

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Polymères.

Présenté par

- HAMOUCHE Hillal.
- CHABANE Zoulikha.

Thème

Elaboration et caractérisation de composite à matrice polybutène -1 renforcé par fibres PET creuses recyclés : Effet de l'agent compatibilisant.

Soutenue le 06/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
IKKOUR Kahina	M.C.A	Université de Bejaia	Présidente
TOUATI Naima	M.C.B	Université de Bejaia	Examinatrice
KERAKRA Samia	M.C.B	Université de Bejaia	Encadrante
BOUHELAL Saïd	Professeur	Université de Sétif -1-	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

Résumé

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'effet du greffage de l'anhydride maléique (MAH) sur la chaîne du PB-1 (agent compatibilisant) afin de créer des interactions entre le PB-1 et la fibre PET utilisée comme renfort. Le PB-1-g-MAH a été renforcé par des fibres courtes et creuses provenant du recyclage des bouteilles en PET afin d'améliorer les propriétés du PB-1. Les analyses DRX, DSC et DMA ont montré que l'agent compatibilisant limite l'effet nucléant de la fibre PET sur la cristallisation du PB-1 en indiquant l'existence des interactions interfaciales entre PB-1-g-MAH/fibres PET. L'essai de choc a montré une amélioration notable de la résistance au choc du composite PB-1-g-MAH/fibres PET.

Mots clés :

Polybutène-1, PET fibre, agent compatibilisant, PB-1-g-MAH, DRX, DSC, DMA

Abstract

The main objective of this work is to study the effect of the grafting of maleic anhydride (MAH) on PB-1 chain (compatibilising agent) in order to create interactions between PB-1 and the PET fiber used as reinforcement. PB-1-g-MAH was reinforced with short, hollow fibers regenerated from recycled PET bottles to improve the properties of PB-1. XRD, DSC and DMA analysis showed that the compatibilising agent limits the nucleating effect of the PET fiber on the crystallisation of PB-1, indicating the existence of interfacial interactions between PB-1-g-MAH and PET fiber. The impact test showed a significant improvement in the impact resistance of the PB-1-g-MAH/PET fiber composite.

Key words:

Polybutene-1, PET fiber, compatibilising agent, PB-1-g-MAH, DRX, DSC, DMA

REMERCIEMENTS :

Tout d'abord, nous devons reconnaître notre remerciement illimité à Allah pour son aide et ses bénédictions. Nous sommes totalement sûr que ce travail ne serait jamais devenu une vérité, sans sa direction.

*Nous tenons à exprimer notre gratitude et notre reconnaissance à notre promotrice Madame **KERAKRA Samia** qui nous a apporté soutien et encouragements tout au long de ce travail. Nous la remercions pour les nombreuses discussions que nous avons menées sur ce thème.*

*Nous tenons à remercier vivement **Pr. BOUHLELE Saïd** pour ses précieux conseils.*

*Nous remercions également à tous les techniciens des laboratoires d'analyses de Sétif surtout **Mr HAKIM**.*

Un grand merci à Monsieur le chef de départements de génie des procédés de l'université du Sétif pour son accueil chaleureux.

Nous sincères remerciements au président et aux membres de jury pour avoir accepté de corriger et juger notre travail.

Aussi, nous aimerons remercier toutes les personnes qui nous ont apporté un soutien moral notamment nos amis(e), nos familles, nos parents à qui nous devons beaucoup de patience.

Dédicaces

Je dédie ce travail

*A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour,
leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de
mes études,*

A ma chère petite sœur Fahima,

*A ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de
l'amour et de la vivacité,*

*A tous mes ami(e)s qui m'ont toujours encouragé, et à qui je
souhaite plus de succès.*

*Sans oublier ma chère binôme Zoulikha pour son soutien
moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce
projet.*

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant
allégués, et le fruit de votre soutien infailible,*

Merci d'être toujours là pour moi.

Hillal

Dédicaces

Je dédie ce travail :

*À mes très chers **parents** auxquels je dois beaucoup, pour leur confiance et leur soutien, qui m'ont permis d'arriver jusque-là.*

*À vous mes sœurs (**Ghania, Fatima, Selma**) qui m'avez toujours soutenu et encouragé durant ces années d'études.*

*À mes frères surtout **Aissa**.*

À toute ma famille et à tous ceux qui me sont chers.

*A mes formidables amis(es) (surtout **Rosa, Sonia**) pour avoir transformé les mauvais moments en bons souvenirs et les bons moments en souvenirs inoubliables et d'avoir rendu ces années plus agréables à passer.*

*Sans oublier mon cher binôme **Hillal** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

Zoulikha

Liste des figures

Figure I.1 : Structure moléculaire du poly(1-butène).....	3
Figure I.2 :Synthèse du PB-1 à partir du butylène (en utilisant la méthode de polymérisation par addition.....	4
Figure I.3 : conformations hélicoïdale de (a) Forme I, 3/1 hélice (b) Forme II, 11/3 hélice.	5
Figure I.4 : Les transformations de formes cristallines possibles du PB-1	8
Figure I.5 : Dépendance de la transformation de phase de la forme II en forme I à la température ambiante et à la pression atmosphérique	8
Figure I.6 : Enchevêtrements de chaînes entre domaines cristallins.....	12
Figure I.7 :Comportement à la traction du PB-1 par rapport aux autres polyoléfines.	13
Figure II.1 : Eléments d'un matériau composite	24
Figure II.2 : Types de matrice.....	25
Figure II.3 :Types de fibre naturelle.	28
Figure II.4 :différent type de fibre de verre.	28
Figure II.5 : différents types des fibres de carbone.....	28
Figure II.6 : différents types des fibres de aramide.....	29
Figure II.7 :Le poly téréphtalate d'éthylène	29
Figure II.8 :Synthèse du poly(éthylène téréphtalate) (PET) par les procédés du téréphtalate de diméthyle (DMT) et de l'acide téréphtalique (TPA).....	32
Figure II.9 : Schéma de principe d'une extrudeuse montois	37
Figure III.1 : Micrographie électronique des fibres PET utilisées	40
Figure III.2 : Structure chimique de l'anhydride maléique (MAH).....	41
Figure III.3 : Les deux fours de la machine DSC	44
Figure VI. 1 . Diffractogramme RX de PB-1.	46
Figure IV. 2 . Diffractogrammes de PB-1-g-MAH, PB-1/fibre PET et PB-1-g-MAH/fibre PET.	47
Figure IV.3 . Thermogrammes de PB-1, PB-1/fibre PET et PB-1-g-MAH/fibre PET lors du premier cycle de chauffage.	48
Figure IV.4 . Thermogrammes de PB-1, PB-1/fibre PET et PB-1-g-MAH/fibre PET (deuxième cycle de chauffage).....	49
Figure IV. 5 . Thermogrammes de PB-1, PB-1/fibre PET et PB-1-g-MAH/fibre PET (cycle de refroidissement).....	49
Figure IV.6 . Variations du module de conservation du PB-1, PB-1-g-MAH et des composite PB-1-g-MAH/FibrePET et PB-1/PET en fonction de la température.	51
Figure IV.7 . Variations du facteur de perte $\tan \delta$ de PB-1, PB-1-g-MAH et des composite PB-1-g-MAH/FibrePET et PB-1/PET en fonction de la température.	52

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés mécaniques de l'iPB-1 selon la norme ISO.....	12
Tableau I.2 : densité et point de fusion du PB-1.	13
Tableau II.1 : Principales différences entre les matrices thermoplastiques et thermodurcissables	26
Tableau. II. 2 : Caractéristiques physiques des fibres PET.	33
Tableau. II. 3 : Propriétés mécaniques des fibres PET.	33
Tableau III.1 : Les propriétés du PB-1 utilisé:	39
Tableau III.2 : Propriétés physiques et mécaniques de la fibre PET.	40
Tableau IV. 1 : Taux de cristallinité de différentes compositions.	47
Tableau IV.2 : Caractéristiques thermiques des composites PB-g-MA/Fibre PET et PB-1/Fibre PET.	50
Tableau IV. 3 : Valeurs de Tg des différentes compositions.	52
Tableau IV. 4 : Variations de la résistance au choc Izod.	53

Sommaire

Résumé	
Remerciements	I
Dédicaces	II
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	V
Sommaire	VI
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Le polybutène -1 Isotactique.

I.1 Introduction :	3
I.2 Structure moléculaire :	3
I.3 Structure super moléculaire :	4
I.4 Cristallisation :	6
I.5 Transformation polymorphique :	6
I.6 Propriétés de l'iPB-1 :	11
I.6.1 Propriétés mécaniques :	12
I.6.2 Propriétés physiques :	13
I.7 Applications de l'iPB-1 :	14
I.8 Modification chimique du polybutene-1 par greffage:	15
I.8.1 Technique de greffage :	15
I.8.2 Mécanisme de greffage des polyoléfines par l'anhydride maléique :	17
I.8.2.1 Les réactions possibles :	17
a) L'amorçage :	17
b) La propagation :	18
c) La terminaison :	18
I.8.2.2 les réactions secondaires :	19
a) Les réactions secondaires dues à l'amorceur :	19
b) Les réactions secondaires dues à la polyoléfine :	19
I.8.3 Mécanisme de greffage du polypropylène :	20
A. Amorçage :	20
B. Propagation :	21
C. Terminaison :	21

• Dismutation (homopolymérisation) :	22
• Recombinaison :	22
I.8.3 greffage de l'anhydride maléique sur la chaîne du polybutène-1 :	23

Chapitre II : Les composites à fibre PET

II .1 Matériau composite :	24
II.1.1 Définition :	24
II.1.2 Constituants des matériaux composites :	24
II.1.2.1 La matrice :	24
II.1.2.2 Renforts :	26
II.1.3 Interface matrice/renfort dans un matériau composite :	30
• L'adhésion mécanique :	30
• L'adhésion physico-chimique	30
II.1.3.1 Traitement de surface des renforts par les agents de couplage :	30
II.1.3.2 Utilisation d'un agent compatibilisant pour la matrice :	31
II.2 Fibre de polyéthylène téréphtalate (PET) :	32
II.2.1 Synthèse du PET :	32
II.2.2 Caractérisation et propriétés des fibres PET :	33
II.2.3 Domaine d'applications des fibres PET :	33
II.2.4 Utilisation des fibres PET comme renfort pour les polymères :	35
II.2.5 De la bouteille-post consommation à la fibre polyester : Procédé TINNER-PLAST :	35
II.2.5.1 Préparation des paillettes du PET :	36
II.2.5.2 Mise en œuvre des fibres PET:	36
II.3 Domaines d'application D'un matériau composite :	37

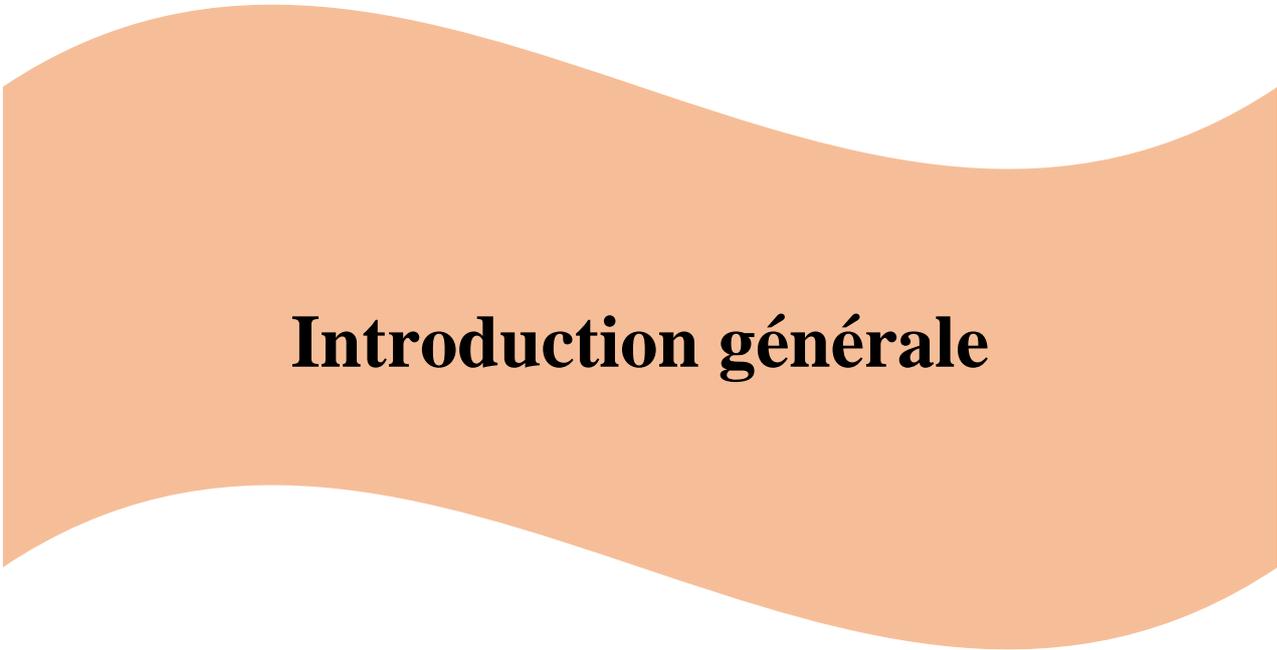
Chapitre III : Matériaux et techniques

III.1 Organigramme :	38
III.1. Matériaux :	39
III.1.1. Polybutène -1 isotactique :	39
III.1.2. Fibres PET :	39
III.1.3. Les réactifs :	40
III.1.3.1. Peroxyde de Dicumyle (Amorceur des radicaux libre) :	40

III.1.3.2. Le monomère de greffage (Anhydride Maléique) :	41
III.2. Elaboration des matériaux :	41
III.2.1. Greffage de l'anhydride maléique sur le polybutène-1 :	41
III.2.2. Elaboration des composites PB-1/fibres courtes PET :	41
III.2.3. Préparation des films et des éprouvettes :	42
III.3. Techniques expérimentales	43
III.3.1. La diffraction des rayons X (DRX).....	43
III.3.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :	44
III.3.3. Résistance au Choc (Izod) :	45

Chapitre IV : Résultats et discussions.

