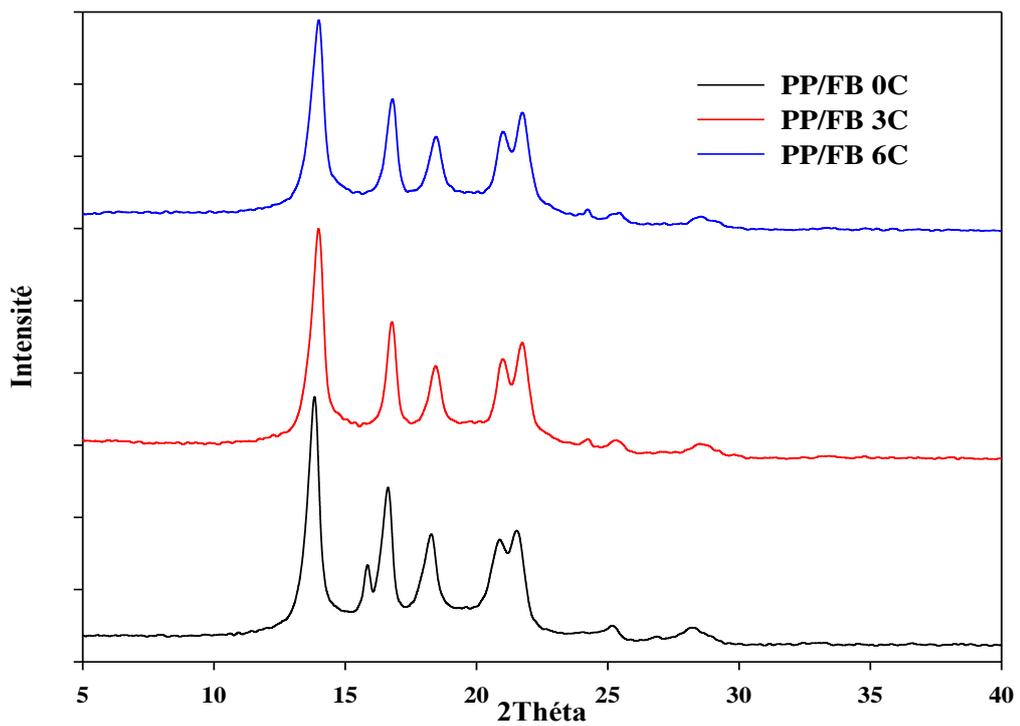
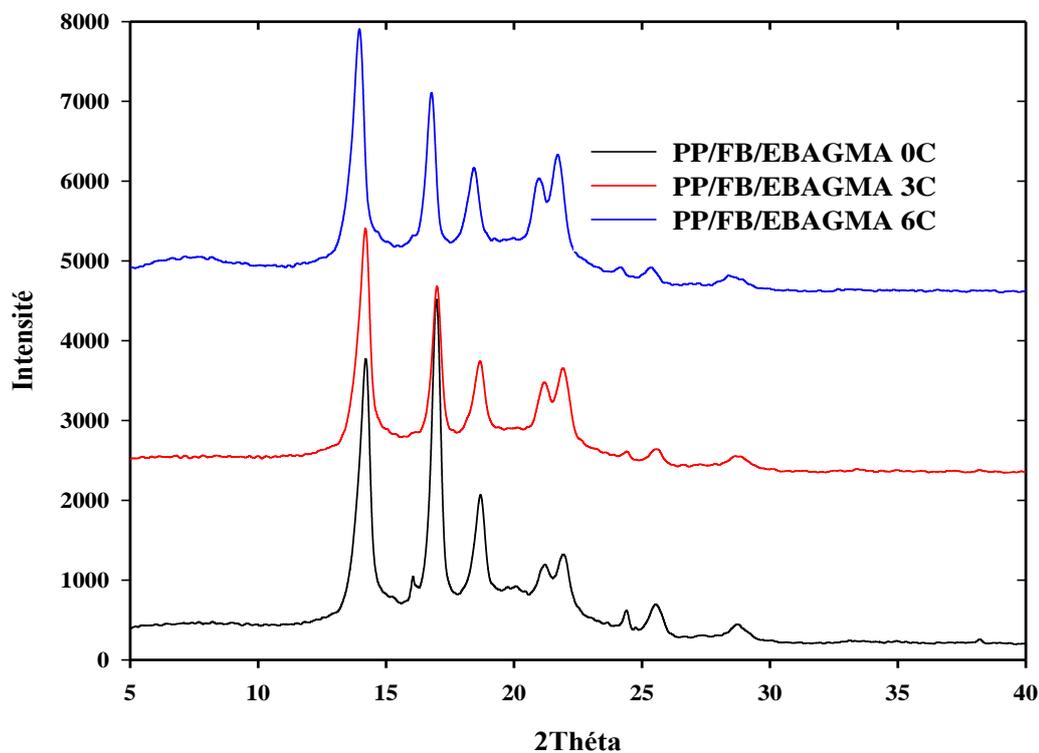


Fig.36 : Diffractogrammes du PP/FB avant et après 3 et 6 cycles de transformation.**Fig.37** : Diffractogramme du PP/FB/EBAGMA avant et après 3 et 6 cycles de transformation.**Tableau 8** : Évolution du taux de cristallinité du PP et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA au cours du recyclage.

Echantillon	Xc (%)
PP 0C	48,3
PP 3C	69,7
PP 6C	60,1
PP/FB 0C	48,1
PP/FB 3C	48,8
PP/FB 6C	47,4
PP/FB/EBAGMA 0C	48,6
PP/FB/EBAGMA 3C	44,5
PP/FB/EBAGMA 6C	48,2

V.2.4 ÉTUDE DE LA RHÉOLOGIE

La détermination des paramètres rhéologiques des matériaux polymères à l'état fluide telles que la viscosité à l'état statique ou dynamique et de l'indice de fluidité, est un facteur très indicatif des changements induits sur la structure des polymères, par la dégradation des chaînes macromoléculaires.

V.2.5.1 Mesures Viscosimétriques

La figure 38 décrit l'évolution de la viscosité limite au plateau newtonien (η_0) du PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA, en fonction du nombre de cycles d'extrusion.

Initialement, on constate qu'avec l'ajout de 20 % de la farine de bois, la viscosité limite augmente légèrement de 13050 Pa.s à 15150 Pa.s pour le PP/FB. Cependant avec l'incorporation de 10 % d'EBAGMA, cette valeur augmente largement jusqu'à 39600 Pa.s pour le composite PP/FB/EBAGMA. D'une part, cette augmentation de la viscosité dans le premier cas est attribuée aux frottements créés au cours de l'alignement des particules de la farine de bois, dans le sens de cisaillement du composite à l'état fluide. Ce qui produit une force résistante à l'écoulement de la matrice PP donc augmente la viscosité [107]. D'autre part, la viscosité élevée du composite PP/FB/EBAGMA obtenue, suggère que la farine de bois a une forte adhésion interfaciale avec la matrice polypropylène et qui est conférée par les fortes interactions créées entre les hydroxyles de la FB et les groupements époxy de l'EBAGMA. Par conséquent, l'écoulement du composite est difficile donc la viscosité est élevée.

Avec l'augmentation du nombre de cycles de transformation, la viscosité du PP vierge diminue dès le premier cycle de plus de 80 %. Elle a chuté de 13050 Pa.s jusqu'à 2143 Pa.s après seulement 1 cycle de transformation, pour avoisiner le zéro pratiquement au second cycle. Ce résultat suggère une dégradation intense de la matrice PP vierge qui a engendré une réduction de sa masse moléculaire donc une

diminution de la viscosité. Selon la littérature [81], la transformation du PP à haute température et à plusieurs reprises, provoque une scission des chaînes macromolécules ce qui diminue la masse moléculaire moyenne et sa distribution, donc les chaînes s'écoulent plus rapidement et la viscosité diminue. Ceci cause également la perte de l'élasticité du matériau d'ou la diminution de sa déformation à la rupture comme le montre la partie mécanique.

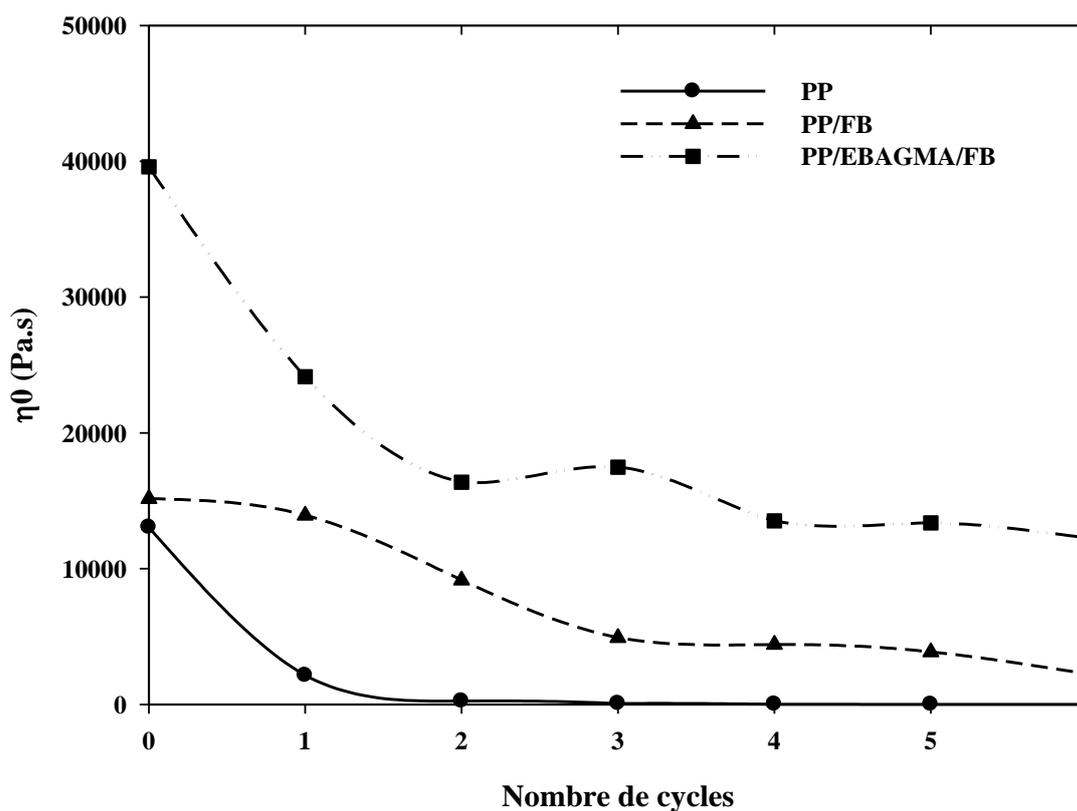


Fig.38 : Évolution de la viscosité limite (η_0) du PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA avec le nombre de cycles.

Par contre avec l'addition de la farine de bois, le composite PP/FB exhibe une viscosité constante après un cycle de transformation, ensuite une diminution graduelle au cours des deux cycles suivants. Au départ la viscosité était de 15150Pa.s, cette valeur a diminué d'approximativement 68 % après trois cycles pour passer à 4917Pa.s. Après cela, une quasi-stabilité est enregistrée jusqu'au 5^{ème} cycle puis une légère diminution au 6^{ème}. Ce même comportement est également enregistré pour le composite compatibilisé PP/FB/EBAGMA où on a noté une quasi-stabilité à partir du

3^{ème} cycle, à l'exception de la diminution marqué au deux premiers cycles. Au départ, on a enregistré une baisse de presque 60 % après deux cycles de transformation pour le PP/FB/EBAGMA contre 40 % pour le PP/FB pour un même nombre de cycles. Cette diminution dans le cas des composites peut être attribuée à la réduction de la taille des particules de la farine de bois au cours du cisaillement. Ceci diminue les frottements provoqués par ces particules pendant leur écoulement, donc facilite la fluidité des composites.

V.2.5.2 Mesures de l'Indice de Fluidité

La variation de l'indice de fluidité de la matrice polypropylène et de composites PP/FB en présence et en absence de l'agent compatibilisant EBAGMA, est présentée en figure 39.

Les résultats montrent clairement que l'indice de fluidité du PP vierge augmente rapidement dès le premier cycle, contrairement à celui du composite PP/FB qui croit légèrement et celui du PP/FB/EBAGMA qui reste quasiment stable après le second cycle. Cette augmentation marquée de l'indice de fluidité du PP vierge est attribuée à la réduction de sa masse moléculaire induite par le processus de scission des chaînes. Ce phénomène est ralenti dans le cas des composites après l'ajout de la farine de bois. Ces résultats conforte ceux obtenu par les mesures de la viscosité limite au plateau newtonien.