IV.1. Analyse Diffraction des rayons-X :.....	46
IV.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	47
IV.3. Analyse mécanique dynamique (DMA) :	50
IV.4. Résultat de l'essai de Choc :	52
Conclusion générale	54
Références bibliographiques :	55

A decorative orange wavy banner with a smooth, undulating top and bottom edge, centered on a white background. The banner contains the text "Introduction générale" in a bold, black, serif font.

Introduction générale

Introduction générale

Dans le but d'améliorer les propriétés des polymères, l'élaboration de nouveaux matériaux polymériques en associant deux composants différents est une des idées existantes depuis près d'un siècle. Les matériaux composites à matrice polymérique sont considérés comme une des solutions efficaces pour transformer les polymères seuls en polymères de spécialité ce qui va élargir leur gamme d'applications dans divers domaines.

Plusieurs charges peuvent être utilisées pour renforcer les polymères telles que les fibres synthétiques ou naturelles, des micros ou nano particules. Les composites à matrices thermoplastique représentent une large proportion de l'ensemble des composites à matrice polymérique. L'incorporation des fibres à ce type de matrice améliore leurs propriétés notamment les propriétés mécaniques.

Des études portant sur l'utilisation de la fibre de polyéthylène téréphtalate (PET) issue du recyclage des bouteilles post-consommation en PET pour renforcer une polyoléfine ont été effectuées [1, 2]. Il a été trouvé que l'incorporation de la fibre PET au polymère améliore ses propriétés en traction.

SAUJANYA et al [3] se sont intéressés à l'étude des composites à base de polypropylène renforcé de fibre PET, les résultats obtenus ont prouvé la nécessité de renforcer les interactions entre le polypropylène et la fibre PET afin d'avoir une bonne compatibilisation. Compte tenu de cette incompatibilité, Une grande variété de techniques ont été employés pour renforcer les interactions entre polymère et charge, à savoir les traitements chimiques de la charges (l'estérification, traitement par les silanes, traitement par la soude ou avec d'autres produits chimiques) ou la modification chimique de la matrice (greffage, fonctionnalisation) [4].

Le polybutène-1 isotactique est l'un des matériaux polymères connu pour ses excellentes performances, Mais il présente des imperfections d'un inconvénient majeur est sa cinétique de cristallisation lente. Ce phénomène, combiné à la transition cristal-cristal de la forme II a forme I, qui peut prendre plusieurs jours pour être achevé, ajouter le prix élevé du monomère, ce qui limite son application Cependant, sa production industrielle reste faible comparée à d'autres polyoléfines.

Le travail proposé dans ce mémoire vient apporter sa contribution dans cet axe, dont des composites à base de polybutène-1 renforcés par la fibre PET issue du recyclage des bouteilles post-consommation en PET ont été élaborés par malaxage à l'état fondu. Pour renforcer les interactions entre le polybutène-1 (polyoléfine semi cristalline, qui cristallise sous trois formes différentes) et la fibre PET et avoir par la suite une compatibilisation et une bonne dispersion de la fibre, le greffage de l'anhydride maléique sur la chaîne de (PB-1) a été effectué.

Le présent mémoire est structuré en deux grandes parties, théorique et expérimentale. La partie théorique consiste en deux chapitres portant, respectivement, sur la microstructure, propriétés et modification chimique du PB-1 par greffage et des notions générale sur les matériaux composites. La partie expérimentale rapporte, dans le troisième chapitre, les caractéristiques des matières premières utilisées, le protocole expérimental, ainsi que les différentes techniques d'élaboration et de caractérisations. L'ensemble des résultats et leurs discussions ont été présentés dans le quatrième chapitre. Enfin, ce manuscrit est achevé par une conclusion et quelques perspectives ouvertes et inspirées par ce travail.



Partie Théorique

CHAPITRE I :

Isotactique polybutène -1

I.1 Introduction :

L'iPB-1 a été synthétisé pour la première fois par Natta en 1954, Il a fallu encore 10 ans pour que "Chemische Werke HÜLS", en Allemagne, démarre la première production industrielle en 1964. Il a fait sa première entrée au marché par "Vestolen BT" [5].

Le polybutène-1 isotactique est un polymère thermoplastique hautement cristallin avec une température de fusion (T_f) d'environ 125 °C et une température de transition vitreuse (T_g) d'environ -14°C [6]. Le polybutène-1 possède plusieurs propriétés mécaniques intéressantes telles que la résistance à la fissuration, une excellente résistance au fluage, une résistance à l'abrasion ainsi qu'une excellente résistance au choc [7], et une bonne résistance à long terme, même à des températures élevées [5]. Il est donc sollicité dans divers secteurs: tuyauterie, câblage électrique, emballages alimentaires... [7].

I.2 Structure moléculaire :

Différents arrangements stéréospécifiques de PB-1 peuvent être générés avec une nouvelle classe de catalyseurs Ziegler-Natta homogènes, constitués d'un métallocène du groupe IVB et d'un méthylaluminoxane. La stéréochimie du polybutène-1 peut être contrôlée par la nature du métal de transition et le type de ligand. Le catalyseur ansa-métallocène chiral stéréorigide à symétrie C_2 donne un produit isotactique. Les produits de ces systèmes catalytiques sont hautement isotactiques et ont une distribution de poids moléculaire étroite. De plus, les activités catalytiques de ces systèmes sont très élevées. Les métallocènes à symétrie bilatérale produisent du polybutène-1 syndiotactique. Les métallocènes achiraux et symétriques produisent généralement du polybutène-1 atactique [6]. La structure moléculaire du poly(1-butène) est illustrée dans la figure I.1 [7]

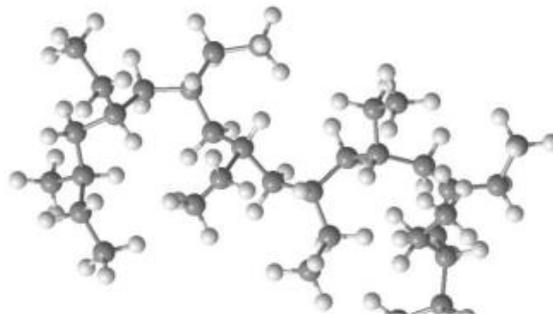


Figure I.1 : Structure moléculaire du poly(1-butène)[7].

Le polybutène-1 isotactique est généralement produit par polymérisation en solution du butène-1 avec un système de catalyseur Ziegler-Natta. (Catalyseur de type supporté ou Solway) Les initiateurs cationiques ou radicalaires conduisent à des PB-1 atactiques qui ne cristallisent pas. La synthèse du polybutène-1 isotactique a été rapportée pour la première fois par Natta et ses collègues en 1954 [6].

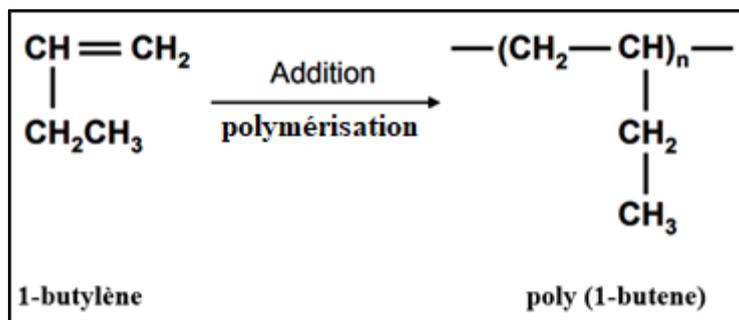


Figure I.2 :Synthèse du PB-1 à partir du butylène (en utilisant la méthode de polymérisation par addition[8].

En plus du butène-1, le polybutène-1 peut également être synthétisé à partir du butène-2. Le butène-2 s'isomérise en butène-1 avant la propagation et le résultat de la réaction est le polybutène-1[6].

La stéréorégularité des unités successives du monomère en polyoléfines tel que PB-1, peut fortement affecter les propriétés physiques et mécaniques. Le système catalytique utilisé tel que les catalyseurs de Ziegler-Natta ainsi que les conditions de polymérisation, sont employées pour contrôler la stéréorégularité des polymères. La tacticité du PB-1 dépend fortement du système catalytique utilisé, de la température et des solvants dans la réaction de polymérisation [9]. Plusieurs méthodes peuvent être employées pour mesurer l'isotacticité du PB-1. Ces méthodes incluent l'extraction sélective par les solvants, la spectroscopie infrarouge, la DRX, la spectroscopie RMN [10,11].

I.3 Structure super moléculaire :

Depuis plus de 50 ans, le PB-1 cristallin est connu sous diverses formes cristallines. Comme toutes les polyoléfines stéréorégulières, il présente également un polymorphisme de cristallinité. Cinq formes cristallines différentes, nommées par la Forme I, II, III, I' et II', ont été rapportées dans la littérature, [12] Les plus importantes d'entre elles sont les formes I et II [13].

Natta et autres en 1955. Ont rapporté que la forme II est suffisamment instable et elle peut se transformer rapidement en forme I sous une pression d'environ 10 MPa. La plus courante de ces deux formes, appelée Forme I, a été approfondie étudiée en 1960 [14,15]. Trois ans plus tard la structure cristalline de la forme II a été déterminée en 1963. Cojazzi a signalé la troisième forme du PB-1 obtenue par évaporation à partir d'une solution, en 1976 [16]

Il est bien établi que la forme II, couramment produite par cristallisation après la fusion, cette transformation est cinétiquement favorisée. La forme II possède des conformations hélicoïdales 11/3 avec une cellule d'unité tétragonale [17], contenant quatre chaînes [18] avec une période d'identité de 6,8 Å [19]. Elle est instable et se transforme en une conformation stable (hélice 3/1) connue comme étant la forme I avec des cellules d'unité hexagonales jumelées (rhomboédrique) à température ambiante et sous pression atmosphérique [12,13]. Avec une période d'identité de 6,5 Å [19]. La forme I étant également assignée comme étant une forme trigonale par quelques auteurs [20].

La forme Orthorhombique III avec la conformation hélicoïdale 4/1 a été observée dans les films de PB-1 précipités à partir de certains solvants [21].

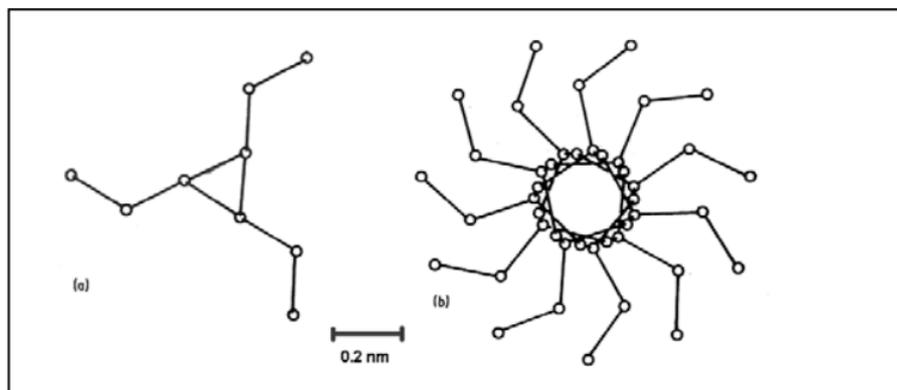


Figure I. 3 : conformations hélicoïdale de (a) Forme I, 3/1 hélice
(b) Forme II, 11/3 hélice [6].

L'aspect hexagonal non jumelé de la forme I' et de la forme II' est lié à la cristallisation sous pression [22] ou de la solution en cas d'obtention de la forme I' [23,24].

Boor et Mitchell ont fait la première tentative d'étudier la cinétique de la cristallisation et des transitions de phase ultérieures [25].

I.4 Cristallisation :

Cooke et al. ont étudié à l'aide de WAXS, SAXS et DSC les changements de l'exposant d'Avrami à différentes températures de cristallisation, qui sont attribués à un changement du mécanisme de nucléation [19].

Baert et al ont initialement étudié l'effet des paramètres moléculaires et de traitement sur la cristallisation induite par le cisaillement [26]. Ils s'attendaient à ce que le taux de croissance à haute T_c soit déterminé par la formation de noyaux stables, plutôt que par la diffusion de chaînes polymères comme à basse T_c , dérivée de la théorie de Lauritzen-Hoffman sur la cristallisation des polymères [27]. Ils ont également signalé l'émergence de deux structures cristallines différentes, en plus des sphérolites attendues, une forme carrée appelée rhomboèdre a déjà été signalée [28,29]. Fu et al. ont expliqué cet effet par une modification du mécanisme de cristallisation, d'une chaîne repliée à une chaîne allongée, qui se produit lorsque l'épaisseur du cristal devient supérieure au rayon de giration R_g de la chaîne [29].

La morphologie du PB-1 cristallisé à l'état fondu dépend remarquablement de la température de cristallisation. Lors de la cristallisation d'iPB-1 à des températures inférieures à 60 °C, des structures sphérolitiques ont été observées. Des cristaux plats en forme de lattes ont pu être formés à des températures supérieures à 90 °C. Dans la gamme de température de 60 à 90 °C, les structures sphérolitiques et plates coexistent dans le même échantillon [30].

L'application de SCORIM (Shear Controlled Orientation in Injection Molding) dans le PB-1 a été étudiée par Kalay et al [10]. Une morphologie shish-kebab a été formée par un moulage par injection SCORIM, des propriétés mécaniques améliorées ont été observées.

La corrélation entre le temps de gel (mesuré à partir de la variation de δ) et le temps de début de cristallisation statique/quasi-statique du PB-1 à l'aide de mesures rhéologiques a été étudiée. Par Hadinata et al [31].

I.5 Transformation polymorphique :

Le phénomène le plus important est la transformation particulière suivante : lors de la solidification après sa fusion, le PB-1 cristallise sous la forme II, qui est cinétiquement favorisée [32]. Plusieurs jours plus tard, le PB-1 durcit en se transformant en une forme I, qui est thermodynamiquement favorisée. Cette transformation permet d'obtenir les propriétés souhaitées du matériau [33,34]. Le point de fusion passe de 120 à 135 °C [7].

Il est connu que la cinétique de cette transformation de phase est affectée par la contrainte [35], la pression [36] et la température [33]. En fait, ces cinétiques plutôt lentes sont la principale raison pour laquelle le développement commercial du PB-1 a pris beaucoup de retard.

Nakafuku et Miyaki ont étudié l'effet de la pression sur le comportement de la cristallisation du PB-1 et ont rapporté que sa cristallisation à l'état fondu à haute pression produisait une forme stable I', qui montre le même diffractogramme de la forme I mais a une température de fusion beaucoup plus basse (96°C contre 130°C) à la pression atmosphérique [37]. Au-dessus de 200 MPa, la forme I' et la forme II' cristallisent sans passer par la fusion. La forme II' présente le même diffractogramme de la forme II, mais une température de fusion inférieure. La forme II' est métastable à pression atmosphérique et se transforme en forme I lorsqu'elle reste à température ambiante [10].

Maring et ses collègues ont étudié de manière approfondie la dynamique des transformations des formes cristallines I, II et III en utilisant la RMN [11]. Ensuite, Miyoshi et ses collègues ont démontré que la conformation de la chaîne latérale dans la forme II est désordonnée ainsi que dans l'échantillon amorphe, et que la mobilité de la chaîne latérale dans la forme II est supérieure à celle de l'échantillon amorphe. De plus, les conformations distribuées de la chaîne principale dans la forme II sont partiellement ordonnées avec une réduction de la mobilité de la chaîne latérale. Ils proposent que la dynamique de la chaîne latérale influence la structure de la chaîne principale de la forme II [38].

Les échantillons polymérisés avec un catalyseur de type Ziegler contenaient la Forme I' et la Forme III. La cristallisation à l'état fondu conduit généralement à la formation de la forme II. Cependant, lorsque PB-1 a été cristallisé à l'état fondu sous une pression hydrostatique élevée (> 100 MPa), par des techniques spéciales d'étirement à l'état fondu ou sur des substrats spécifiques pour la croissance épitaxiale, la formation de la forme I' a été signalée. La formation de la forme III a également été rapportée lorsque PB-1 est cristallisé à l'état fondu avec un agent de nucléation spécifique. Dans le cas de la cristallisation à partir d'une solution diluée d'acétate d'amyle, les trois formes peuvent être obtenues en contrôlant les températures de dissolution et de cristallisation. Lorsque les formes I' et III sont formées directement à partir de la masse fondue ou de la solution d'acétate d'amyle, elles se transforment en forme II par recuit à 90 ~ 100 ° C (probablement par un processus de fusion-recristallisation) [39]. La cristallisation et la morphologie de la forme III ont été étudiées par Lotz et Thierry [40].

L'interconversion entre diverses formes physiques de PB-1 est schématiquement illustrée à la Figure I.4 [39].

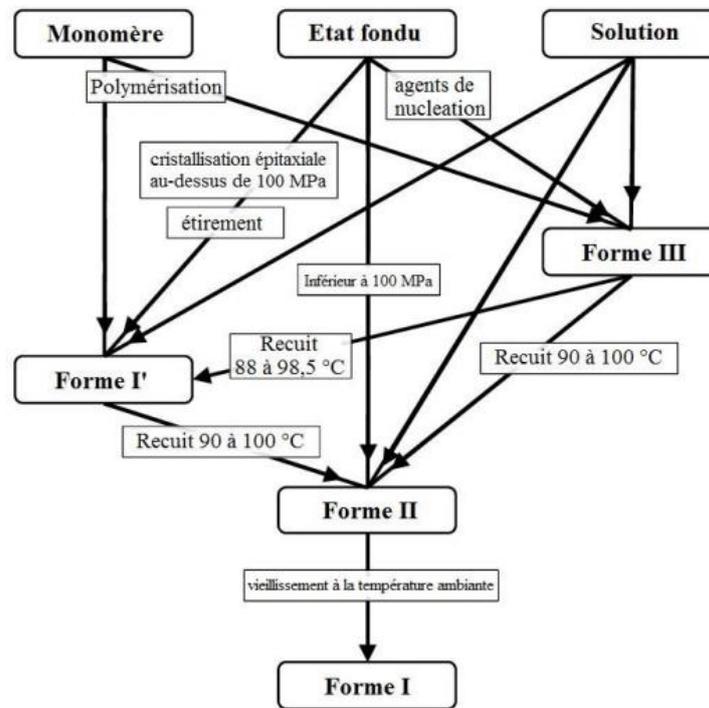


Figure I.4 : Les transformations de formes cristallines possibles du PB-1 [39].

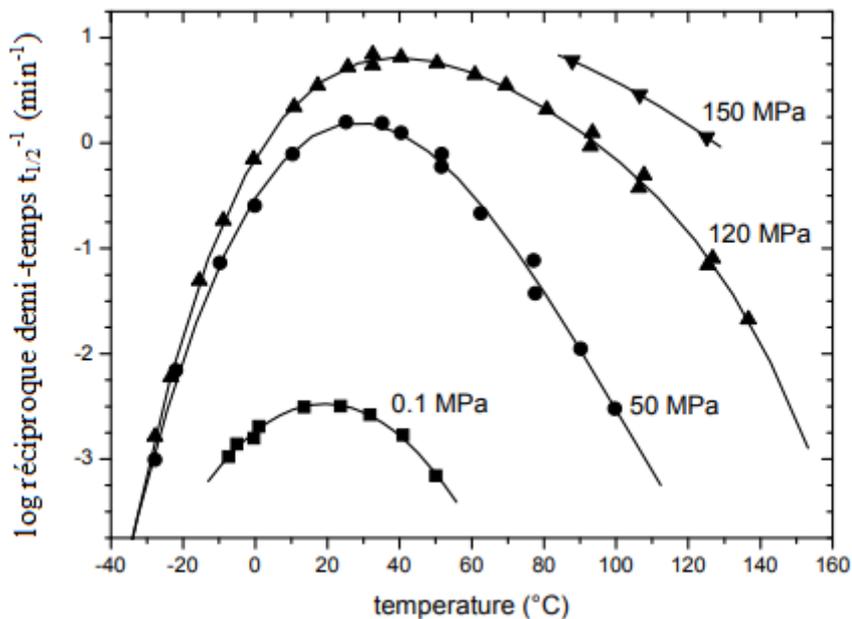


Figure I.5 : Dépendance de la transformation de phase de la forme II en forme I à la température ambiante et à la pression atmosphérique [7].

Il est intéressant de noter que la forme II se transforme progressivement en forme I lors du recuit à température ambiante. Dans le cas de monocristaux développés en solution, le changement morphologique induit par cette transformation n'est pas observé à l'exception de la formation de petites fissures. La forme I qui a été obtenue par la transformation de la forme II est la plus stable et ne passe pas à la forme II même lorsque l'échantillon est à nouveau recuit. Dans ce contexte, la forme I qui est formée directement et peut se transformer en forme II par recuit est notée forme I'. Parce que la forme I' montrait des pics de réflexion cristalline plus larges dans le spectre des rayons X que la forme I, la forme I' a été considérée comme une forme I imparfaite avec de nombreux défauts. Il n'est pas encore clair, en termes de molécules mouvements, comment la forme II se transforme en forme I sans changer la forme originale [39].

Dans les premiers travaux de Miller et Hollande, la formation des cristaux de la forme I se jumelant le long des diagonales du cristal simple en forme carrée original de la forme II a été proposée; chaque quadrant du carré était considéré comme une forme I « non jumelée » et les quarts adjacents ont subi une rotation de 90° l'un par rapport à l'autre. Cependant, le jumelage peut ne pas être essentiel pour la transformation [41].

Fujiwara a étudié la transformation des éprouvettes de la forme II orientée et a découvert que la forme I « non jumelée » apparaît en appliquant une force de cisaillement; l'orientation de la forme I a changé selon la direction relative de la force. Il a proposé un mécanisme de nucléation pour la transformation [42].

Tosaka et autres ont identifié que la transformation du PB-1 de la forme II à la forme I est initiée par la force [39].

Marigo ses collègues ont étudiés la transformation de phase II à I par WAXS et SAXS et supposent qu'un mécanisme en double étape de la transformation pourrait avoir lieu dans le PB-1. La nucléation de transition semble être localisée dans les points de déformation lamellaire, et la transition en question implique le réarrangement des lamelles et des empilements lamellaires. De plus, la phase amorphe de la forme I semble subir davantage de cristallisation, avec l'apparition de nouvelles lamelles fines à l'intérieur des empilements lamellaires [34].

Kaszonyiova ses collègues. Ont constaté que les agents de nucléation organiques et inorganiques couramment utilisés pour le polypropylène n'influençaient pas le polymorphisme, mais seulement la vitesse de cristallisation [43].

Il a été reporté que la transformation de phase ne s'accompagnait pas de changements dans la morphologie macroscopique ou la cristallinité globale: tout au plus, une augmentation du degré de cristallinité d'environ 5 % pour les échantillons tirés de la masse fondue [44].

Alors que des études antérieures de microscopie électronique suggéraient que la transformation de phase pouvait produire une fragmentation des lamelles en petits blocs séparés par des fissures [45], des études récentes de microscopie électronique à transmission à haute résolution n'ont pas pu fournir la preuve de telles fissures dans les lamelles transformées mises en solution [39].