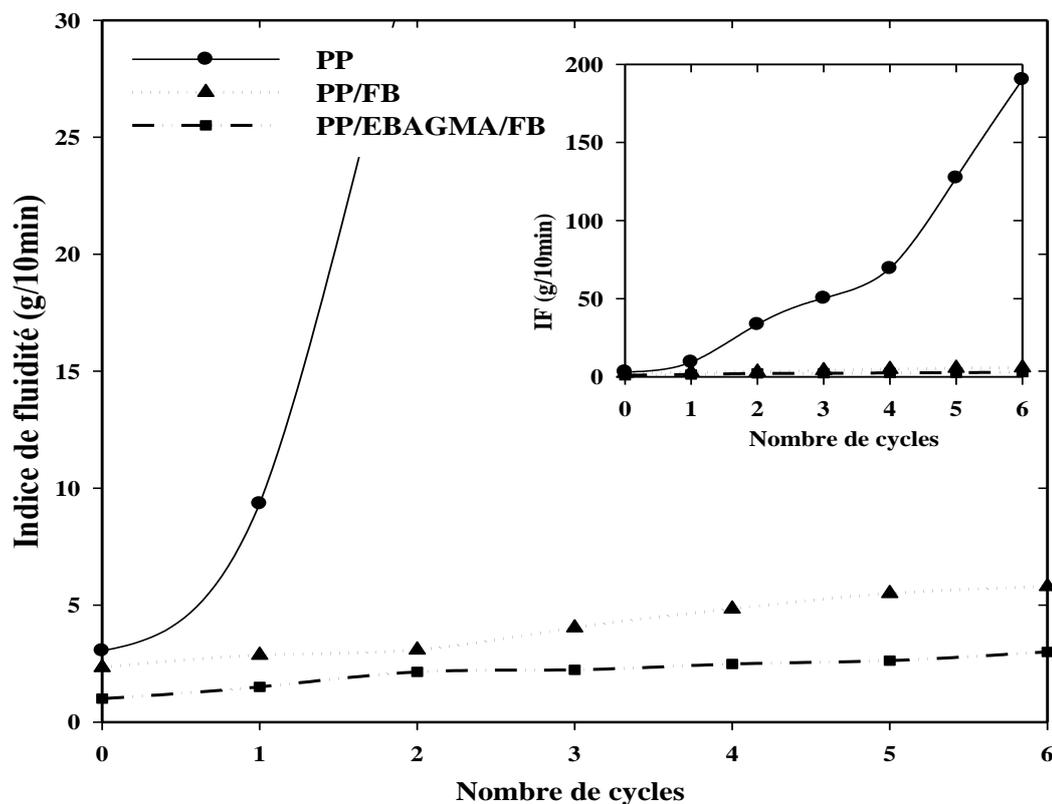


Fig.39 : *Évolution de l'indice de fluidité du PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA avec le nombre de cycles.*

Conclusion de la partie 2

L'ensemble des résultats précédents confirme que l'addition de la farine de bois à la matrice PP lui confère une certaine stabilité et une moindre disposition à la dégradation même après plusieurs cycles d'extrusion. Ceci se traduit par des propriétés moins sensibles aux conditions de re-transformation et une meilleure adhésion interfaciale avec la succession des cycles opérés.

PARTIE 3

ÉTUDE DE L'EFFET DU VIEILLISSEMENT PAR THERMOOXYDATION SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES, THERMIQUES ET RHÉOLOGIE DES COMPOSITES PP/FB

V.3.1 ANALYSE DE LA STRUCTURE PAR IRTF

Les changements structuraux à l'échelle moléculaire induits par le vieillissement thermooxydatif dans le PP vierge et les différentes formulations de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA ont été suivis par spectroscopie IRTF à des temps d'exposition variables.

Les figures 40 et 41 montrent les spectres IRTF enregistrés sur la région, respectivement, des carbonyles et des hydroxyles, des films PP vierge, avant et après plusieurs jours d'exposition dans une étuve à circulation d'air, à une température de 130°C.

Dans la figure 40, on constate l'existence d'une bande d'absorption centrée au environ de 1722 cm^{-1} qu'on a identifié préalablement, et qui est issu de la dégradation du polypropylène lors de sa mise en œuvre.

Après plusieurs jours d'exposition, dans une étuve à circulation d'air, nous avons constaté l'évolution de l'intensité de cette bande centrée à 1722 cm^{-1} due à l'augmentation de la concentration des groupements aldéhydes, cétones, carboxyliques et esters. L'apparition d'une nouvelle bande à 1680 cm^{-1} qui peut être assimilée aux groupements insaturés α , β cétoniques [60]. Une large bande aux allant tour de 1640 cm^{-1} de faible intensité qui est due à l'absorption des groupements vinyliques est apparue [96]. Un épaulement de faible intensité est également enregistrée à $[1780-1770\text{ cm}^{-1}]$ est qui est dû à l'absorption des groupements γ -lactones [66].

On constate aussi que la thermooxydation du PP génère la formation de groupements hydroxyles, notamment des hydroperoxydes et des alcools, détectables

dans la zone des hydroxyles à $[3500-3000\text{ cm}^{-1}]$ comme le montre la figure 41. D'après *Gugumus* [55], l'absorption à 3410 cm^{-1} correspond à l'association des hydroperoxydes avec des hydroperoxydes, des alcools ou encore avec des carbonyles. Cette absorption est beaucoup plus importante avec le temps d'oxydation.

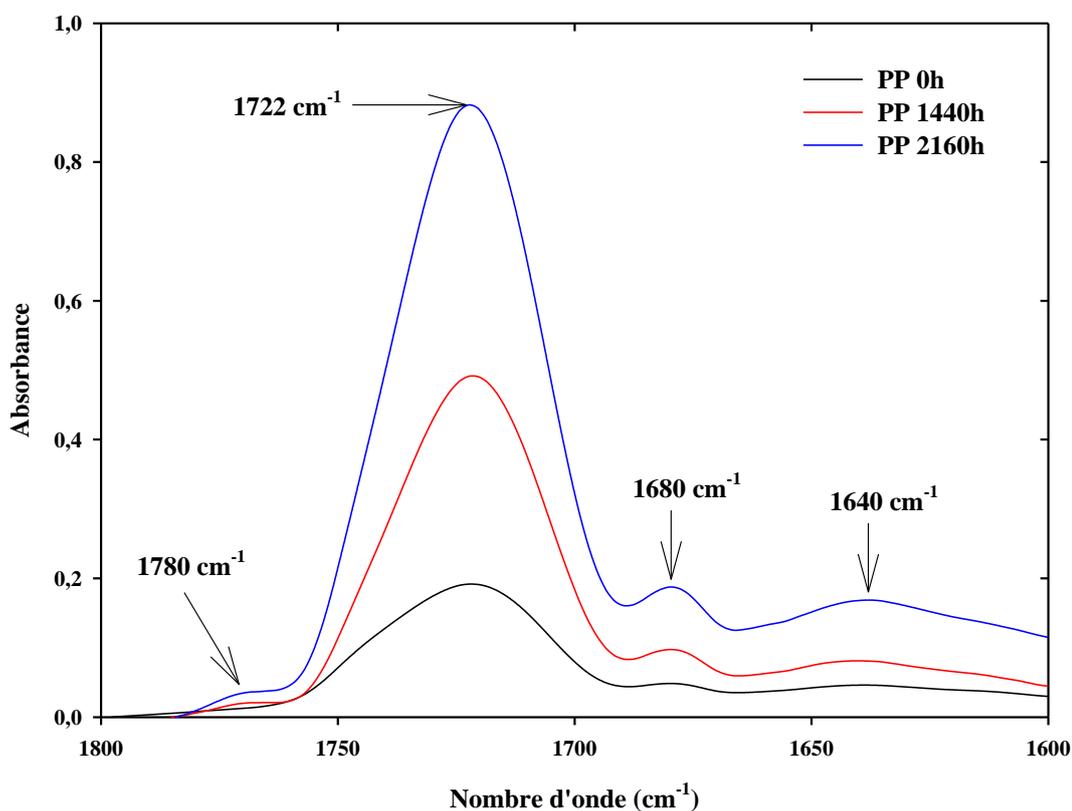


Fig.40 : Spectres IRTF enregistrés dans la région des carbonyles pour le PP vierge avant et après son vieillissement.

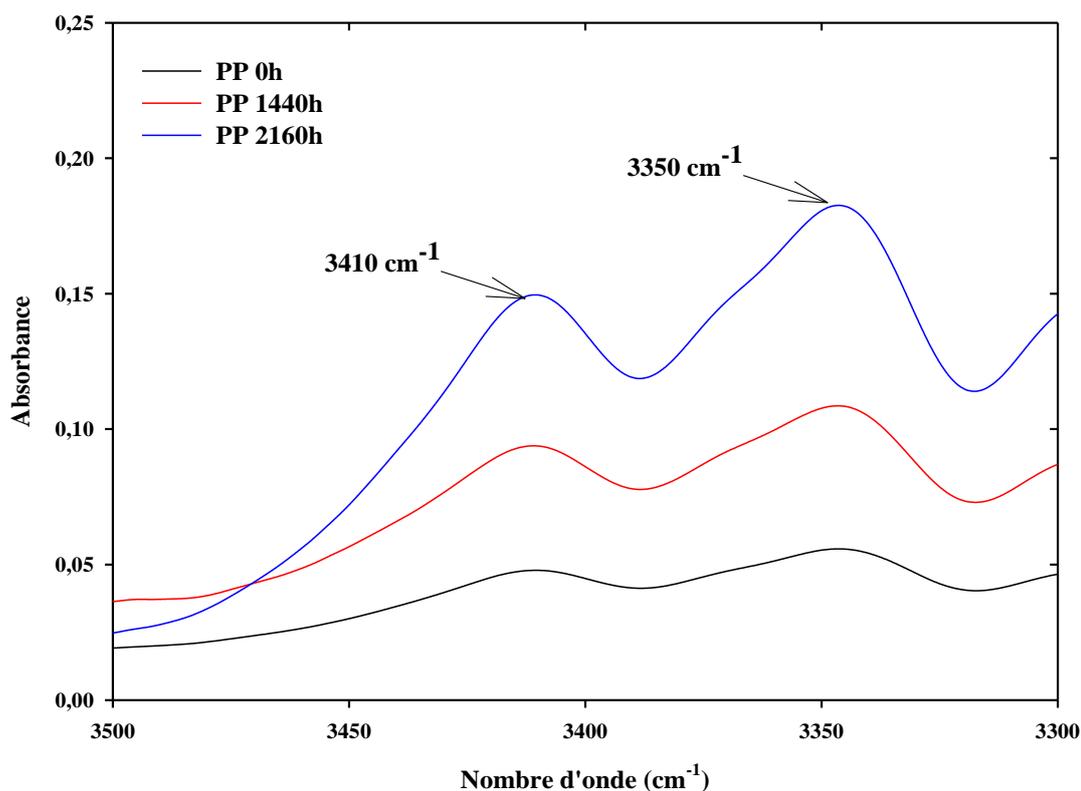


Fig.41: Spectres IRTF enregistrés dans la région des hydroxyles pour le PP vierge avant et après son vieillissement.

Les figures 42 et 43 montrent les spectres IRTF obtenus des films de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA, pris à différents temps d'exposition. Ces spectres sont similaires à ceux trouvés pour les films PP vierge, ce qui indique que la thermooxydation des composites suit le même mécanisme que celui du PP.

En effet, au cours de l'oxydation, une évolution des bandes à $[3600-3100 \text{ cm}^{-1}]$ et à $[1800-1600 \text{ cm}^{-1}]$ est enregistrée. Ces bandes sont assimilées, respectivement, à l'absorption des groupements hydroxyles et carbonyles. Il est connu que les hydroperoxydes qui constituent les produits intermédiaires des réactions d'oxydation, sont issus de l'attaque des radicaux libres par l'oxygène. Ils peuvent initier selon [72, 55] le processus d'oxydation. Leur recombinaison suivant le schéma 5 (page 25), permet d'avoir des groupements carbonyles et des alcools. Ces derniers sont aussi issus de la recombinaison des radicaux peroxydes (schéma 4, page 24).