Plusieurs articles ont traité la cristallisation directe de la forme I à partir de la fonte en solution, cependant ces tentatives conduisent à des monocristaux sans aucune perspective d'utilisation industrielle [33,20,46,47].

Azzurri ses collègues ont étudié la transformation de phase par la mesure de la dureté par micro-indentation et par calorimétrie. Ils ont observé que la forme I a une dureté notamment supérieure à celle de la forme II. Une bonne concordance a été trouvée entre le degré de transformation évalué à partir des données de la micro-dureté et des mesures par calorimétrie [48,49]. Il est suggéré, également par Gohil et autre quela vitesse de transformation ne dépend pas de la masse moléculaire (évaluée pour l'homopolymère PB-1 fourni par Basell). Les températures élevées de cristallisation augmentent la vitesse de transformation. L'augmentation de la vitesse de transformation avec une fraction décroissante du matériau amorphe est à titre d'essai expliquée sur la base du rôle des molécules tendues à l'interphase cristal- amorphe favorisant éventuellement la prolongation de l'hélice requise pour la transformation de phase [50].

Au contraire, une étude antérieure de Chau et collègue sont affirmé que le taux de transformation est plus faible dans l'échantillon de poids moléculaire élevé et que les molécules de liaison tendues ne peuvent pas être un facteur prédominant qui détermine le taux de transformation [51].

Une étude de Luongo et Salovey a découvert, à partir de leur étude spectroscopique infrarouge, que la vitesse de la transformation de phase dépend de l'épaisseur des films moulés par compression, diminuant avec l'augmentation de l'épaisseur [52].

Choi et White ont observé que dans les fibres fines filées à l'état fondu, le taux de transformation II - I augmente avec le niveau d'orientation de la chaîne du polymère développé

pendant le filage à l'état fondu. Dans le cas de tiges épaisses, le taux de transformation est plus rapide dans la section centrale et lent à la surface extérieure. Il est suggéré que cela soit dû au développement des contraintes de trempe [53].

Plusieurs études ont montré que la présence de nanocharges dans les matrices PB-1, telles que des silicates stratifiés, des nanotubes, des nanoparticules, des argiles modifiées, augmente la vitesse de transformation [54,55]. Wanjale et Jog ont suggéré, à partir de leur étude sur le PB-1 avec des nanotubes de carbone, que cela est attribué à la diminution du taux de la phase amorphe et à l'amélioration de la nucléation de la forme I en raison de la morphologie désordonnée des cristallites [54].

Les transitions entre les phases cristallines de l'iPB ont été étudiées. C'est un polymère difficile à utiliser industriellement en raison de son diagramme de phase riche avec au moins quatre phases cristallines différentes. Il a été possible de décrire le comportement des phases cristalline et amorphe et de montrer que la transformation spontanée de la forme II en forme I à température ambiante est le résultat d'un désordre dynamique important du réseau cristallin [56].

I.6 Propriétés de l'iPB-1 :

Le poly(1-butène) isotactique est un polymère semi-cristallin à haute isotacticité, et donc à haute cristallinité [7], et peut être considéré comme un polymère avec de nombreuses propriétés intéressantes qui le différencient des polyoléfines plus courantes telles que le polypropylène isotactiques ou le polyéthylène. En fait, il surpasse les autres polyoléfines en termes de ténacité, de résistance à la déchirure, de flexibilité, de fluage, de résistance aux fissuration sous contrainte, de résistance à l'abrasion et de résistance aux hautes températures [34], aussi le PB-1 possède une excellente résistance aux chocs. La résistance aux chocs sur entaille IZOD (ISO 180) du PB-1 est classée comme "sans rupture" à température ambiante. Le matériau conserve sa flexibilité même à des températures inférieures au point de congélation, ce qui facilite grandement l'installation pendant les saisons froides. La température de transition vitreuse déterminant la transition ductile/fragile du PB-1 se situe à environ -16 °C [57].

Les couches cristallines dans le PB-1 sont reliées par les molécules enchevêtrées en nœuds qui se trouvent dans la partie amorphe. En raison de la masse moléculaire élevée, un grand nombre de molécules en nœuds est obtenu et les groupes latéraux C₂H₅ relativement longs empêchent le glissement important des chaînes d'enchevêtrement. Ces deux facteurs rendent

les liaisons entre les cristallites adjacentes très stables. Les lamelles cristallines forment des superstructures sphériques, par conséquent, il se forme un réseau tridimensionnel fort de cristallites enchevêtrées [57]

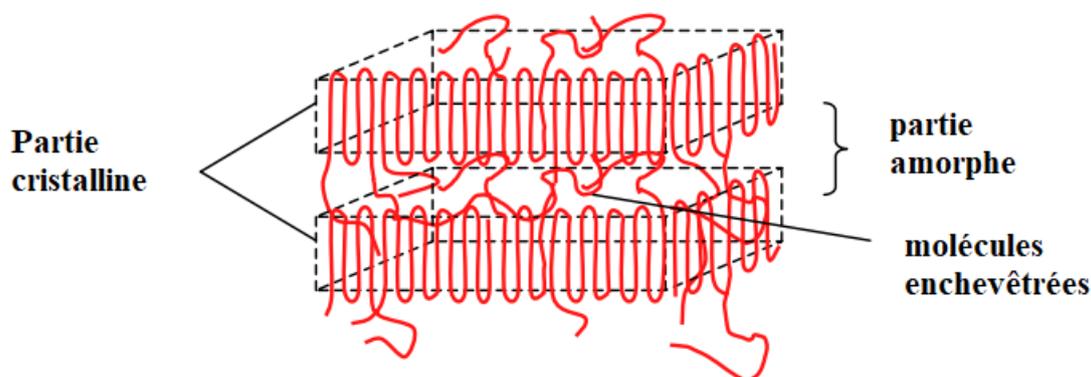


Figure I. 6 : Enchevêtrements de chaînes entre domaines cristallins[57].

I.6.1 Propriétés mécaniques :

Le tableau I.1 illustre les propriétés mécaniques d'iPB-1. Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes typiques et ne doivent pas être considérées comme une spécification. Plusieurs qualités différentes de polybutène-1 sont produites avec des propriétés adaptées pour répondre aux différentes exigences d'application [58].

Tableau I.1 : Propriétés mécaniques de l'iPB-1 selon la norme ISO[58].

Propriété	Méthode	Unité	PB-1 4237
Contrainte de traction au relâchement	ISO R 527	MPa	20
Contrainte de traction à la rupture	ISO R 527	MPa	35
Elongation à la rupture	ISO R 527	%	300
Module d'élasticité	ISO 178	MPa	450
Résistance au choc avec entaille à 20 °C	ISO 180	kJ.m^{-2}	20
Résistance au choc avec entaille à 0 °C	ISO 180	kJ.m^{-2}	7

Le comportement particulier de PB-1 en traction est basé principalement sur les enchevêtrements de chaînes. Le PB-1 ne présente pas le comportement typique de rétrécissement ; au contraire, il a tendance à supporter la charge tout en continuant à s'étirer. Ce comportement est parfois qualifié de "ductile avec écrouissage". En fonction de la préparation

de l'éprouvette et des conditions de mesure, le PB-1 peut présenter une très faible déformation dans le comportement contrainte-déformation (voir la *Figure I.7*) [57].

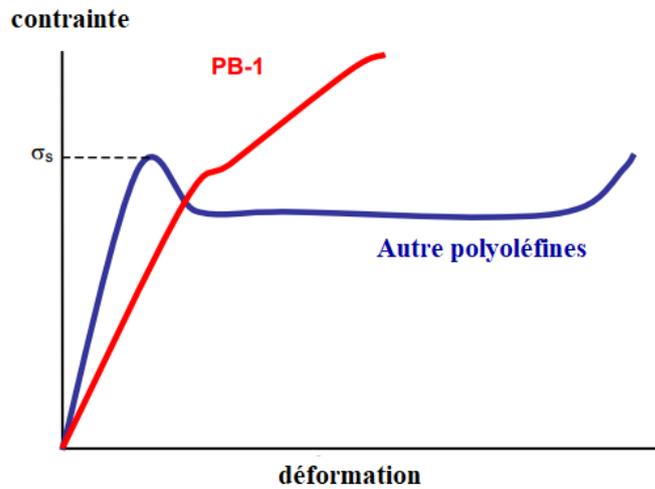


Figure I.7 :Comportement à la traction du PB-1 par rapport aux autres polyoléfines[57].

I.6.2 Propriétés physiques :

La densité et le point de fusion des différentes formes cristallographiques de PB-1 sont présentés dans le Tableau. I.2.

Tableau I.2 : densité et point de fusion du PB-1.

matériau	Densité (g.cm-3)	Tf (°c)	ref
PB-1 amorphe	0.868	-	[59]
PB-1 forme I	0.95		[59]
	0.95 ~ 0.96	126 ~ 139	[60]
PB-1 forme II	0.907	120 ~ 136	[59]
	0.819 ~ 0.902	120 ~ 130	[60]
PB-1 forme III	0.897 ~ 0.906	106 ~ 110	[60]

Le PB-1 isotactique présente une excellente résistance à l'abrasion humide, lorsqu'il est testé dans des conditions de type sable/bouillie. Il est aussi performant que l'UHMW-PE qui est bien connu pour sa résistance exceptionnelle à l'abrasion et à l'usure [57].

La dégradation thermique du PB-1 résulte une diminution du poids moléculaire, de la température de fusion et de la température de transition vitreuse [61].

I.7 Applications de l'iPB-1 :

L'un des principaux domaines d'application des résines de polybutène est l'emballage à ouverture facile. Parmi les exemples typiques, citons les doublures de carton (par exemple, l'emballage des céréales) et les emballages pour les produits de charcuterie préemballés tels que les viandes froides, les fromages et le saumon fumé. Le PB-1 permet de personnaliser les températures de scellage et la force de scellage tout en offrant des performances de traitement et de scellage constantes et fiables sur les équipements existants, ainsi qu'une preuve d'inviolabilité intégrée. Le PB-1 peut également être utilisé pour modifier les films afin d'augmenter la flexibilité et la souplesse sans sacrifier la clarté. Dans le même ordre d'idées, le PB-1 est utilisé pour modifier les fibres de polypropylène afin d'en améliorer la souplesse et la flexibilité et de procurer une sensation unique [62].

Le PB-1 est également utilisé commercialement dans les films qui nécessitent une résistance au fluage, comme les emballages de compression d'isolation. Il peut également être utilisé en tant que couche ou film global pour les emballages lourds remplis à chaud, les rubans pour le regroupement et le maintien de charges à température élevée, comme l'emballage de balles, les applications de feuilles spéciales comme les géo-grilles anti-érosion, les filets et les attaches de câbles [62].

Le PB-1 est utilisé dans les adhésifs thermofusibles, où son comportement unique de cristallisation réduit le point de fusion et prolonge le "temps ouvert" de l'adhésif jusqu'à 30 minutes, afin de permettre le repositionnement des composants avant la prise. Il est largement utilisé comme composant des adhésifs thermofusibles pour les bandes de fibres non tissées [62].

Le PB-1 est aussi typiquement utilisé dans les applications qui subissent une charge continue à des températures modérées à élevées. Il est utilisé dans les chauffages domestiques électriques en Amérique du Nord, où il est moulé par soufflage dans de grands réservoirs de 15-20 kg. D'autres extensions logiques peuvent inclure les extincteurs d'incendie, les boîtiers

de filtres à eau résidentiels et de piscines, les réservoirs pneumatiques pressurisés, les tuyaux, les bouteilles de gaz comprimé et les distributeurs d'aérosols, pour n'en citer que quelques-uns. Il existe également un intérêt considérable pour le potentiel du PB-1 en tant que composant des bouchons de vin synthétiques [62].

Le PB-1 est également utilisé dans les produits polymères composés pour offrir des avantages uniques. Il accepte des charges extrêmement élevées (>70%), ce qui, combiné à son faible point de fusion, lui permet d'être utilisé dans des composites ignifuges sans halogène ou comme support de mélange-maître pour des pigments difficiles à disperser ou sensibles à la température. Sa rhéologie unique et sa facilité de dispersion concomitante lui permettent d'être utilisé à de très faibles niveaux dans d'autres polyoléfines comme auxiliaire de traitement pour réduire les pressions d'extrusion et/ou augmenter le débit de l'extrudeuse [62].

En Europe et en Asie, le PB-1 a été développé au cours des 30 dernières années pour devenir le matériau techniquement préféré pour les systèmes de tuyauterie d'eau chaude et froide et de chauffage. Les fabricants de systèmes de tuyauterie déclarent que les systèmes de tuyauterie fabriqués à partir du PB-1 offrent une installation facile et rapide avec un nombre réduit de joints et de connecteurs par rapport aux matériaux de plomberie conventionnels beaucoup plus rigides. En service, ils notent que la tuyauterie ne se corrode pas et ne se fissure pas dans les régions où l'eau est dure, qu'elle ne se fend pas à des températures inférieures à zéro et qu'elle est plus silencieuse car elle ne souffre pas de "coups de bélier". Il est utilisé à la fois dans la construction de nouveaux bâtiments et dans la rénovation de propriétés plus anciennes. Un grand constructeur de maisons au Royaume-Uni utilise exclusivement des systèmes de tuyauterie PB-1 dans toutes ses nouvelles propriétés [62].

Le PB-1 est également utilisé pour produire des réservoirs moulés par soufflage sans soudure et sans tige d'anode pour une vie sans corrosion (Réservoirs d'eau chaude) [62].

I.8 Modification chimique du polybutène-1 par greffage:

I.8.1 Technique de greffage :

Le greffage des polyoléfines est une modification chimique dans laquelle des monomères fonctionnels hydrophiles sont attachés aux chaînes macromoléculaires hydrophobes du polymère. Cette opération est un moyen efficace d'introduire certaines propriétés souhaitées dans les polymères. En fait, la polyoléfine modifiée résultante est une substance avec deux

parties de polarités différentes, une tête hydrophile (polaire) est le monomère réactif et une queue hydrophobe (non polaire) est la grande chaîne moléculaire polymère. Le greffage d'une fonction polaire sur une chaîne polymère peut se faire :

- **À l'état solide:** par l'intermédiaire d'une irradiation ultraviolette ;
- **En solution :** en présence d'un initiateur de radicaux libres dans un solvant aromatique approprié;
- **À l'état fondu :** en présence d'un initiateur radicalaire dans une extrudeuse ou dans un mélangeur interne [63;64].

Certaines études suggèrent de comparer les procédés massifs à l'état fondu et en solution [65]. Le procédé de greffage à l'état solide [66] permet de greffer du polypropylène avec des taux élevés d'anhydride maléique (jusqu'à 8-9 % en poids), sans que la dégradation des chaînes soit trop importante. La température basse favorise en effet la recombinaison des macromolécules et, ainsi, limite la dégradation des chaînes. Un contrôle strict des conditions du procédé permet d'optimiser le greffage et de limiter les réactions secondaires [67]. De nombreux paramètres peuvent influencer la réaction : par exemple, la nature du peroxyde (temps de demi-vie, miscibilité...), la concentration initiale en anhydride maléique et en initiateur radicalaire, la nature du milieu réactionnel, le temps de réaction, la température de mise en œuvre, la vitesse de cisaillement, la nature de processus, l'ordre d'addition des réactifs ou encore la présence ou non de stabilisants. L'ajout de certains additifs dans le milieu réactionnel peut réduire l'importance des réactions secondaires et/ou d'améliorer le taux de greffage. Il peut s'agir :

- D'un monomère électrodonneur dont la présence dans le milieu provoque une augmentation de la vitesse de greffage et diminue la dégradation du polypropylène. En effet, ce réactif forme un complexe de transfert de charge avec l'anhydride maléique et active la double liaison de celui-ci. Le styrène peut être utilisé [68, 69]. Cependant, il a été observé qu'une partie de l'anhydride maléique a été consommée dans la réaction d'oligomérisation du styrène et de l'anhydride maléique.
- Du diméthylformamide ou diméthylacetamide (DMF ou DMAC) [70,71] ; ces composés stabilisent les intermédiaires ioniques qui participent à la réaction d'homopolymérisation l'anhydride maléique. Ils limitent ainsi la possibilité de formation d'oligomères. Ils semblent aussi diminuer l'importance des autres réactions secondaires.

I.8.2 Mécanisme de greffage des polyoléfines par l'anhydride maléique :

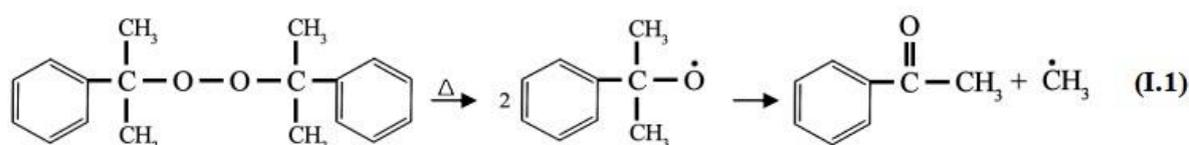
La modification chimique directe de la chaîne hydrocarbonée de la polyoléfine présente un intérêt évident par rapport à la synthèse multi-étapes et délicate d'un macroamorceur.

Cependant, en raison de leur nature non polaire et de leur manque de fonctionnalité, les polyoléfines sont très résistantes à la formation de liaisons chimiques latérales. La seule possibilité est de rompre la liaison carbone-hydrogène de la chaîne hydrocarbonée, pour former un radical. La voie la plus répandue consiste à faire réagir un amorceur radicalaire (un peroxyde) en présence du monomère et de la polyoléfine. Cependant, malgré un effort académique et industriel considérable, le greffage radicalaire sur polyoléfine pose quelques difficultés pour obtenir des copolymères greffés à architecture contrôlées à cause de réactions secondaires telles que la recombinaison, la réticulation, la coupure de chaîne et l'homopolymérisation. La nécessité pour les polymères d'avoir une T_g plus élevée que les polymères vitreux et une T_f plus élevée que les polymères semi-cristallins est l'une des raisons pratiques d'utiliser des températures plus élevées. Cependant, la compréhension de cette polymérisation radicalaire provient principalement d'études menées à des pressions et températures modestes ($<100^\circ\text{C}$), car les données pour les conditions rencontrées en phase fondue ne sont généralement pas disponibles. Maud [72] note que l'extrapolation des données est sujette à désaccord entre les auteurs sur certains aspects des mécanismes de greffage, même pour des monomères très étudiés comme l'anhydride maléique. Par conséquent, les données cinétiques disponibles pour ces systèmes nécessitent souvent des études complémentaires.

I.8.2.1 Les réactions possibles :

a) L'amorçage :

Le greffage radicalaire de l'anhydride maléique sur les polyoléfines est initié par des radicaux alcoxy formés par la décomposition thermique des peroxydes. Cette réaction illustre la décomposition thermique du peroxyde de dicumyle (voir l'équation I.1)[73].

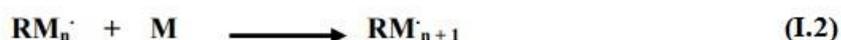


Le radical phényle ainsi formé est particulièrement réactif pour l'abstraction d'atomes d'hydrogène des liaisons C-H des chaînes hydrocarbonées des polyoléfines [73].

Les polyoléfines étudiées sont composées de différents types de carbone : primaire, secondaire et tertiaire. La réactivité des atomes d'hydrogène dépend de la nature de l'atome de carbone auquel sont liés. Cette question, essentielle pour déterminer le site d'attaque du radical phényle, est largement évoquée dans la littérature. Le macroradical issu de l'abstraction d'un atome d'hydrogène de la polyoléfine additionne ensuite la première unité monomère de la future chaîne latérale. Avec la plupart des polyoléfines branchés, la concentration de groupes méthylène (CH₂) est telle que les monomères comme l'anhydride maléique se fixe presque exclusivement sur un radical secondaire [73].

b) La propagation :

Le macroradical, formé par l'addition d'une unité monomère, peut alors additionner d'autres unités monomères (M), augmentant ainsi la masse molaire du greffon (voir l'équation I.2)



Cependant, plusieurs réactions peuvent limiter la propagation de la chaîne en croissance. Tout d'abord, la réaction de dépropagation s'oppose directement à celle de propagation. La chaîne en croissance peut également subir des réactions de transfert avec la chaîne hydrocarbonée de la polyoléfine. Ces réactions arrêtent la croissance du greffon en générant un centre actif sur une autre chaîne hydrocarbonée, capable à son tour d'amorcer un nouveau greffon (voir l'équation I.3) [73].



Dans le cas s de l'anhydride maléique, il peut alors engendrer une partie de chaînes de hautes densités de greffage, dont les greffons ne sont composés que d'une ou deux unités monomères. L'occurrence de cette réaction peut être attribuée à des différences d'entropie d'activation pour les réactions bi et unimoléculaires, que sont le transfert inter et intramoléculaire [73].

c) La terminaison :

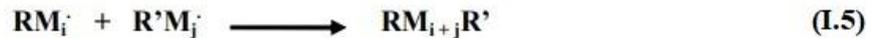
Les étapes précédentes d'amorçage et de propagation conduisant à une large variété de radicaux. En l'absence de monomère, le couplage de radicaux alkyles R (équation I.4). Est une importante réaction de terminaison. La présence de monomère engendre la formation de radicaux branchés RM_i. Qui présentent alors les modes de terminaisons classiques des réactions

de polymérisations radicalaires, à savoir la recombinaison (équation I.5) et la dismutation (équation I.6) [73].

- **Couplage :**



- **Recombinaison :**



- **Dismutation :**



I.8.2.2 les réactions secondaires :

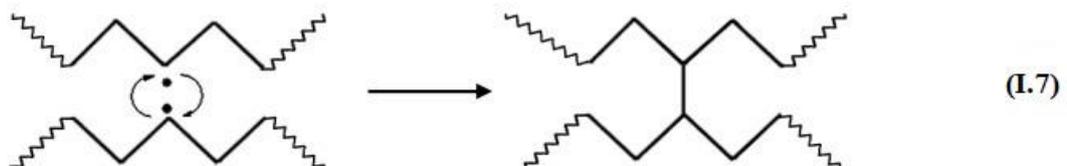
En parallèle aux réactions principales, il existe des réactions secondaires compétitives au greffage. Elles sont liées essentiellement à la nature de l'amorceur et de la polyoléfine [73].

a) Les réactions secondaires dues à l'amorceur :

L'étape d'amorçage est fondamentale pour le greffage, car elle conditionne directement la nature greffée ou non de la future chaîne en croissance. La plupart des peroxydes tertiaires conduisent par scission- β à la formation de radicaux secondaires alkyles, en général des radicaux méthyles. Une autre réaction compétitive est l'abstraction d'atome d'hydrogène à partir du monomère [73].

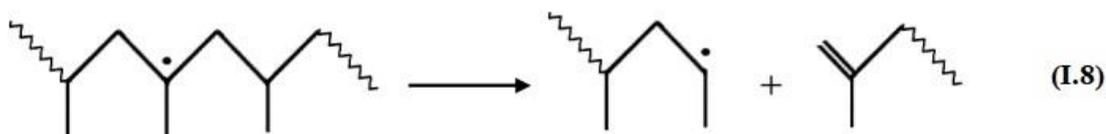
b) Les réactions secondaires dues à la polyoléfine :

Il s'agit principalement des réactions de couplage et de coupure de chaîne. Ces dernières dépendent de la nature de la polyoléfine et des conditions du procédé. Lorsque des radicaux sont générés sur la chaîne hydrocarbonée, le polyéthylène a tendance à réticuler, à cause de réactions de couplage (voir l'équation I.7) [73].



Lorsque la proportion de couplage permet la formation de réseaux tridimensionnels, il y a alors apparition de réticulation, que l'on détecte en déterminant le taux d'insoluble. Dans le cas du polypropylène, un radical tertiaire est généré sur la chaîne hydrocarbonée, il subit on de dégradation par coupure de chaîne [73].

La coupure de chaîne génère un radical secondaire en bout de chaîne achevée par une double liaison terminale. Ce mécanisme bien connu est utilisé à son avantage dans la synthèse de polypropylène à rhéologie contrôlée ou dans la synthèse de copolymère à blocs ou greffés (voir l'équation I.8)[73].



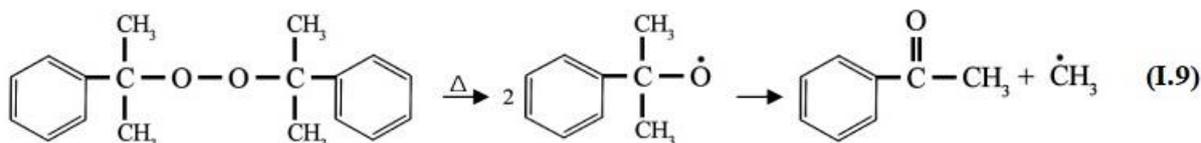
I.8.3 Mécanisme de greffage du polypropylène :

Ce mécanisme est élaboré par **bahlouli safieddine** [73].