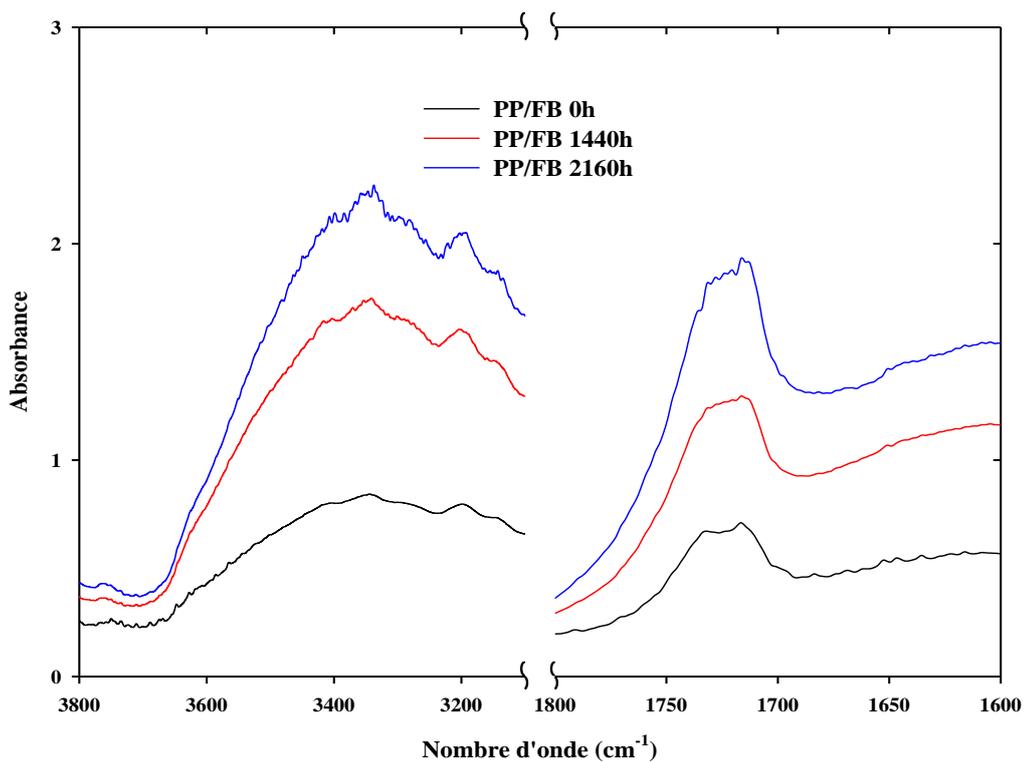


Fig.42 : Spectres IRTF enregistrés sur les films PP/FB avant et après vieillissement.

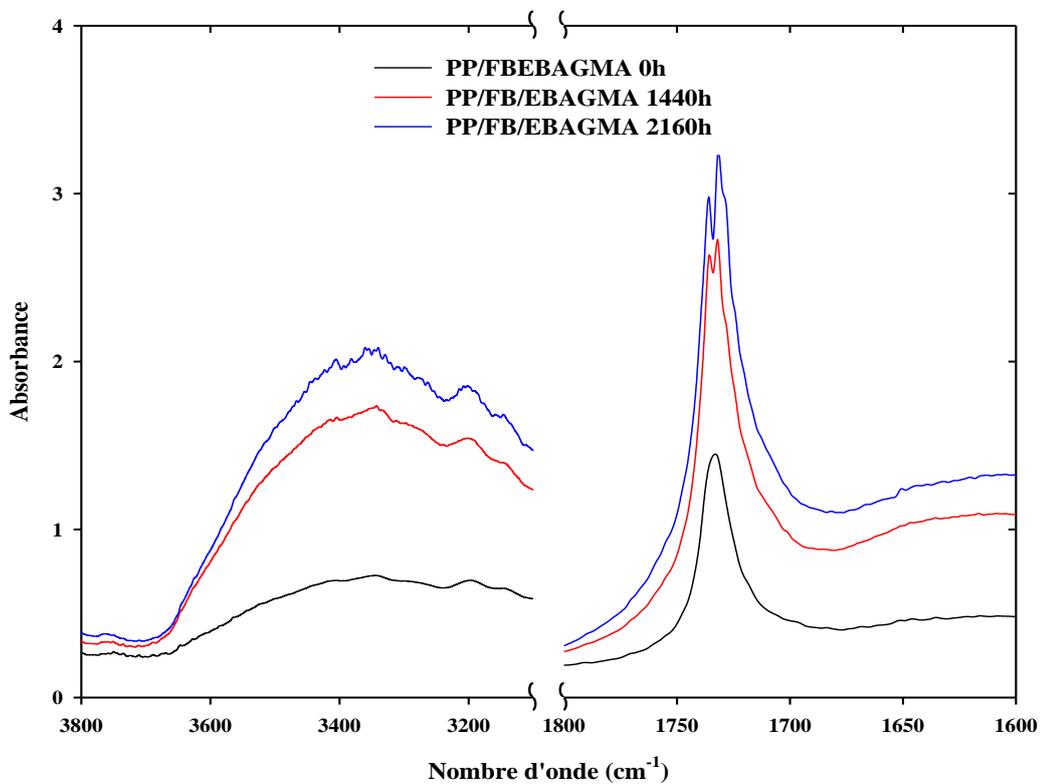


Fig.43 : Spectres IRTF enregistrés sur les films PP/FB/EBAGMA avant et après vieillissement.

V.2.2 ÉTUDE DE L'EFFET DE LA THERMOXYDATION SUR LA RHÉOLOGIE

La variation de l'indice de fluidité des films PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA en fonction du temps d'exposition, dans une étuve à circulation d'air à une température de 130°C, est présentée en figure 44.

On remarque que l'IF de la matrice vierge augmente à partir de 500 heures d'exposition mais cette augmentation n'est pas prononcée. Ceci indique que les réactions de scission de chaînes ne prédominent pas le processus d'oxydation. Ça peut s'expliquer également par les réactions de recombinaison des radicaux macromoléculaires donnant ainsi des produits à un poids moléculaires assez élevé ou bien par des réactions de réticulation qui provoque la formation d'un réseau qui empêche la mobilité des chaînes d'où la variation lente de l'IF [101].

La figure 44 montre également que l'IF des composites augmente durant les premières 500 heures pour ensuite se stabilise au-delà de ce temps d'exposition. Ceci peut s'expliquer par l'existence des réactions de scission des chaînes prédominantes au départ et qui sont par la suite limités, et peuvent être dominé par les réactions de réticulation.

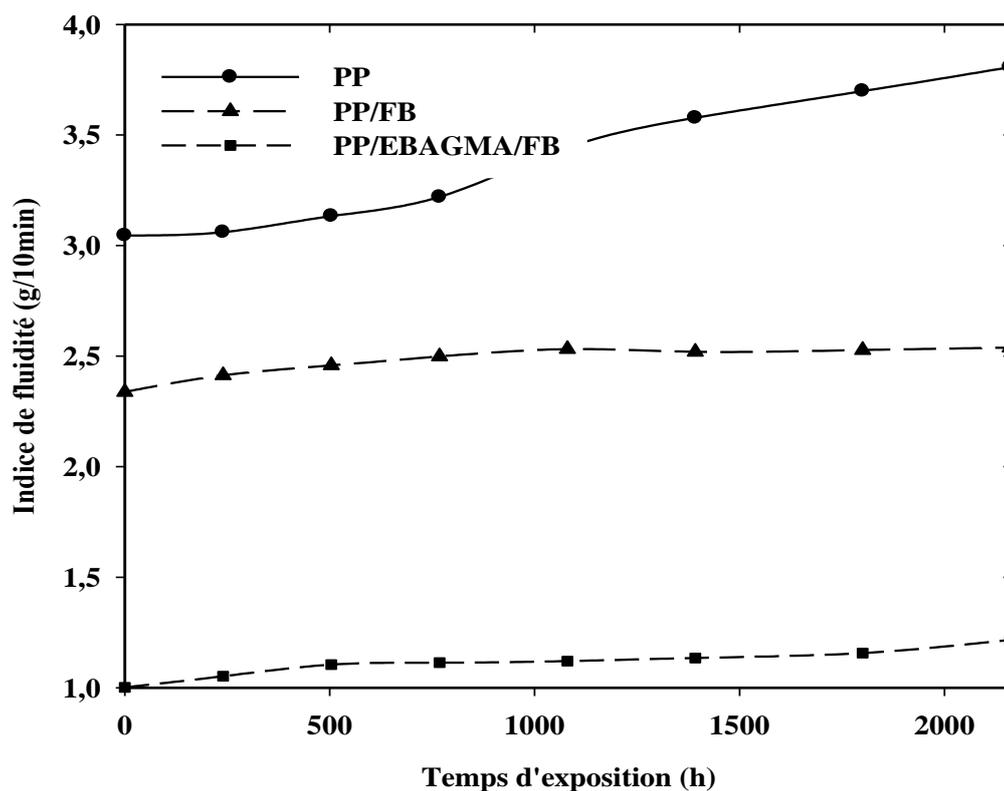


Fig.44 : Évolution de l'indice de fluidité des films PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA avec le temps d'exposition.

V.2.3 ÉTUDE DE L'EFFET DE LA THERMOOXYDATION SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

L'effet de la thermooxydation sur l'allongement à la rupture des films PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA est présenté en figure 45. Celle-ci montre que l'allongement à la rupture de la matrice PP vierge avant exposition à la thermooxydation est, de loin, supérieur à celui des composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA avant leur exposition. Initialement la matrice vierge exhibe un comportement ductile à température ambiante, avec l'addition de 20 % de farine de bois, les composites passent à un comportement fragile. Cette diminution attendue de la déformation à la rupture dans le cas de ces composites est due à l'utilisation d'une charge rigide et aux fortes interactions créées entre la matrice polymère et cette charge assurées par l'EBAGMA. Ce qui engendre une faible mobilité des chaînes macromoléculaires donc une faible déformabilité [83, 100, 104].

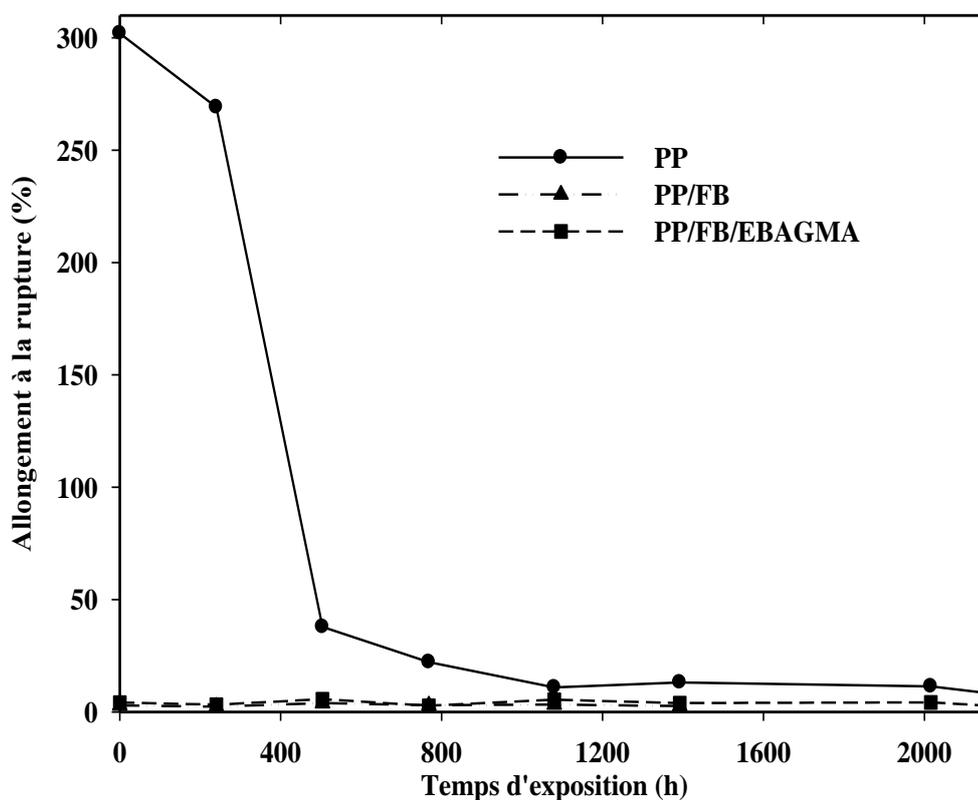


Fig.45 : *Évolution de l'allongement à la rupture du PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA en fonction du temps d'exposition.*

Après vieillissement par thermooxydation, l'allongement à la rupture du PP vierge décroît considérablement, contrairement à celui des composites avec et sans agent compatibilisant qui reste quasiment invariable. F.P.La Mantia et al [74] ont trouvé que l'addition de la farine de bois à un effet très prononcé sur l'allongement à la rupture dans le cas des composites PP/FB chargé à 30 et à 60 %, exposé à différentes périodes aux irradiations UV. En contre partie, il s'est avéré que l'allongement à la rupture de la matrice PP vierge subit une chute dramatique avec l'augmentation du temps d'exposition. L'auteur a renvoyé cela au taux utilisé du PP dans les composites mais aussi au fait que l'irradiation affecte le polymère seul et non pas la farine utilisée. Ceci a été également avancé par H.Kaczmarek et al [108], qui ont expliqué la diminution de l'allongement à la rupture des films PP vierge, par les réactions de scissions de chaînes mises en jeu préférentiellement dans la phase amorphe du

polypropylène. Pour les composites étudiés à un taux de 5, 10, 15 et 30 % de cellulose, l'auteur a constaté une légère diminution de cette propriété mécanique.

La figure 46 présente l'effet du vieillissement thermooxydatif sur la contrainte à la rupture des films de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA en comparaison avec ceux du PP vierge. Dans cette figure, on constate que la contrainte à la rupture de la matrice PP vierge se voit diminuer contrairement à celle des composites PP/FB sans et avec l'EBAGMA lesquelles paraissent moins affectées. Cette diminution peut être expliquée par la fragilisation de la matrice PP au fur et à mesure de son exposition à une température élevée. À l'inverse, les composites n'ont pas été affectés en raison de la présence de la charge rigide.

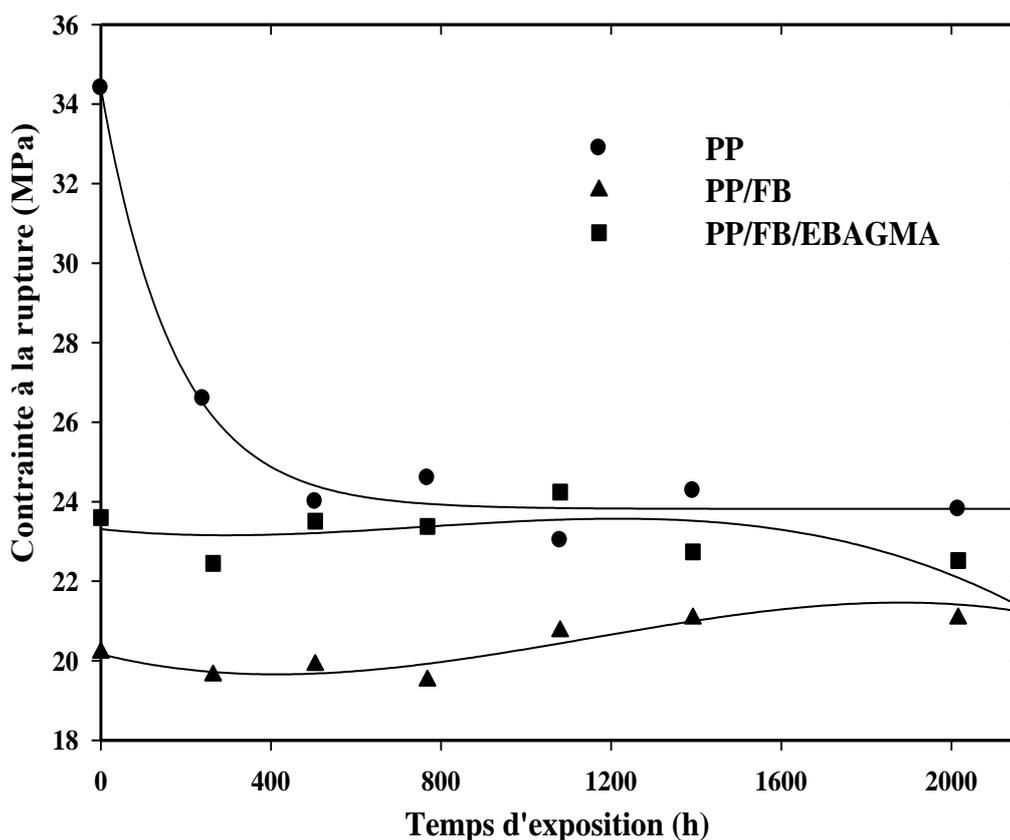


Fig.46 : Évolution de la contrainte à la rupture du PP vierge et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA en fonction du temps d'exposition.

V.2.4 ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES ET DE LA CRISTALLINITÉ PAR DSC

Les thermogrammes de DSC enregistrés au cours du deuxième chauffage du PP vierge et de composites PP/FB et du PP/FB/EBAGMA avant et après 2160 h d'exposition à 130°C dans une étuve à circulation d'air sont présentés en figures 47, 48 et 49, respectivement.

L'analyse des thermogrammes DSC relatifs à la matrice polypropylène vierge (figure 47) indique la présence d'un seul pic de fusion vers 164,7°C avant exposition. Après l'exposition pendant 2160h, cette température observe une diminution indiquant ainsi l'existence de macromolécules de petites tailles et des irrégularités structurales.

À partir de la figure 48, on observe une température de fusion de 163,60°C du composite PP/FB, cette température n'observe aucun changement après exposition.

La figure 49 liée aux thermogrammes de DSC du composite PP/FB/EBAGMA, indique également une légère augmentation de la température de fusion, et l'apparition d'un double pic après 2160 heures de son exposition en thermooxydation.

Cette légère variation de la température de fusion est indicative de l'existence de macromolécules à longues chaînes. Ce qui exclu la prédominance du phénomène de scission des chaînes macromoléculaires. Le second pic qui apparaît à des températures plus basses est attribué selon la littérature à différentes raisons. Il peut signifier une fusion des autres formes de cristaux formés pendant l'exposition, ou bien une réorganisation des petites chaînes moléculaires au cours du chauffage [31, 106]. Comme il peut indiquer également une transformation des cristaux ou encore une décomposition des produits d'oxydation et des réactions de radicaux libres durant le chauffage [61].

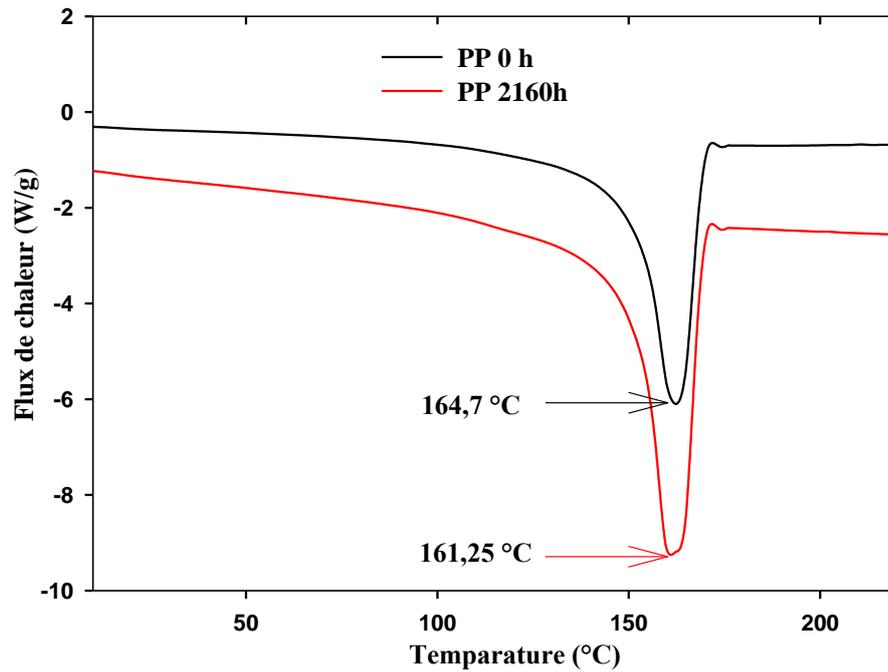


Fig.47 : Thermogrammes endothermiques DSC du PP avant et après 2160 heures d'exposition.

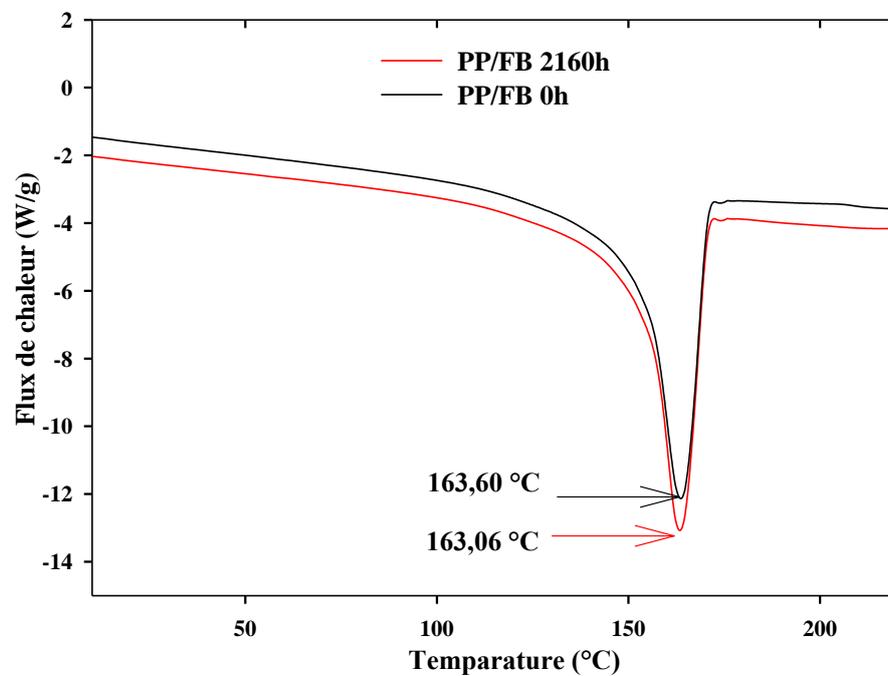


Fig.48 : Thermogrammes endothermiques DSC du PP/FB avant et après 2160 heures d'exposition.

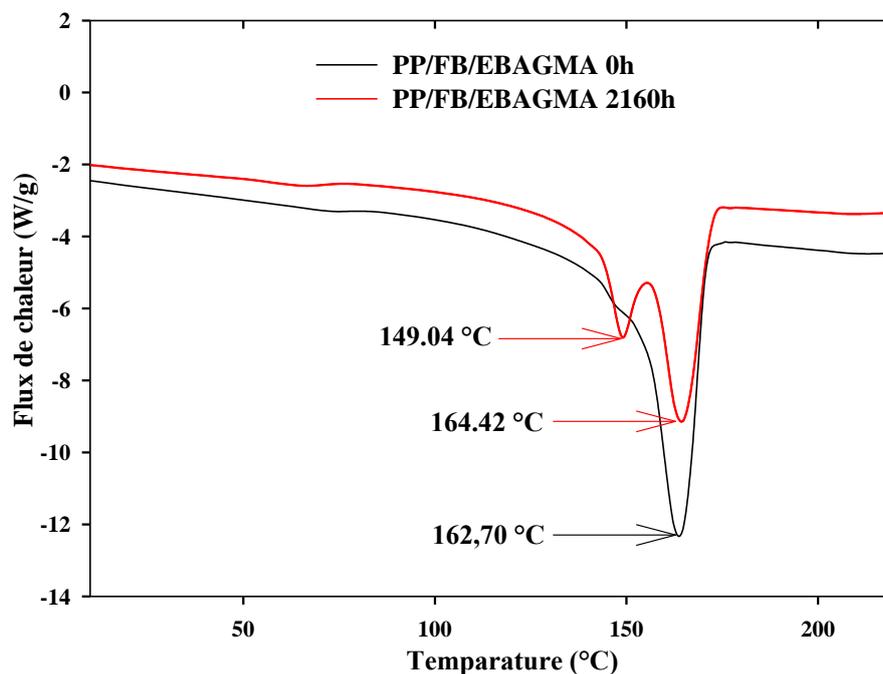


Fig.49 : *Thermogrammes endothermique DSC du PP/FB/EBAGMA avant et après 2160 heures d'exposition.*

La détermination des aires endothermique des pics de fusion permet d'évaluer les enthalpies de fusion du PP et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA avant et après 2160 heures d'exposition. D'après les résultats obtenus présentés dans le tableau 9, on observe une nette diminution de l'enthalpie de fusion du PP et une variation plus au moins importante de celle des composites, après vieillissement en thermooxydation Ceci confirme les résultats trouvés de la température de fusion.

Les figures 50, 51 et 52 présentent, respectivement, les thermogrammes exothermiques DSC du PP et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA avant et après 2160 heures d'exposition.

D'après ces figures on constate une amélioration des températures de cristallisation du PP et des Composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA, après leur exposition en thermooxydation. Ce qui suggère une légère augmentation de la vitesse de cristallisation.