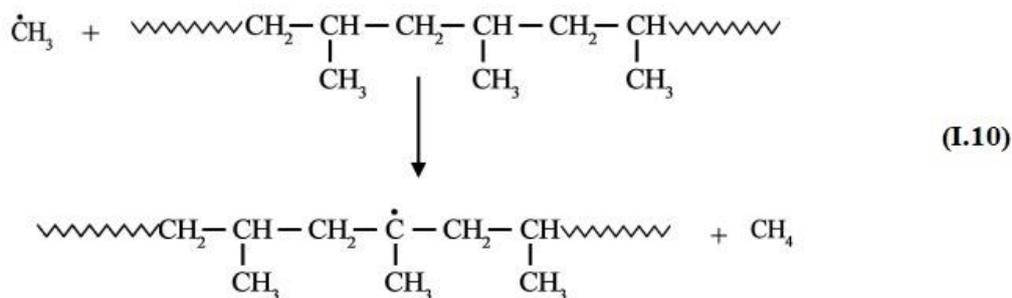
A. Amorçage :

Dans cette phase le peroxyde de dicumyle (l'amorceur) se décompose en donnant naissance à des radicaux libres. Durant cette étape, une molécule de polypropylène (PP) (le monomère) sera activée par un radical.

➤ Décomposition thermique du peroxyde de dicumyle:

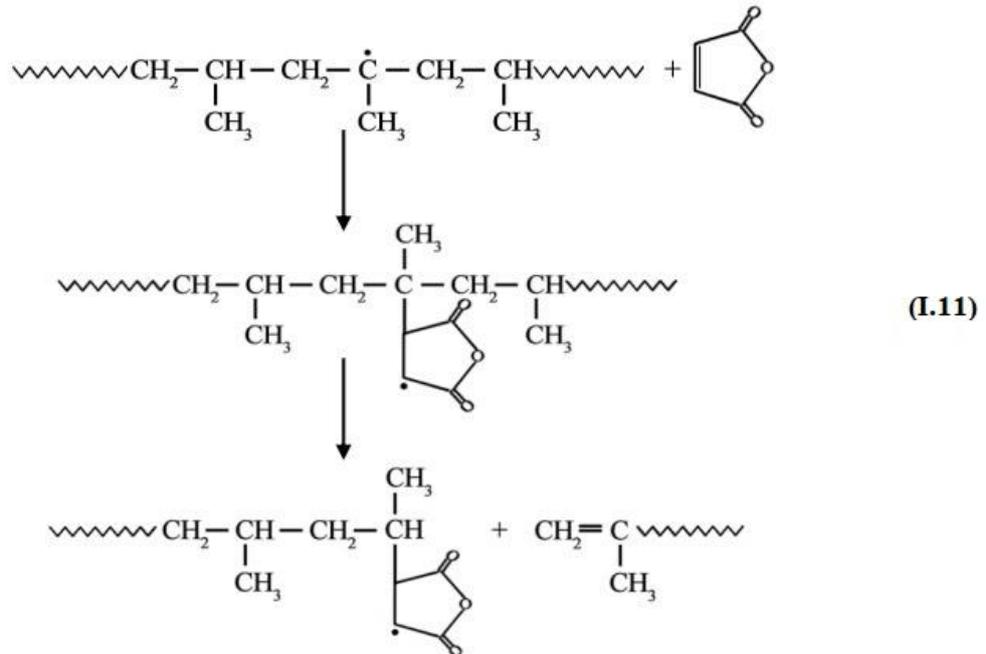


➤ Formation des radicaux libres :



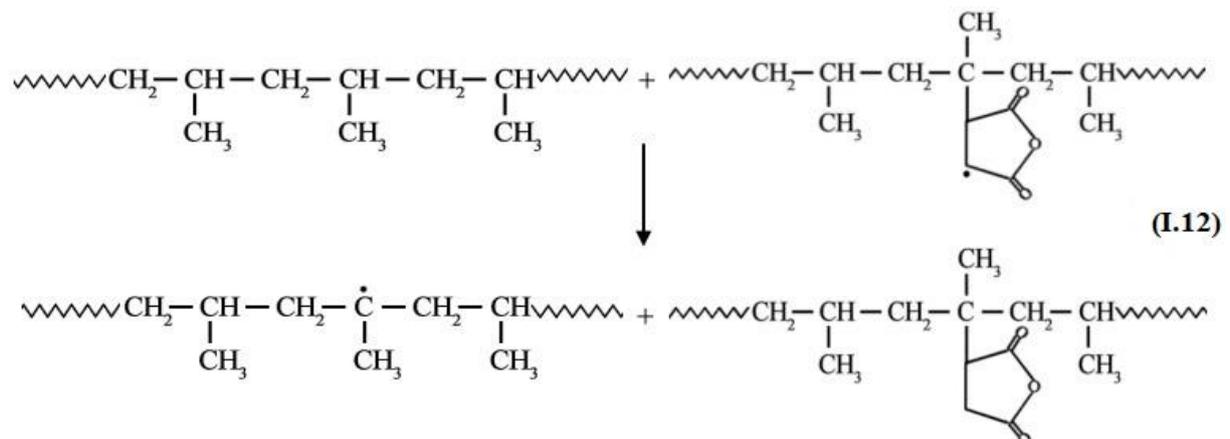
B. Propagation :

Au cours de cette étape on met une addition successive d'unité monomère (PP) sur le marcoradical en croissance.



La chaîne en croissance peut également subir des réactions de transfert avec la chaîne hydrocarbonée de la polyoléfine.

➤ **Transfert de chaîne :**

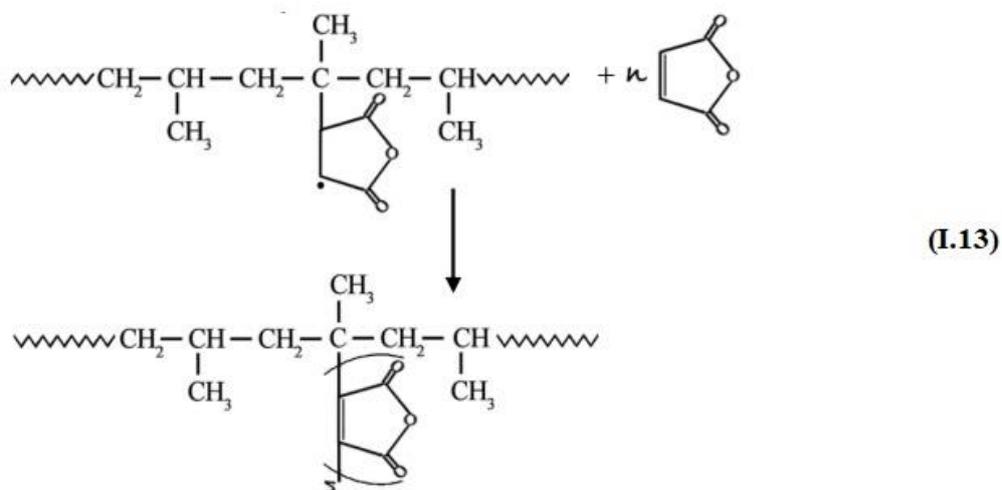


C. Terminaison :

Il va y avoir désactivation des centres actifs. Dans ce cas, la terminaison se fait de deux manières différentes : recombinaison ou dismutation.

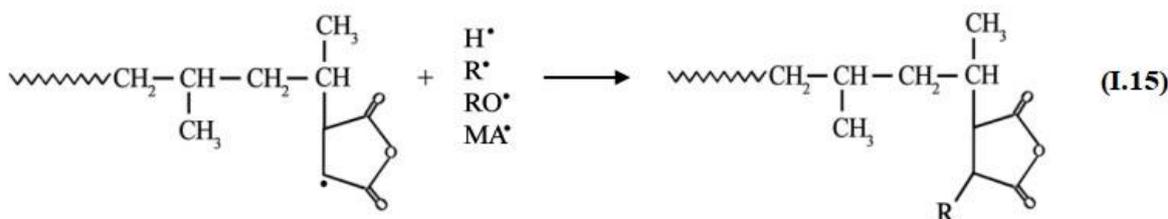
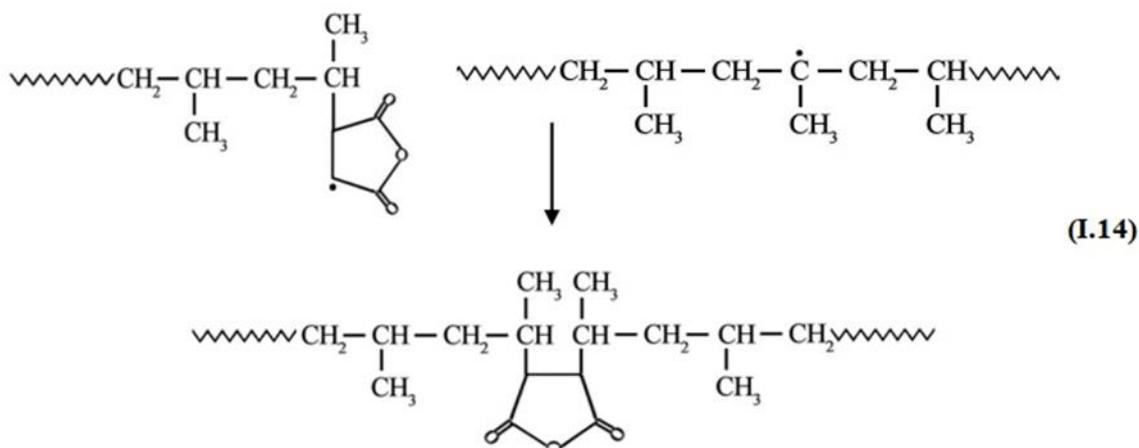
• **Dismutation (homopolymérisation) :**

Les deux macroradicaux donnent lieu à une réaction de transfert d'hydrogène :



• **Recombinaison :**

Deux chaînes en croissance vont se combiner pour former une seule chaîne :



I.8.3 greffage de l'anhydride maléique sur la chaîne du polybutène-1 :

Le mécanisme du greffage de l'anhydride maléique (MAH) sur le polybutène est identique à celui du polypropylène.

Zhao et ses collègues [74], ont étudié pour la 1^{ère} fois en Chine le greffage l'anhydride maléique (MAH) sur le polybutène-1 à l'état fondu en utilisant une extrudeuse à double vis, dont les influences du MAH, du styrène (St), de générateur des radicaux libres et de la température de greffage sur le degré de greffage ont été étudiées, et le polymère greffé résultant a été caractérisé au moyen de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les résultats indiquent que les quantités des deux monomères et de peroxyde exercent une influence significative sur le degré de greffage. Le degré de greffage augmente avec l'augmentation de la quantité de Styrène ou l'augmentation de la température de greffage. Le degré de greffage le plus élevé est atteint lorsque le rapport massique du peroxyde de dicumyle (DCP) au peroxyde de benzoyle (BPO) est de 3 : 1.

En 2011 [75], Zhao et ses collaborateurs ont effectué le greffage de l'anhydride maléique (MAH) sur le polybutène-1 isotactique à l'état fondu dans une extrudeuse bi-vis. Les réactifs utilisés sont : le peroxyde (DCP), le styrène (St) et le MAH. D'après les résultats D'IRTF obtenus, il a été conclu que lorsque le St est ajouté au système de greffage PB-1/MAH/péroxyde, le styrène réagit d'abord avec MAH pour former un complexe de transfert de charge (CTC). Ensuite, le CTC réagit (ou copolymérise) avec les macroradicaux. Il a été montré que le greffage du MAH sur le PB-1 a accéléré le taux de transformation cristalline de la forme II en I.

CHAPITRE II :

Les composites à fibre PET.

II .1 Matériau composite :

II.1.1 Définition :

Un matériau composite peut être défini comme une combinaison d'au moins deux matériaux différents à l'échelle macroscopique, ou plusieurs matériaux non miscibles, mais ayant une forte capacité d'adhésion ; l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. Les matériaux ainsi obtenus sont très hétérogènes et anisotropes [78]. Un matériau composite est constitué d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase continue est appelée « matrice » et la phase discontinue est notée renfort.