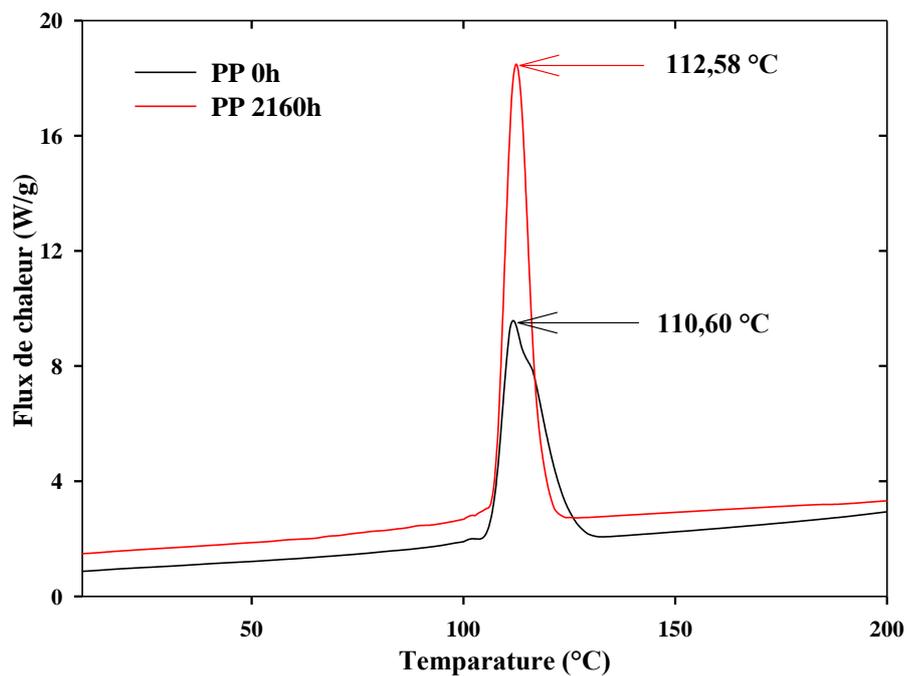


Fig.50 : Thermogrammes exothermiques pris par la DSC du PP avant et après 2160 heures d'exposition.

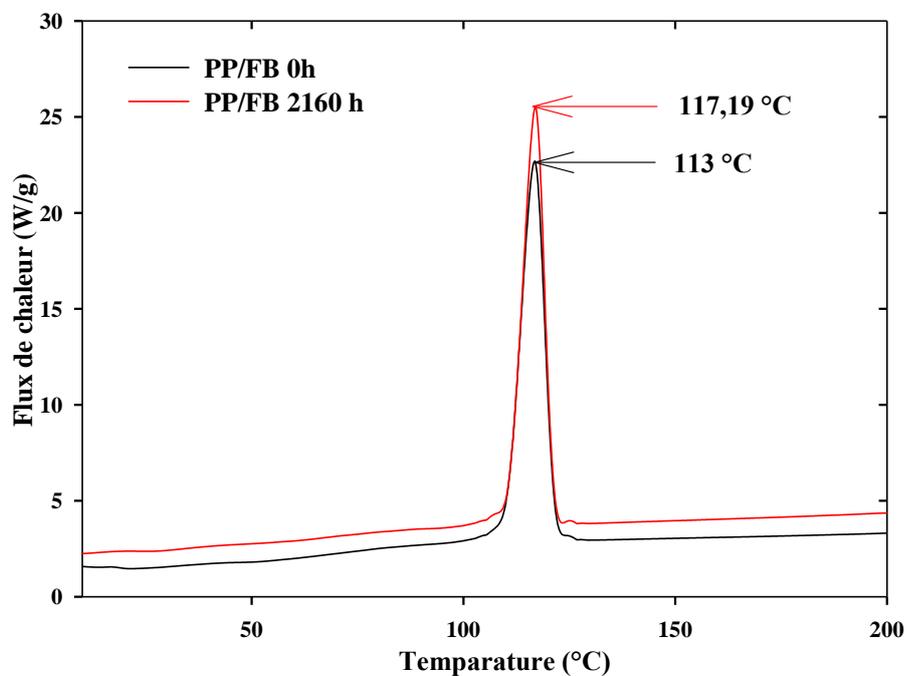


Fig.51 : Thermogrammes exothermiques pris par la DSC du PP/FB avant et après 2160 heures d'exposition.

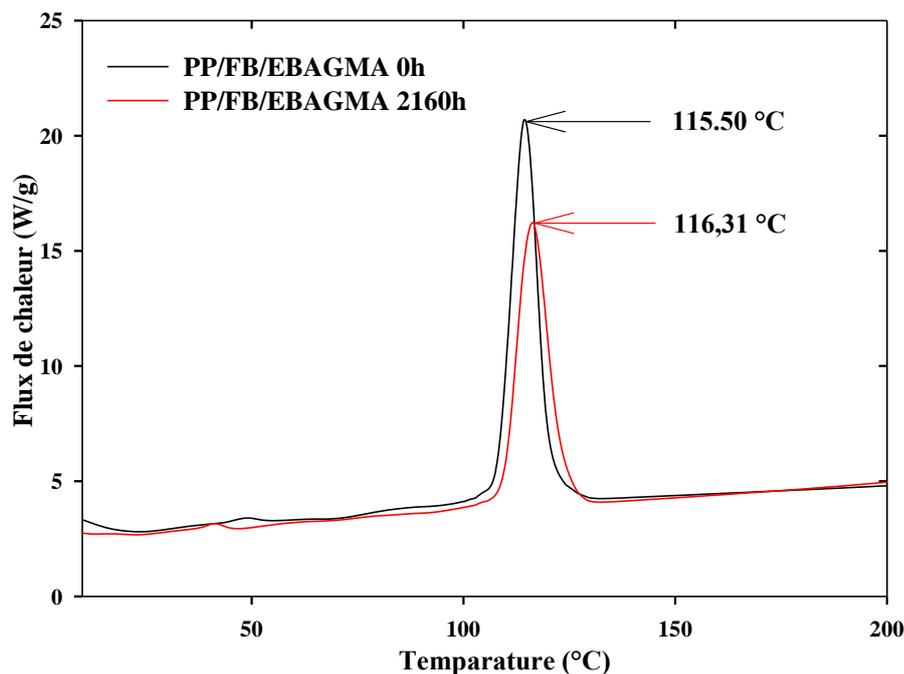


Fig.52 : Thermogrammes exothermiques pris par la DSC du PP/FB/EBAGMA avant et après 2160 heures d'exposition.

La détermination des enthalpies de cristallisation (Tableau 9) à partir des aires des pics exothermiques des thermogrammes DSC, a révélé une augmentation de celles-ci pour la matrice vierge et le composite PP/FB, après leur exposition. À l'inverse, une diminution de l'enthalpie de cristallisation du composite PP/FB/EBAGMA est observée.

L'évaluation de la cristallinité (Tableau 9) après l'exposition des différentes formulations, a montré une diminution de celle-ci pour la matrice vierge et les composites PP/FB avec et sans agent compatibilisant. Ceci suggère, d'une part, la présence de groupements d'oxydation qui empêchent le réarrangement des chaînes, et d'autre part, la destruction du réseau cristallin existant suite à la scission des chaînes qui a touché en plus de la phase amorphe, la phase cristalline.

Le tableau 9 résume les valeurs obtenues, des températures et des enthalpies de cristallisation et de fusion ainsi que le taux de cristallinité, des échantillons PP, PP/FB et PP/FB/EBAGMA avant et après 2160 heures d'exposition en thermooxydation.

Tableau 9: Propriétés thermiques du PP et de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA, avant et après 2160 heures d'exposition en thermooxydation.

<i>Echantillons</i>	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	ΔH_c (J/g)	T_c (°C)	X_c %
<i>PP 0</i>	94,20	164,70	93,90	110,60	49,63
<i>PP 2160 h</i>	82,33	161,25	99,13	112,58	39,40
<i>PP/FB 0</i>	78,00	163,60	97,50	113,00	46,65
<i>PP/FB 2160 h</i>	76,25	163,57	101,38	117,19	36,48
<i>PP/FB/EBAGMA 0</i>	71,60	162,70	98,45	115,50	47,10
<i>PP/FB/EBAGMA 2160 h</i>	75,60	164,42	91,97	116,31	36,17

V.2.5 DÉTERMINATION DE LA CRISTALLINITÉ PAR DRX

Le tableau 10 montre les taux de cristallinité déterminés par la diffraction des rayons X, obtenus sur des échantillons de différentes formulations soumis à la thermooxydation. Ces résultats montrent une diminution du taux de cristallinité pour les trois formulations, après 2160h d'exposition. Ce qui est probablement dû à l'existence des groupements d'oxydation qui empêchent l'arrangement des chaînes moléculaires et à la destruction du réseau cristallin existant. Ces résultats trouvés de la cristallinité sont en accord avec ceux trouvés par l'analyse DSC.

Tableau 10: Évaluation de la cristallinité du PP et des composites après 2160 heures d'exposition en thermooxydation par DRX.

<i>Echantillons</i>	X_c %
<i>PP 0</i>	48,30
<i>PP 2160 h</i>	46,12
<i>PP/FB 0</i>	48,10
<i>PP/FB 2160 h</i>	43,04
<i>PP/FB/EBAGMA 0</i>	48,60
<i>PP/FB/EBAGMA 2160 h</i>	40,01

V.2.6 DÉTERMINATION DE LA PERTE EN MASSE PAR ATG

La figure 53 montre les thermogrammes obtenus pendant l'analyse thermogravimétrie des échantillons de composites PP/FB en présence et en absence de l'EBAGMA, après 2160 heures d'exposition, à une température de 130°C, dans une étuve à circulation d'air, comparés à celui du PP vieilli pour une même période. À partir de ces résultats on constate que la dégradation du PP est plus importante que celle des composites. Cependant, pour le PP/FB/EBAGMA on remarque une nette amélioration par rapport au composite non compatibilisé.

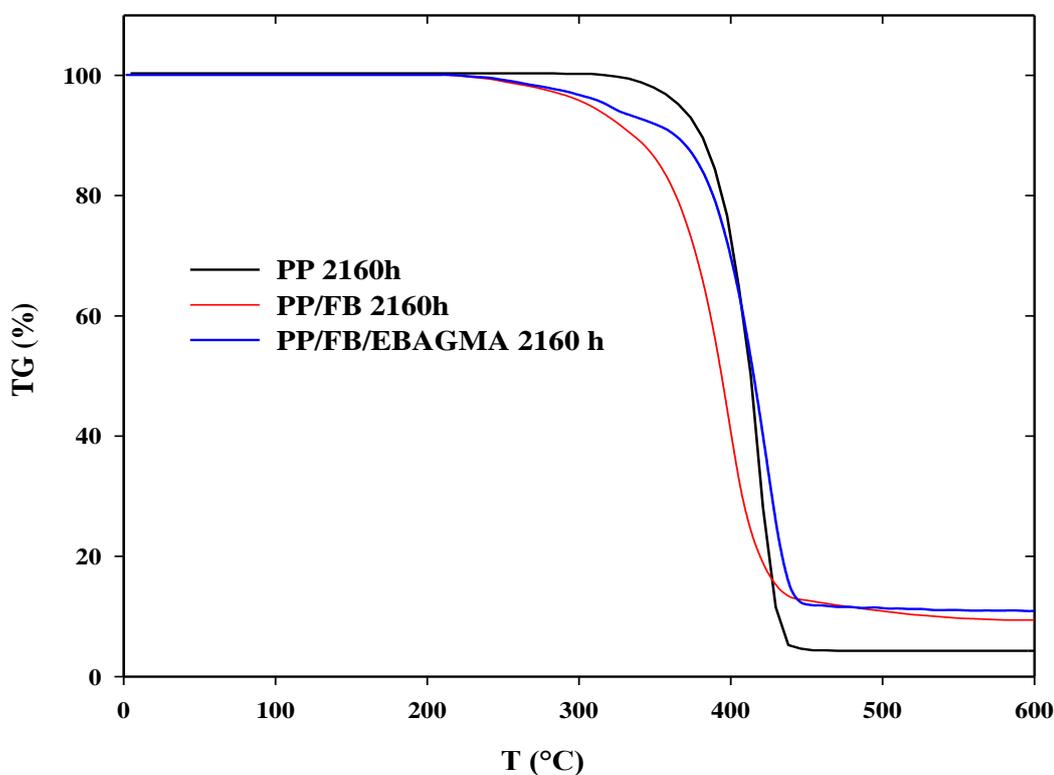


Fig.53 : Thermogrammes ATG du PP et de composites sans et avec l'EBAGMA après 2160 heures d'exposition.

La comparaison entre les températures de début de dégradation avant et après exposition, a révélé que le polypropylène est le moins stable. Sa température de début de dégradation a diminué de 66 °C après 2160 heures d'exposition. Cependant pour les composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA, celle-ci a augmenté, respectivement, de 3 et 8°C.

Les figures 54, 55 et 56 montrent les thermogrammes DTG, respectivement, du PP, PP/FB et PP/FB/EBAGMA avant et après leur exposition en thermooxydation. La détermination des températures de décomposition maximale montre pour le composite PP/FB/EBAGMA, une valeur égale à 422.6°C. Celle-ci est supérieure à celle de la matrice vierge (413.2°C) et du composite PP/FB (390.7°C). Ce qui suggère une meilleure adhésion de la charge cellulosique dans la matrice PP donc ceci se traduit par une bonne stabilité thermique [5].

Par ailleurs, on constate que l'exposition de la matrice PP au vieillissement thermooxydatif, fait diminuer sa température de dégradation maximale de 63°C. Elle passe de 476.8 °C à 413.2 °C. Pour le composite compatibilisé, celle-ci baisse de 59°C, avec une amélioration de 4°C par rapport à celle de la matrice PP vierge. À l'inverse, la température de décomposition maximale du PP/FB chute considérablement de 90°C. Donc le composite compatibilisé est le moins affecté. Ce comportement est dû probablement aux interactions créées entre les groupements d'oxydation formés dans le PP pendant l'exposition du composite PP/FB/EBAGMA, et les groupements hydroxyles de la farine. Ce qui a amélioré davantage l'interphase charge/matrice d'où la meilleure stabilité thermique de ce composite. Contrairement au composite PP/FB qui se dégrade plus rapidement en raison de la mauvaise adhésion de ces constituants.

Le tableau 11 résume les principales températures de décomposition du PP et des composites, avant et après 2160 heures d'exposition dans une étuve à circulation d'air, à une température de 130°C.

Tableau 11: Températures de décomposition du PP, PP/FB et PP/FB/EBAGMA avant et après 2160 heures d'exposition.

Echantillon	T_d (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	Résidu (%)
PP 0h	415.14	473.0	476.8	0.83
PP/FB 0h	264.28	474.5	480.2	7.00
PP/FB/EBAGMA 0h	267.53	475.5	481.5	5.60
PP 2160h	349.10	413.2	413.2	4.30
PP/FB 2160h	267.10	398.7	390.7	9.73
PP/FB/EBAGMA 2160h	275.50	414.4	422.6	11.1

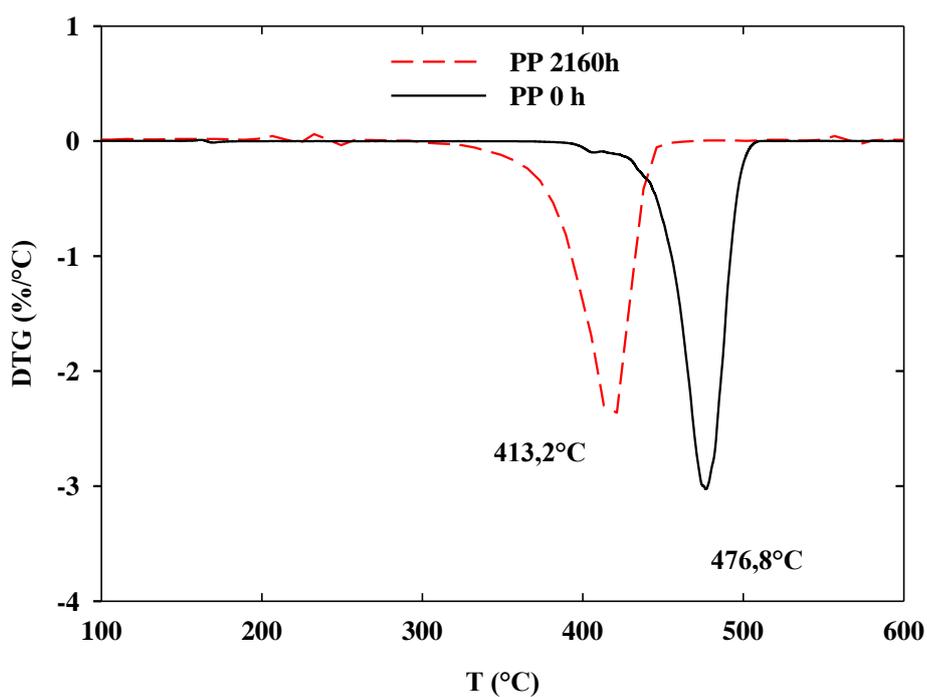


Fig.54 : Thermogrammes DTG du PP avant et après 2160 heures d'exposition.

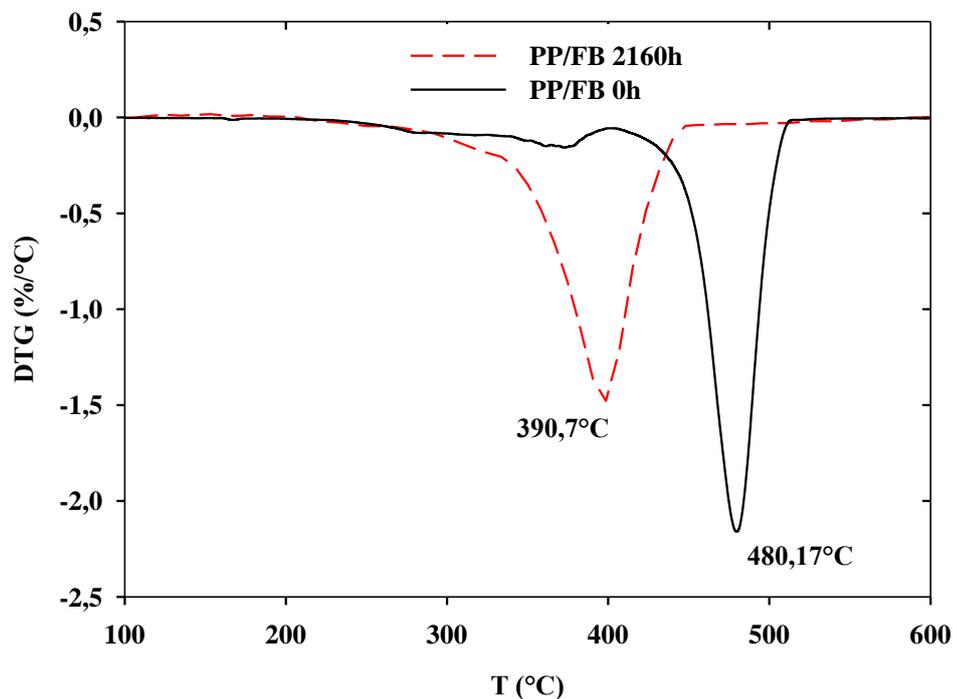


Fig.55 : Thermogrammes DTG du PP/FB avant et après 2160 heures d'exposition.

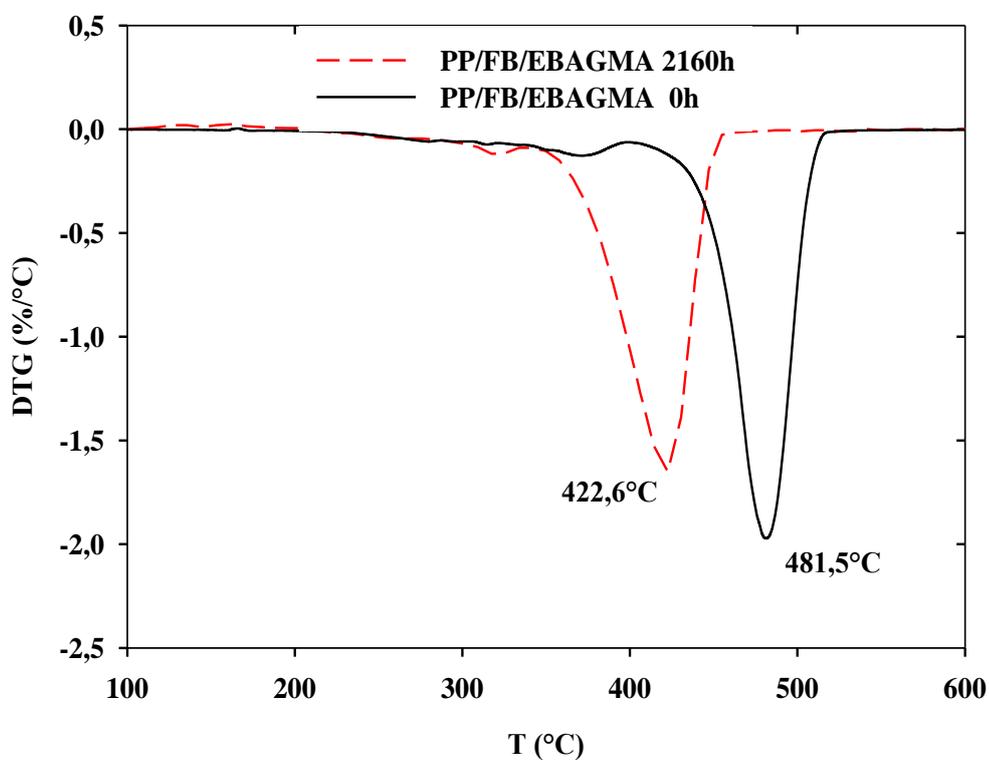


Fig.56 : Thermogrammes DTG du PP/FB/EBAGMA avant et après 2160 heures d'exposition.

Conclusion de la partie 3

En conclusion à cette partie, nous pouvons dire qu'après vieillissement thermooxydatif, la structure chimique des formulations étudiées subit une dégradation importante, contrairement à ce qu'on a constaté lors de la re-transformation. Ceci est dû probablement à l'abondance de l'oxygène. Les formulations étudiées montrent aussi une baisse de leur stabilité. Néanmoins, en présence de la farine de bois et d'un agent compatibilisant, cette stabilité est meilleure en comparant à celle de la matrice vierge et de composite PP/FB, après vieillissement, ce qui a suggéré une meilleure adhésion.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours de ce travail nous avons réalisé une étude sur l'élaboration et la caractérisation de composites à matrice polypropylène chargé de 20% de farine de bois, en présence et en absence du terpolymère d'acrylate de butyle-glycidyl méthacrylate d'éthylène (EBAGMA) et étudié l'effet de nombre de cycles d'extrusion sur la structure, la morphologie et les propriétés mécaniques et thermiques des films composites obtenus. Nous avons également étudié l'effet du vieillissement accéléré dans une étuve à circulation d'air à 130°C sur la structure, les propriétés mécaniques et thermiques de ces composites.

Au terme de cette étude et sur la base des résultats expérimentaux, nous pouvons tirer les principales conclusions suivantes :

➤ L'analyse par spectroscopie IRTF des échantillons composites a permis d'observer la diminution de la bande des hydroxyles sur le spectre IRTF du composite PP/FB/EBAGMA indiquant ainsi la réaction des groupements OH de la farine avec les groupements époxydes de l'EBAGMA. Ce résultat est confirmé par le test d'absorption d'eau dont le taux a diminué largement par rapport au composite PP/FB. La caractérisation de l'état de dispersion de la farine de bois dans la matrice PP par la MEB, montre pour le PP/FB/EBAGMA une surface plus homogène et régulière contrairement au composite PP/FB, ce qui indique une bonne dispersion de la charge. D'un autre côté, l'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) des échantillons, révèle que la présence de la charge, diminue la stabilité thermique des composites par comparaison à la matrice PP vierge, mais n'accélère pas le processus de dégradation. Cependant, avec l'ajout de l'EBAGMA une amélioration de la stabilité thermique du composite est enregistrée.

L'ensemble de ces résultats obtenus permet de conclure que la présence de l'EBAGMA améliore l'adhésion interfaciale entre la charge et la matrice PP.

➤ L'état de dégradation des échantillons soumis à des cycles répétés d'extrusion a été étudié par plusieurs techniques, IRTF, tests mécaniques de traction, MEB, DCS et mesures rhéologiques.

L'étude par spectroscopie IRTF des films de composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA ne révèle aucun changement notable sur la structure après six cycles d'extrusion, contrairement aux films PP qui montrent une augmentation considérable de l'intensité de la bande des carbonyles et des hydroxyles. Une apparition de nouvelles bandes est également enregistrée à 1780, 1680 et 1640 cm^{-1} pour les films PP. Ceci indique que la matrice vierge est plus vulnérable à l'oxydation que les composites. D'un autre côté, l'évolution de l'indice des carbonyles en fonction du nombre de cycles d'extrusion a montré que les composites sont plus stables que la matrice PP seule. Ceci est attribué à l'effet antioxydant de la lignine présente dans la farine de bois et qui agit comme piègeur de radicaux. Toutefois, en présence de l'agent compatibilisant, le composite exhibe une meilleure stabilité. Cette dernière est montrée par la valeur de la demi-vie relevée à « $\text{IC}=0.1$ », qui est de deux cycles pour le PP vierge et qui n'est pas encore atteinte dans le cas des composites.

Les tests mécaniques de traction confirment les résultats trouvés par IRTF, et montrent une quasi-stabilité des propriétés mécaniques en traction (module d'Young, contrainte et allongement à la rupture) pour les composites PP/FB et PP/FB/EBAGMA, à l'inverse de celles du PP vierge qui chutent brutalement.

L'étude par microscopie électronique à balayage (MEB) des surfaces fracturées des composites montre une surface plus homogène, après le sixième cycle d'extrusion, indiquant ainsi une bonne adhésion. Ceci confirme aussi les résultats trouvés dans la partie mécanique.

D'une autre part, l'analyse des thermogrammes DSC montre une diminution importante de la température de fusion (T_f) et du taux de cristallinité de la matrice PP avec le nombre de cycles, en comparaison à celles des composites lesquelles varient légèrement. Ceci, est attribué à la formation de petites chaînes de faible poids moléculaires et de molécules défectueuses à cause du processus de scission des

chaînes moléculaires dominant la dégradation du PP. En parallèle, la détermination de la cristallinité par DRX a confirmée les résultats trouvés par la DSC.