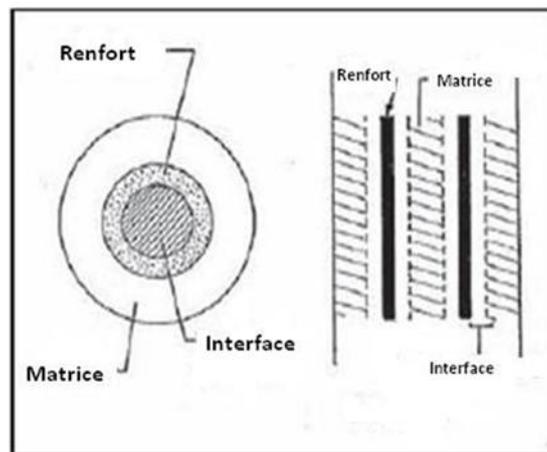


Figure II.1: Eléments d'un matériau composite [79] .

II.1.2 Constituants des matériaux composites :

Les matériaux composites sont généralement constitués d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase discontinue est généralement plus dure et présente de meilleures propriétés mécaniques que la phase continue. La phase continue forme la matrice et la phase discontinue forme le renfort ou matériau de renfort [80].

II.1.2.1 La matrice :

Il est important de localiser correctement les différences fondamentales entre les deux types de matrices utilisées dans la conception composite. La structure de la matrice thermoplastique se présente sous la forme de chaînes linéaires, qui doivent être

thermoformées puis refroidies pour les fixer. Cette opération est réversible. La structure d'une matrice thermodurcissable a la forme d'un réseau tridimensionnel qui se rompt pendant le chauffage pour finalement durcir la forme. Cette transition est donc irréversible [78].

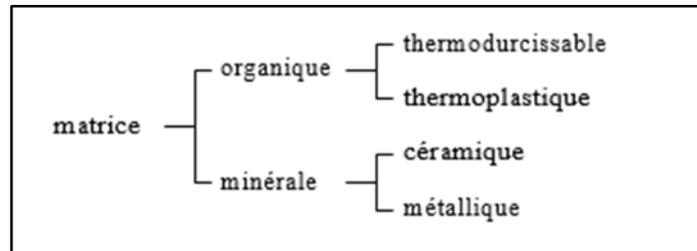


Figure II.2: Types de matrice[81].

A. Les matrices thermoplastiques :

Les polymères utilisés sont essentiellement des thermoplastiques industriels, qui présentent de bonnes propriétés mécaniques dans leur état d'origine. Renforcés de fibres et de charges pour leur conférer une meilleure résistance thermique et mécanique et une bonne stabilité dimensionnelle. Les principales matrices thermoplastiques utilisées sont les suivantes :

- Polyamide (PA) : tenue au choc, bonne résistance à la fatigue et aux hydrocarbures.
- Polytéraphalate éthylénique et butylénique (PET, PBT) : bonne rigidité, bonne ténacité.
- Polycarbonate (PC) : tenue au choc.
- Polyoxyméthylène (POM) : bonne tenue à la fatigue.
- Polysulfurés : bonne stabilité chimique et à l'hydrolyse, peu de fluage.
- Polyoléfines : tels que le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE) qui sont peu onéreux et assez stable en température.

De plus en plus, on utilise des thermoplastiques thermostables (tenue en température supérieure à 200°C et bonnes propriétés mécaniques), en particulier les suivants :

- Polyéther-sulfone (PES).
- Polyéther-éther-cétone (PEEK) [78].

B. La matrice thermodurcissable :

Les polymères thermodurcissables sont constitués d'un réseau tridimensionnel de macromolécules. Ils sont obtenus à partir de monomères polyfonctionnels par polycondensation ou polymérisation par addition. Les monomères réagissent entre eux ou avec de petites molécules comme liants.

Les thermodurcissables durcissent de manière irréversible lorsqu'ils sont chauffés. Ils ne peuvent pas installer de nouveaux radiateurs. Les thermodurcissables sont des polymères tridimensionnels dans lesquels le taux de réticulation entre chaînes est très élevé, généralement après polymérisation thermique. Les maillons croisés limitent le mouvement de la chaîne et créent un matériau solide, solide et durable. Ils sont principalement utilisés dans les industries de l'automobile et de la construction. Ils sont également utilisés pour fabriquer des jouets, des vernis, des coques de bateaux et des adhésifs [80].

Tableau II.1: Principales différences entre les matrices thermoplastiques et thermodurcissables [78].

Matrices	Thermoplastiques	Thermodurcissables
Etat de base	Solide prêt à l'emploi	Liquide visqueux à polymériser
Stockage	Illimité	Réduit
Mouillabilité renforts	Difficile	Aisée
Moulage	Chauffage puis refroidissement	Chauffage continu
Cycle	Court	Long
Tenue au choc	Assez bonne	Limitée
Tenue thermique	Réduite	Bonne
Conditions de travail	Propreté	Emanation pour « méthode humide »

II.1.2.2 Renforts :

Il existe deux principaux types de fibres, les fibres naturelles et les fibres synthétiques :

A. Les fibres naturelles :

On peut subdiviser les fibres naturelles en deux grands groupes selon leurs origines :

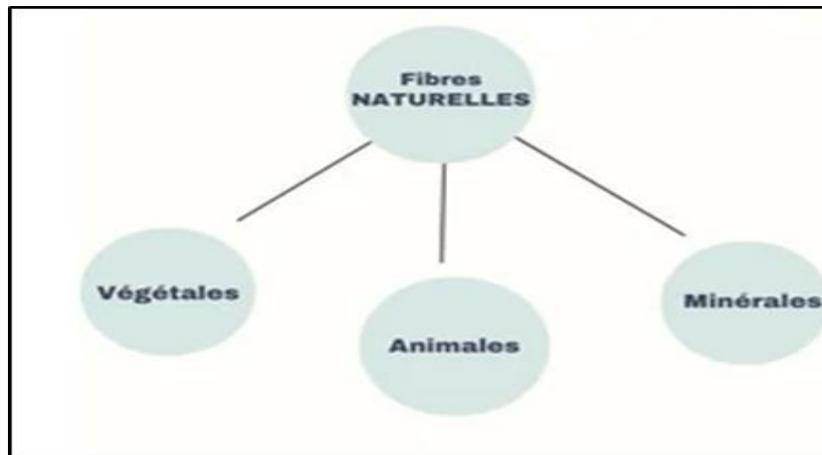


Figure II.3:Types de fibre naturelle[82] .

- **Les fibres végétales :**

Qui comprennent les fibres provenant des poils séminaux de graines (coton, kapok) ; les fibres libériennes extraites de tiges de plantes (lin, cellulose, jute, ramie) ; les fibres dures extraites de feuilles (sisal), de troncs (chanvre de Manille), d'enveloppe de fruits (noix de coco);

- **Les fibres minérales :**

Telles que l'amiante, la silice. Ces fibres sont appréciées pour diverses raisons par exemple:

- leur prix de revient assez bas ;
- leur haute capacité d'isolation thermique,
- leurs bonnes conductivités thermique et électrique ;
- leur propriété d'isolation acoustique.

- **Les fibres animales :** les fibres de soie et les poils des animaux [78].

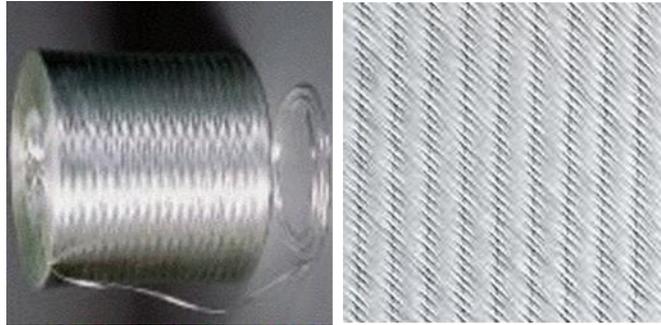
B. Les fibres synthétiques :**• Fibre de verre :**

Figure II.4 :différent type de fibre de verre[83].

Les fibres de verres sont les plus anciennes (1940) et les moins chères [83]. Actuellement, elles sont les renforts les plus utilisés dans les matériaux composites en raison du rapport performance mécanique/prix [79].

Le verre associé à des matrices de résine, est utilisé sous forme de microbilles ou de fibre courte pour réaliser des plastiques renforcés ou des isolants thermiques. Sous forme de fibres longues, il peut servir à des applications structurelles comme les coques des bateaux [84].

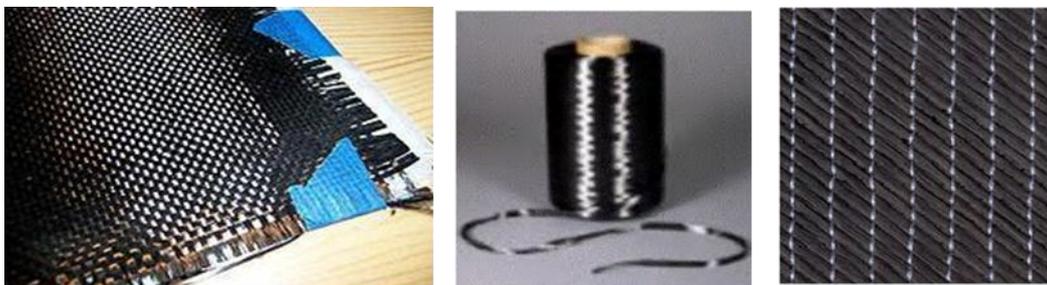
• Fibre de carbone :

Figure II.5 : différents types des fibres de carbone[83 ,79].

Les fibres de carbone ont de très fortes propriétés mécaniques et sont fabriquées à partir de polymères de base appelés précurseurs. Actuellement, les fibres précurseurs utilisées sont des fibres acryliques produites à partir de polyacrylonitrile (PAN). La qualité de la fibre de carbone finale dépend largement de la qualité des précurseurs.

Le principe de développement est de soumettre les fibres acryliques à une dégradation thermique sans faire fondre les fibres conduisant à la graphitisation. Le brai est le résidu de

thermiques limitées. Avec un point de fusion de 150°C, son efficacité est limitée par rapport aux fibres de verre et d'aramide [87].

II.1.3 Interface matrice/renfort dans un matériau composite :

Les propriétés d'un composite dépendent non seulement des propriétés des matériaux le constituant (matrice et charge), mais aussi de la qualité de l'interface entre ces deux matériaux (épaisseur, forces interraciales, mouillabilité du renfort par la matrice, ...) [88].

Elle assure la compatibilité renfort/matrice et transmet les contraintes de l'un à l'autre sans déplacement relatif, ce qui indique que les performances d'un composite dépendent très étroitement de l'adhésion issue des interactions échangées entre les composantes du matériau. Ainsi, les propriétés du composite dépendent non seulement de celles de ses constituants (matrice et charge), mais aussi de la qualité de l'interface (épaisseur, forces interraciales, mouillabilité du renfort par la matrice, ...) [89].

Les caractéristiques de l'interface dépendent, quant à elles, de la qualité de la liaison renfort/matrice ce qui conduit à la notion d'adhésion.

- **L'adhésion mécanique** : qui fait appel à un phénomène d'accrochage et d'ancrage mécanique de la matrice dans les pores et aspérités du renfort après solidification. Ainsi, l'adhésion du composite est proportionnelle à la rugosité du renfort.
- **L'adhésion physico-chimique** : définie comme étant un assemblage par liaisons intermoléculaires entre les éléments de la résine et du renfort. On peut y distinguer différents modèles (Le modèle électrostatique, Le couplage chimique, Le modèle de Bikerman, Le modèle de diffusion et L'absorption thermodynamique) [78].

II.1.3.1 Traitement de surface des renforts par les agents de couplage :

- **Définition d'un agent de couplage** :

Les agents de couplage sont des substances utilisées pour former des ponts moléculaires à l'interface de deux substrats, généralement, mais sans s'y limiter, des charges matrices polymères inorganiques et organiques. C'est donc un composé qui existe dans entre la charge et le polymère, en réduisant tension interfaciale entre les différentes phases, améliorant ainsi l'adhésion et assurant un meilleur transfert des contraintes entre elles [90]. Les agents de couplage peuvent être attachés aux charges avant d'ajouter au polymère car il peut être ajouté

directement au polymère. De Comme il améliore la compatibilité et le mouillage des charges à travers la matrice, l'agent Le couplage peut modifier considérablement les propriétés macroscopiques des composites .Son efficacité dépend de plusieurs facteurs, notamment :

- La concentration de l'agent de couplage ;
- L'affinité pour les deux phases ;
- Le degré et le type de malaxage (conditions de malaxage) ;
- Les dimensions de la phase dispersée [91].

Parmi les agents de couplage les plus utilisés, surtout pour les charges contenant de la silice, il y a les agents de couplage à base de silane [92].