La détermination de la viscosité limite tend vers zéro au bout du deuxième cycle seulement, pour la matrice PP. Parallèlement, une augmentation prononcée de l'indice de fluidité est enregistrée indiquant ainsi une prédominance du mécanisme de scission des chaînes. Par contre, pour les composites la viscosité reste quasiment constante à partir du second cycle, et l'indice de fluidité n'est pratiquement pas affecté.

Tous ces résultats tendent vers une meilleure stabilisation des composites par la présence de la farine de bois, et qui s'améliore davantage en présence du terpolymère EBAGMA. Ce qui est très intéressant du point de vue performance, préservation de l'environnement ainsi que des ressources limitées.

➤ En thermooxydation, l'analyse par spectroscopie IRTF a montré une accumulation des carbonyles et des hydroxyles sur les films des différents échantillons ce qui montre une oxydation de toutes les formulations. Toutefois, le mécanisme est identique dans les trois cas. Parallèlement, les tests de fluidité révèlent que les scissions des chaînes ne prédominent pas le processus d'oxydation. Par conséquence, l'existence de réactions secondaires de réticulation et la présence d'un réseau physique sont soupçonnées pour les échantillons composites. Concernant les tests mécaniques de traction, ils ont montré que les composites sont moins affectés par la thermooxydation, à l'inverse du PP vierge qui voit ces propriétés en baisses pour des temps d'exposition inférieurs à 800h. Au-delà, les propriétés mécaniques reste peu variable. L'analyse thermogravimétrique affirme que les composites et le PP vierge sont moins stables en thermooxydation. Néanmoins, le composite compatibilisé montre une meilleure stabilité thermique au cours du vieillissement. Par ailleurs, la présence de la farine de bois n'accélère pas le processus de dégradation.

En guise de perspective, il sera très intéressant de poursuivre cette étude afin de trouver des corrélations entre l'état de dégradation causé par thermooxydation et celui engendré au cours de la re-transformation des composites et de la matrice vierge. Ceci dans le but de pouvoir prédire la limite de recyclabilité de ces matériaux. Ce qui sera d'un grand intérêt aux industriels tant à l'échelle technique qu'économique.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] W.Trabelsi, «*Vieillissement de matériaux composites carbone/époxy pour applications aéronautiques*», Thèse doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris (2006).
- [2] A.Wechsler, S.Hiziroglu, «*Some of the properties of wood plastic composites*», Build Envir, 42 (2007) 2637-2644.
- [3] M.D.H.Beg, K.L.Pickering, «*Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites: Part I Effects on physical and mechanical properties*», Composites Part A, 39 (2008) 1091-1100.
- [4] M.Kaci, H.Djidjelli, A Boukerrou, 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, 1 (2007) 467–473.
- [5] M.Pracella, D.Chionna, I.Anguillesi, Z.Kulinski, E.Piorkowska, «*Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with Hemp fibers*», Composites Science and Technology, 66 (2006) 2218–2230.
- [6] Z.Dominkovics, L.Danyadi, B.Pukanszky, «*Surface modification of wood flour and its effect on the properties of PP/wood composites*», Composites: Part A, 38 (2007) 1893–1901.
- [7] L.Angier, G.Sperone, C.Vaca-Garcia, M.E.Borredon, «*Influence of the wood fiber filler on the internal recycling of poly(vinyl chloride) based composites*», Polymer Degradation and Stability, 92 (2007) 1169-1176.
- [8] J.C.Giannotta, «*Les aspects de l'eco-conception appliqué aux produits plastiques*», Carma IPFM, Club Matériaux (2005).
- [9] A.Gregorova, Z.Cibulkova, «*Stabilization Effect of Lignin in PP and recycled PP*», Polymer Degradation and Stability, 89 (2005) 553-558.
- [10] M.Carrega et Coll, «*Matériaux Polymères* », Edition Dunod, Paris (2000).
- [11] S.C.Turmanova¹, S.D.Genieva, A.S.Dimitrova, L.T.Vlaev, «*Non-isothermal degradation kinetics of filled with rice husk ash polypropene composites* », express Polymer Letters, 2 (2008) 133–146.

- [12] C.Duval, « *Polypropylène* », Technique de l'Ingénieur, AM3320.
- [13] C.A.NAUDIN, C.CLOZZA, « *Traité plastique et composites* », Techniques de l'Ingénieur, A3220-1-charge.
- [14] «Glossaires des matériaux composites », Centre d'animation régional en matériaux avancés, France (2006).
- [15] X.Xu, K.Jayaraman, «*Life cycle assessment of Wood fiber reinforced PP composites*», Journal of materials processing technology 198 (2008) 168-177.
- [16] V.N.hRISTOV, R.Lach, W.Grellman, « *Impact Fracture Behaviour Of Modified PP/Wood Fibers Composites* », Polymer Testing, 23 (2004) 581–589.
- [17] M.Bengtsson, M.Le.Baillif, K.Oksman, «*Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fiber–polypropylene composites*», Composites: Part A, 38 (2007) 1922–1931.
- [18] H.S.Kima, S.Kima, H.J.Kima, H.S.Yang, «*Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content*», Thermochimica Acta 451 (2006) 181–188.
- [19] A.Ashori, « *Wood plastic composites as promessing green composites for automotive industries* », Bioresource Technology, 99 (2008) 4661-4667.
- [20] «*Material and Processing development drive Wood plastic Composites forward plastics additives and compounding* » Elsevier, (2003).
- [21] «*Wood Plastic Composites: Current trends in materials and processing* », (2005).
- [22] G.H.Florentin, « *4^{ème} Symposium International sur les composites bois plastiques, matériaux innovants dans le domaine de la construction et de l'ameublement* », FCBA, Bordeaux, (2009).
- [23] J.P,Artie, «*Les techno plastiques de grand tonnage, caractéristiques techniques et économiques*», 2^{ème} Edition TECHNIP (1987).
- [24] M.Carrega et coll, « *Matériaux polymères* », 2^{ème} Edition Dunod, Paris (2007).
- [25] S.Fuzessery, « *Monographies, le PP* », Technique de l'Ingénieur, A3320.
- [26] M.Reyne, « *Les Composites* », Edition PUF (1995).
- [27] C.Jammes, «*Covalorisation d'effluents graisseux et de résidus lignocellulosiques: déshydratation, mécaniques et compostages* », Thèse doctorat, Université Limoge, (2007).

- [28] R.A.Garcia, «*Amélioration de la stabilité dimensionnelle des panneaux de fibres de bois MDF par traitement physico-chimiques* », Thèse doctorat, Université Laval (2005).
- [29] S.M.B.Nachtigall, G.S.Cerveira, S.M.L.Rosa, «*New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites*», *Polymer Testing*, 26 (2007) 619–628.
- [30] A.J.Numez, J.M.Kenny, M.M.Reboredo, M.I.Aranguren, N.E.Marcovich, «*Thermal and Dynamic Mechanical Characterization of Polypropylene/Wood Flour composites* », *Polymer Engineering and Science*, 42 (2002) 733-741.
- [31] R.Bouza, S.G.Pardo, L.Barral, M.J.Abad, «*Design of new PP/WF composites: Processing and physical characterization*», *Polymer Composite*, 30 (2008) 880-886.
- [32] E.Jakab, G.Varhegyi, O.Faix, «*Thermal decomposition of polypropylene in the presence of wood-derived materials*», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 56 (2000) 273–285
- [33] F.P. La Mantia, M.Morreale, «*Accelerated weathering of polypropylene/wood flour composites*», *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 1252–1258.
- [34] J.W.Kim, D.P.Harper, A.M.Taylor, «*Effect of wood species on the mechanical and thermal properties of wood plastic composites* », *Journal of Applied Science*, 112 (2009) 1378-1385.
- [35] H.S.Yang, H.J.Kim, H.J.Park, B.J.Lee, T.S.Hwang, «*Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler–polyolefin bio-composites*», *Composite Structure*, 72 (2006) 429–437.
- [36] S.H.Mansour, J.N.Assad, B.A.Iskander, S.Y.Ttawfik, «*Influence of some additives on the performance of WF/Polyolefin composite*», *Journal of Applied Science*, 109 (2008) 2243-2249.
- [37] J.P.Mercier, P.E.Boudau, L.Carlsson, J.A.E.Mansour, «*Matériaux composites à matrice organiques, constituants, procédés, propriétés, 15*», 1^{ère} Edition, Presse Polytechniques , Université Romande, Suisse (2004).
- [38] R.Gosselin, «*Injection de mousse composites bois/plastiques d'origines post consommation*», Mémoire de maîtrise en génie chimique, Université Laval (2005).

- [39] F.Michaud, «*Rhéologie de Panneaux Composites Bois/TP sous chargement thermomécanique: Aptitude au Post formage*», Thèse de Doctorat, Université BordeauxI, France (Décembre 2003).
- [40] T.T.L.Doan and all, «*Jute /PP composites, Effect of matrix modification*», Composite Science and Technology, 66 (2006) 952-963.
- [41] H.S.Yang, H.J.Kim, H.J.Park, B.J.Lee, T.S.Hwang, «*Effect of compatibilizing agents on rice husk flour reinforced PP composites*», Composite Structures, 77 (2007) 45-55.
- [42] M.N.Ichazo, C.Albano, J.González, R.Perera, M.V.Candal, «*Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties*», Composite Structures, 54 (2001) 207-214.
- [43] M.Kaci, S.Cimmino, C.Silvestre, D.Doraccio, A.Benhamida , L.Zaidi «*Ethylene Butyl Acrylate Glycidyl Methacrylate Terpolymer as an Interfacial agent for iPP/WF composites*», Macromolecular Material and Engineering, 291 (2006) 869-876.
- [44] M.Kaci, L.Zaidi, A.Benhamida, S.Cimmino, D.durraccio, «*Ethylene N-Butyl Acrylate Glycidyl Methacrylate Terpolymer As compatibilizer for isotactic polypropylene/Wood flour composites* », CZASOPISMO TECHNICZNE M, z. 6-M/2006 (RPK 103) ISSN 0011-4561, 251-256 (2006).
- [45] H.S.Yang, M.P.Wolcott, H.S.Kim, S.Kim, H.J.Kim, «*Properties of lignocellulosic material filled PP biocomposites made with different manufacturing processes*», Polymer Testing, 25 (2006) 668-676.
- [46] A.K.Bledzki, M.Letman, A.Viksne, L.Rence, «*A comparison of compounding processes and wood type for wood fiber-PP composites*», Composites: Part A, 36 (2005) 789-797.
- [47] B.A.Acha, M.M.Reboredo, N.E.Marcovich, «*Effect of coupling agents on the thermal and mechanical properties of polypropylene–jute fabric composites*», Polymer International, 55 (2006) 1104–1113.

- [48] M.Zampaloni, F.Pourboghrat, S.A.Yankovich, B.N.Rodgers, J.Moore, L.T.Drzal, A.K.Mohanty, M.Misra, «*Kenaf fiber reinforced PP composites: A discussion on manufacturing problems and solutions*», Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 38 (2007) 1569-1580.
- [49] S.J.Kim, J.B.Moon, G.H.Kim, C.S.Ha, «Mechanical properties of polypropylene/natural fiber composites, comparison of wood fiber and cotton fiber », Polymer Testing, 27 (2008) 801-806.
- [50] J.Verdu, «*Vieillissement des Plastiques*», Edition Afnor technique, Paris (1984).
- [51] F.Gugumus, «Reexamination of thermal oxidation reaction of polymers, thermal oxidation of PE», Polymer Degradation and Stability, 76 (2002) 329-340.
- [52] F. Gugumus, «*Thermooxydative degradation of polyolefins in the solid state, Part 2: Homogeneous and heterogeneous aspects of thermal oxidation*», Polymer Degradation and Stability, 52 (1996) 145-157.
- [53] M.Hogos, «*Role of the interface dynamic* », Polymer Degradation and Stability, 91(2006) 1433-1442.
- [54] H.Nakatani, S.Suzuki, T.Tanaka, M.Terano, «*New kinetic aspects on the mechanism of thermal oxidative degradation Of PP with various tacticities*», Polymer, 46 (2005) 12366-12371.
- [55] F.Gugumus, «*thermooxydative degradation of polyolefins in the solid state, 6 Kinetics thermal oxidation of polypropylene*», Polymer Degradation and Stability, 62 (1998) 235-243.
- [56] N.Ya.Rapoport, L.C.Shibriaeva, V.E.Zaikov, «*Changes in molecular mass characteristics in the autooxidation of isotropic and oriented isotactic polypropylene films: Primary initiation of the kinetic chain*», Polymer Degradation and Stability, 12 (1985) 191-202.
- [57] M.Kato, Z.Ozawa, «*Effect of stereoregularity on thermooxidative degradation of polypropylene* », Polymer Degradation and Stability, 65 (1999) 457-461.
- [58] M.Elviria, P.Tiemblo, J.M.Gomez-Elviria, «*Changes in the crystalline phase during the thermo-oxidation of a metallocene isotactic polypropylene. A DSC study*», Polymer Degradation and Stability, 83 (2004) 509–518.

- [59] N.Olivares, P.Tiemblo, J.M.Gomez-Elvira, «*Physicochemical processes along the early stages of the thermal degradation of isotactic polypropylene I. Evolution of the gamma relaxation under oxidative conditions*», *Polymer Degradation and Stability*, 65 (1999) 297-302.
- [60] A.B.Mathur, G.N.Mathur, «*Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene film: Structural changes and its correlation with properties*», *Polymer*, 23 (1982) January.
- [61] M.S.Rabello, J.R.White, «*The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of PP*», *Polymer Degradation and Stability*, 56 (1997) 55-73.
- [62] J.Kotek, I.Kelnar, J.Baldrian, M.Raab, «*Structural transformations of isotactic polypropylene induced by heating and UV light*», *European Polymer Journal*, 40 (2004) 2731–2738.
- [63] J.S.Fabiyi, A.G.McDonald, M.P.Wolcott, P.R.Griffiths, «*Wood plastic composites weathering: visual appearance and chemical changes*», *Polymer Degradation and Stability*, 93 (2008) 1405-1414.
- [64] N.Khelidj, «*Vieillissement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire*», Thèse doctorat, Ecole Nationale supérieure d'Arts et métiers (2006).
- [65] C.Angelloz, L.Cramaro, P.Laine, J.Vaija, «*Comportement au vieillissement de fibres textiles synthétiques composantes de sangles, élingues et cordes toronnées*», *Note Scientifique et Technique*, 258 (2005).
- [66] R.Gensler, C.J.G.Plummer, H.H.Kausch, E.Kramer, J.-R. Pauquet, H. Zweifel, «*Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS*», *Polymer Degradation and Stability*, 67 (2000) 195-208.
- [67] N.S.Allen, M.Edge, «*Fundamentals of polymer degradation and stabilization*», Elsevier Applied Science, London- New York, 75 (1992) 216.
- [68] F.Gugumus, «*Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state: Heterogeneous oxidation kinetics*», *Polymer Degradation and Stability*, 53 (1996) 161-187.

- [69] D.Dudic, V.Djokovic, D.Kostoski, «*The high temperature secondary crystallisation of aged isotactic polypropylene*», *Polymer Testing*, 23 (2004) 621–627.
- [70] M.Obadal, R.Cermak, «*Structure evolution of alpha and beta PP upon UV irradiation : A multiscale comparaison*», *Polymer Degradation and Stability*, 88 (2005) 532-539.
- [71] G.H.Doh, S.Y.Lee, I.A.Kang, Y.T.Kong, «*Thermal behavior of liquefied wood polymer composites (LWPC)*», *Composite Structures*, 68 (2005) 103–108.
- [72] J.Rychly, L.M.Rychla, K.Csmorova, L.Achimsky, L.Audouin, A.Tcharkhtchi, J.Verdu, «*Kinetics of mass changes in oxidation of polypropylene*», *Polymer Degradation and Stability*, 58 (1997) 269-274.
- [73] C.Albano, J.Reyes, M.Ichazo, J.Gonzalez, M.Brito, D.Moronta, «*Analysis of the mechanical, thermal and morphological behaviour of polypropylene compounds with sisal fiber and wood flour, irradiated with gamma rays*», *Polymer Degradation and Stability*, 76 (2002) 191–203.
- [74] F.P.LaMantia, M.Morreale, «*Accelerated weathering of polypropylene/wood flour composites*», *Polymer Degradation and Stability*, 93 (2008) 1252–1258.
- [75] K.B.Adhikary, S.Pang, M.P.Staiger, «*Dimensional stability and mechanical behaviour of wood–plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE)* », *Composites: Part B*, 39 (2008) 807–815.
- [76] H.M.da Costa, V.D.Ramos, M.G.de Oliveira, «*Degradation of polypropylene (PP) during multiple extrusions: Thermal analysis, mechanical properties and analysis of variance*», *Polymer Testing*, 26 (2007) 676–684.
- [77] K.B.Adhikary, S.Pang, M.P.Staiger, «*Long-term moisture absorption and thickness swelling behaviour of recycled thermoplastics reinforced with Pinus radiata sawdust*», *Chemical Engineering Journal*, 142 (2008) 190-198.
- [78] V.A.Gonzalez.Gonzalez, G.Neira-Velázquez, J.L.Angulo-Sánchez, «*Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion*», *Polymer Degradation and Stability*, 60 (1998) 33–42.

- [79] G.Guerrica-Echevarria, J.I.Eguiazaibal, J.Nazaibal, «*Effects of reprocessing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene*», *Polymer Degradation and Stability*, 53 (1996) 1-8.
- [80] C.Sadrmohaghegh, G.Scott, «*Effect of reprocessing on polymers: part II-polypropylene*», *Polymer Degradation and Stability* 3 (1980-81) 333-340.
- [81] H.M.daCosta, V.D.Ramos, M.C.G.Rocha, «*Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion*», *Polymer Testing*, 24 (2005) 86–93.
- [82] Q.Xiang, M.Xanthosb, S.Mitra, S.H.Patel, J.Guo, «*Effects of melt reprocessing on volatile emissions and structural/rheological changes of unstabilized polypropylene*», *Polym Degr Stab*, 77 (2002) 93–102.
- [83] A.Bourmaud, C.Baley, «*Investigations on the recycling of hemp and sisal fiber reinforced polypropylene composites*», *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2007) 1034-1045.
- [84] V.Srebrenkoska, G.Bogoeva.Gaceva, «*Recycling of PP based eco composites*», *Polymer International*, 57 (2008) 1252-1257.
- [85] D.A.Skoog, F.J.Holler, T.A.Nieman, «*Principes d'analyses instrumentales* », 5^{ème} Edition de Boeck, Paris (2003).
- [86] M.Kaci, «*Etude de vieillissement naturel à Béjaia et du photo vieillissement accéléré de films de PEBD stabilisé par le Tinuvin 783*», Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif (2002).
- [87] S.Devisme, «*Contribution a l'étude de l'extrusion couchage du polypropylène sur l'aluminium*», Thèse doctorat, Ecole des mines de Paris, (2006).
- [88] Z.Amalou, «*Contribution à l'étude de la structure semi cristalline des polymères à chaines semi rigides*», Thèse doctorat, Université Bruxelles, (2006).
- [89] Q.Li and al, «*Surface of Cellulosic Materials Modified with Functionalized PE Coupling Agents*», *Journal of Applied Polymer and Science*, 88 (2003) 278-286.
- [90] M.Kazayahoko, J.J.Balatinecz, L.M.Matuana, «*Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites*», *Journal of Materials Science*, 34 (1999) 6189-6199.

- [91] Y.Cui, S.Lee, B.Noruziaan, «*Fabrication and interfacial modification of wood/recycled plastic composite materials*», *Composites: Part A*, 39 (2008) 655-661.
- [92] L.Danyadi, T.Janecska, Z.Szabo, G.Nagy, J.Moczo, B.Pukanszky, «*Wood flour filled PP composites: Compatibilization and adhesion*», *Composites Science and Technology*, 67 (2007) 2838–2846.
- [93] L.M.Zhang, G.C.Dai, «*Effect of interfacial treatment on the thermal properties of thermal conductive plastics*», *express Polymer Letters*, 1 (2007) 608–615.
- [94] J.C.M.Suarez, E.E.da Costa Monteiro, E.Biasotto Mano, «*Study of the effect of gamma irradiation on polyolefins-low-density polyethylene*», *Polymer Degradation and Stability*, 75 (2002) 143-151.
- [95] A.Aboulkas, K.El.Harfi, A.El.Bouadili, «*Non-isothermal kinetic studies on co-processing of olive residue and polypropylene* », *Energy Conversion and Management*, 49 (2008) 3666-3671.
- [96] H.Hinsken, S.Moss, J.R.Pauquet, H.Zweifel «*Degradation of polyolefins during melt processing*», *Polymer degradation and stability*, 34 (1991) 279-293.
- [97] A.Jansson, K.Moller, T.Gevert, «*Degradation of post-consumer polypropylene materials exposed to simulated recycling mechanical properties*», *Polymer Degradation and Stability*, 82 (2003) 37–46
- [98] C.Pouteau, P.Dole, B.Cathala, L.Averous, N.Boquillon, «*Antioxidant properties of lignin in polypropylene*», *Polymer Degradation and Stability* 81 (2003) 9–18.
- [99] C.Pouteau, B.Cathala, «*Structure modification of Kraft lignin after acid Treatment: Characterization of the apolar extracts and influence on the Antioxidant Properties in PP*», *Industrial Crops and Products*, 21 (2005) 101-108.
- [100] M.Morreale, R.Scaffaro , A.Maio, F.P.La Mantia, «*Effect of adding wood flour to the physical properties of a biodegradable polymer*», *Composites: Part A*, 39 (2008) 503–513.
- [101] J.C.Carashi, A.L.Ledo, «*Wood flour as a reinforcement for PP*», *Material Research*, 5 (2002) 405-409.

- [102] G.Guerrica-Echevarria, J.I.Eguiazaibal, J.Nazaibal, «*Influence of molding conditions and talk content on the properties of polypropylene composite*», Pergamon Europe Polymer, 34 (1998) 2131-1219.
- [103] M.E.Malainine, M.Mahrouz, A.Dufresne, «*Lignocellulosic flour from cladodes of opuntia ficus-indica reinforced Poly (propylene) composites* », Macromolecular Materials and Engineering, 289 (2004) 855–863.
- [104] M.Morreale, R.Scaffaro , A.Maio, F.P.La Mantia «*Effect of adding wood flour to the physical properties of a biodegradable polymer* », Composites: Part A, 39 (2008) 503–513.
- [105] K.Miyazaki, N.Okazaki, M.Terano, H.Nakatani, «*Preparation and characterization of cellulose/Polypropylene composite using an oxidatively degraded polypropylene* », Polymer Environment, 2008.
- [106] M.S.Rabello, J.R.White, «*Crystallization and melting behaviour of photo degraded PP: II-Recrystallization of degraded molecules*», Polymer, 38 (1997) 6389-6399.
- [107] J.Wu, D.Yu et al, «*Effect of pretreatment condition on the interfacial strength and mechanical properties of WF/PP composites*», Journal of Applied Polymer and Sciences, 76 (2000) 1000-1010.
- [108] H.Kaczmarek, D.Oldak, P.Malanowski, H.Chaberska, «*Effect of short wavelength UV-irradiation on ageing of polypropylene/cellulose compositions*», Polymer Degradation and Stability, 88 (2005) 189-198.

ABSTRACT

This study aims to examine the effects of repeated cycles of extrusion and the thermooxidation on the structure and properties of composite polypropylene (PP) / wood flour (WF) in absence and presence of the terpolymer of butyl acrylate glycidyl methacrylate-ethylene (EBAGMA) used as a compatibilizer. Mixtures based of (PP, PP/WF (80/20) and PP/WF /EBAGMA (80/20/10)) were prepared by twin screw extruding under the same conditions ($T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V = 30\text{ rpm}$). One part of the extrudates obtained was subjected to a succession of cycles of extrusion in a Brabender. The other part was exposed to thermooxidation in an air oven at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. The degradation of samples was assessed through changes in molecular structure, morphology, rheology and thermal and mechanical properties.

For the first part, results showed that the presence of wood flour imparts stability to the composite materials during the recycling operation. This effect has been promoted for the compatibilized composite samples. Indeed, after six cycles of reprocessing, the properties of both virgin and composite compatibility were not significantly affected compared to the PP matrix. More analysis of the morphology by SEM indicates a better dispersion of the WF in the matrix PP, and strongest among the various components. This could be attributed to the stabilizing effect lignin which acts as radicals scavenger. For against, the study confirms that after the first cycle of extrusion, the molecular structure and properties of PP have fallen by a drastic due to the phenomenon of split chain.

In the second part, the results showed changes in the molecular structure of composites and the matrix PP. This is because of the predominance of oxidation reactions, which was verified by rheological measurements. Following this change in the structure during exposure to thermooxidation, the mechanical properties of composites and the PP matrix are falling. However, such composites are less affected. The thermogravimetric analysis (TGA), also showed that the composites and the PP matrix are less and less stable. But for the PP/WF/EBAGMA, the thermal stability is much better maintained even after aging. This may be due to the presence of wood flour. However, it seems that this presence does not a similar effect in the fluid than solid composites.

In conclusion, these results clearly show that the composite blank and compatibility have great potential in terms of multiple recycling. This will surely to both economic gains and environmental preservation.

Keywords: Composite, recycling, thermooxidation, polypropylene, reprocessing, bio composite, EBAGMA compatibilizer, wood flour, wood polymer.