II.1.3.2 Utilisation d'un agent compatibilisant pour la matrice :

L'agent compatibilisant est utilisé pour modifier la structure des polyoléfinés inertes chimiquement, il est représenté par des groupements polaires tels que l'anhydride maléique, l'acide acrylique, le maléate de diéthyle, dont ces derniers sont greffés sur la chaîne du polymère en renforçant les interactions entre polymère et charge et avoir par la suite une compatibilisation et une bonne dispersion de la charge.

Un compatibilisant efficace mène à une dispersion plus fine d'une phase dans l'autre. D'autre part, un agent compatibilisant augmente l'adhésion interfaciale en couplant les phases entre elles et stabilise la phase dispersée afin d'éviter la coalescence [93, 94].

Les aspects recherchés par l'utilisation du compatibilisant sont [95] :

- Diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion, et pour assurer une fine dispersion.
- Stabilisation de la morphologie afin d'éviter son évolution au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre.
- Amélioration de l'adhésion interfaciale entre phases pour favoriser le transfert de contraintes entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques.

II.2.2 Caractérisation et propriétés des fibres PET :

Les fibres PET présentent d'excellentes propriétés telles qu'une résistance à la rupture et un module élastique élevés, une résilience élastique modérée, une bonne résistance thermique et à la lumière [97].

Le point de ramollissement des fibres PET est approximativement 260°C. À environ 180°C, la ténacité des fibres PET est d'environ la moitié de sa valeur à la température ambiante. Les fibres PET ont une excellente résistance à l'oxydation et à la réduction. Elles résistent mieux au blanchissement sévère que d'autres fibres textiles. Les fibres PET ont une haute résistance à la plupart des solvants organiques et hydrocarbures communs. La gamme de produits chimiques qui dissolvent les fibres PET aux températures normales ou modérées est limitée. Les fibres PET ont une résistance à l'humidité considérablement élevée, dû à leur faible absorption d'eau (0.5 %) [97].

Les principales caractéristiques et propriétés sont résumées dans les tableaux :

Tableau. II. 2 : Caractéristiques physiques des fibres PET [98].

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

Tableau. II. 3 : Propriétés mécaniques des fibres PET [98].

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

II.2.3 Domaine d'applications des fibres PET :

De toutes les fibres synthétiques, le poly (éthylène téréphtalate) (PET) est devenue le plus dominant, avec une utilisation mondiale dépassant 17 000 kilotonnes par an. Il détrône désormais le coton en tant que fibre textile la plus répandue, avec un taux de croissance

constant d'environ 5 %. L'émergence de la fibre PET comme la plus réussie des fibres synthétiques [99].

Les fibres de PET sont produites sous diverses formes, largement classées en fibres discontinues, filaments textiles et filaments industriels. Les utilisations finales de ces variantes ont des exigences différentes en termes de propriétés de la fibre et de géométrie physique, et donc différents procédés de fabrication de la fibre ont évolué en fonction des besoins particuliers de chaque segment de marché [99].

Les fibres de PET discontinues sont généralement conditionnées en balles, et souvent mélangées avec des agrafes naturelles telles que le coton ou la laine. Sont généralement utilisées pour les filtres, les doublures, les couches absorbantes, les matériaux de rembourrage [99].

Les fils de filaments textiles sont continus, ce qui permet de produire des tissus tissés ou tricotés d'une esthétique proche de la soie naturelle. Le diamètre des fibres joue un rôle important dans la douceur du tissu, et la texturation du fil est utilisée pour conférer une structure tridimensionnelle et du gonflant au tissu. Les fils continus sont produits à des vitesses relativement élevées (~100 m/sec) et vendus sur des bobines ; la technologie des bobineuses à haute vitesse a été un facteur crucial dans la croissance de ces marchés [99].

Les fils industriels constituent un autre marché important pour les fibres de polyester. Les fils de filaments industriels en PET sont utilisés pour renforcer le caoutchouc et pour les tissus techniques à haute résistance. La plupart des pneus de voitures de tourisme produits aux États-Unis sont renforcés par des fils fabriqués à partir de polymères PET à haut poids moléculaire, traités pour obtenir une résistance élevée et un faible rétrécissement. Ni la capacité de teinture ni l'apparence ne sont importantes, mais les propriétés physiques et chimiques des fibres sont cruciales [99].

Les additifs et les copolymères ont permis d'étendre l'utilisation des fibres de PET à des domaines où les produits de base originaux présentaient des lacunes, par exemple en matière de résistance à la saleté, de protection contre l'électricité statique ou de faible capacité de teinture [99].

II.2.4 Utilisation des fibres PET comme renfort pour les polymères :

Perisic et ses collègues [100], ont étudié le traitement d'un composite bois-plastique hybride renforcé par fibres courtes de PET, et ont conclu que les échantillons de bois-PMMA renforcés par des fibres traitées provenant de PET vierge et de flocons de PET post-consommation se sont avérés avoir une grande influence sur l'amélioration de la résistance thermique, des propriétés mécaniques (énergie absorbée, résistance à la flexion et ductilité) des composites bois-polymère.

Manchado et Arroyo [101]. Dans leur étude sur l'effet de l'incorporation de fibres PET sur les propriétés de l'élastomère thermoplastique à base de mélanges PP/élastomère, ont étudié au moyen d'un plan expérimental basé sur un filet uniforme de Doehlert l'effet de la composition de la matrice et de la teneur en fibres sur les propriétés finales du composite. Et les résultats ont montré que les fibres de PET agissent comme un agent de renforcement efficace, donnant lieu à une amélioration sensible du comportement en traction et en flexion, principalement dans les matrices avec des pourcentages élevés de copolymères.

Kerakra [102], a étudié l'effet de la réticulation du polypropylène sur le composite: polypropylène réticulé (XPP) renforcés par des fibres creuses en polyéthylène téréphtalate (PET) recyclées. Des agents de réticulation ont été utilisés afin de modifier la structure de polypropylène en créant un réseau tridimensionnel et en atteignant une amélioration de compatibilité entre le PP et les fibres courtes en PET. Les fibres PET ont été ajoutées au polypropylène réticulé en trois teneurs différentes (3,7 % et 10 % en masse). Les composites ont été préparés par malaxage à l'état fondu dans un malaxeur interne type Brabender. Les résultats obtenus montrent une amélioration remarquable dans les propriétés mécaniques des composites.

II.2.5 De la bouteille-post consommation à la fibre polyester : Procédé TINER-PLAST :

L'unité **TINER-PLAST** assure la valorisation des bouteilles en PET collectées en fibres de polyester, située dans la région de **TINER OULED SABER-Sétif**. L'objet de cette partie est de décrire, le procédé et les différentes étapes de transformation du PET. Les différentes étapes du procédé de transformation des bouteilles en PET en fibres polyester sont :

II.2.5.1 Préparation des paillettes du PET :

- 1- Déballage (ouvreuse des balles).
- 2- Tri des bouteilles (manuel).
- 3- Prélavage des bouteilles.
- 4- Broyage en voie humide.
- 5- Prélavage.
- 6- Lavage intensif et dispersion.
- 7- Rinçage.
- 8- Séchage mécanique [86].

II.2.5.2 Mise en œuvre des fibres PET:

- **Séchage :**

Comme le PET est très sensible à l'humidité de l'air, donc il est nécessaire de travailler avec un taux d'humidité approprié pour tout procédé de mise en œuvre du PET. Pour cette raison, les écailles en PET doivent être séchées avant extrusion afin que le taux d'humidité soit inférieur ou égal à 0,005 % en masse. Le séchage des écailles de PET a lieu dans une enceinte appelée tank (cuve) à une température de 130°C-150°C, connue pour fonctionner sous vide avec un temps de séjour de 6 à 8 heures dans le sécheur. Cette cuve est une citerne dotée d'un système d'agitation, chauffage et aspiration de la vapeur (sous vide) qui accorde des bonnes conditions de chauffage et de cristallisation des écailles [103].

- **Extrusion :**

L'extrusion mono vis est une méthode de mise en œuvre qui permet de traiter la matière à l'état fondu. L'appareil est constitué d'une vis sans fin qui tourne à l'intérieur d'un boîtier cylindrique réglé à une température de 260°C. Le polymère (PET) à l'état solide produit par séchage est introduit à travers une trémie. La zone d'entrée permet la plastification du polymère. Le matériau sera alors comprimé dans la zone de compression. Cette étape garantit que la masse fondue est suffisamment dégazée. Enfin, on aura un polymère est homogénéisé dans la zone de pompage. La sortie de l'extrudeuse fournira la forme finale à l'extrudé. La vitesse de la vis et le profil de température sont des paramètres très importants pour les matériaux extrudés [103].

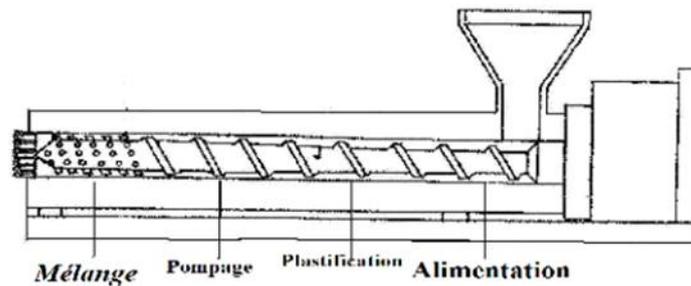
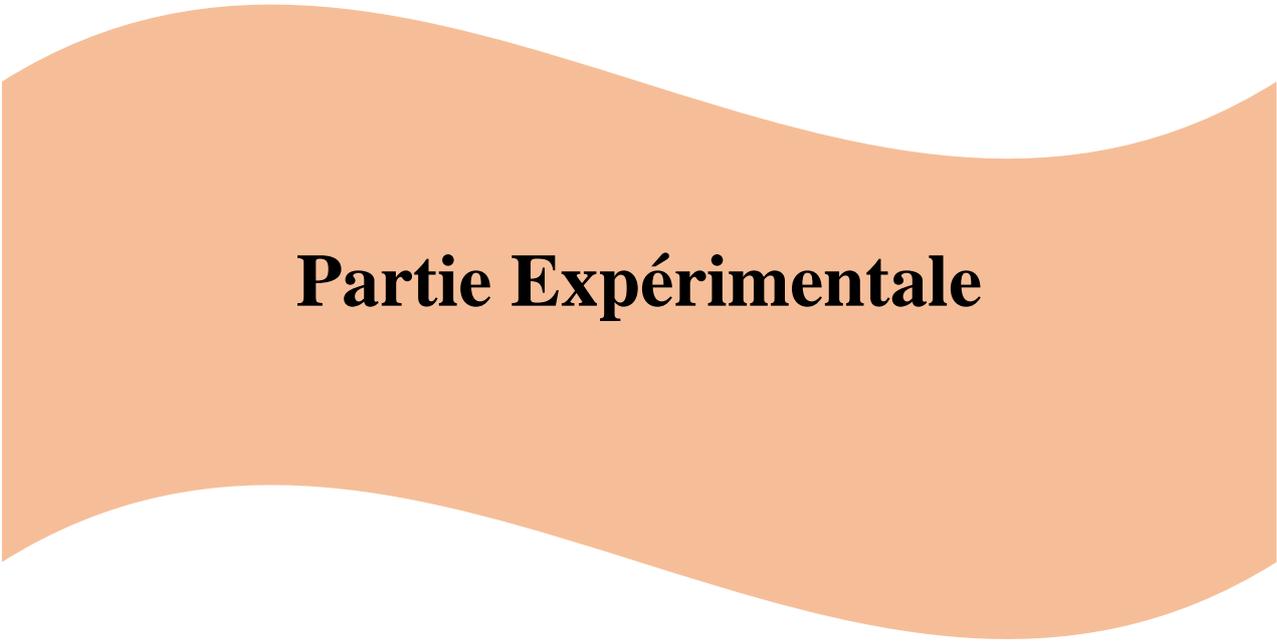


Figure II.9 : Schéma de principe d'une extrudeuse montois [86].

II.3 Domaines d'application D'un matériau composite :

Les matériaux composites sont largement utilisés dans l'industrie en raison de leurs propriétés favorables, notamment dans les secteurs de l'aérospatiale et de l'aérospatiale, où des économies substantielles de structure présentent un intérêt stratégique. Si l'industrie aéronautique reste un acteur majeur dans le développement de structures performantes, les matériaux composites sont également largement utilisés dans :

- Transport routiers, ferroviaires, maritimes, aériens et spatiaux.
- Sport et loisirs.
- Santé.
- Industrie aéronautique.
- Automobile [86].

A decorative orange banner with wavy top and bottom edges, centered on the page.

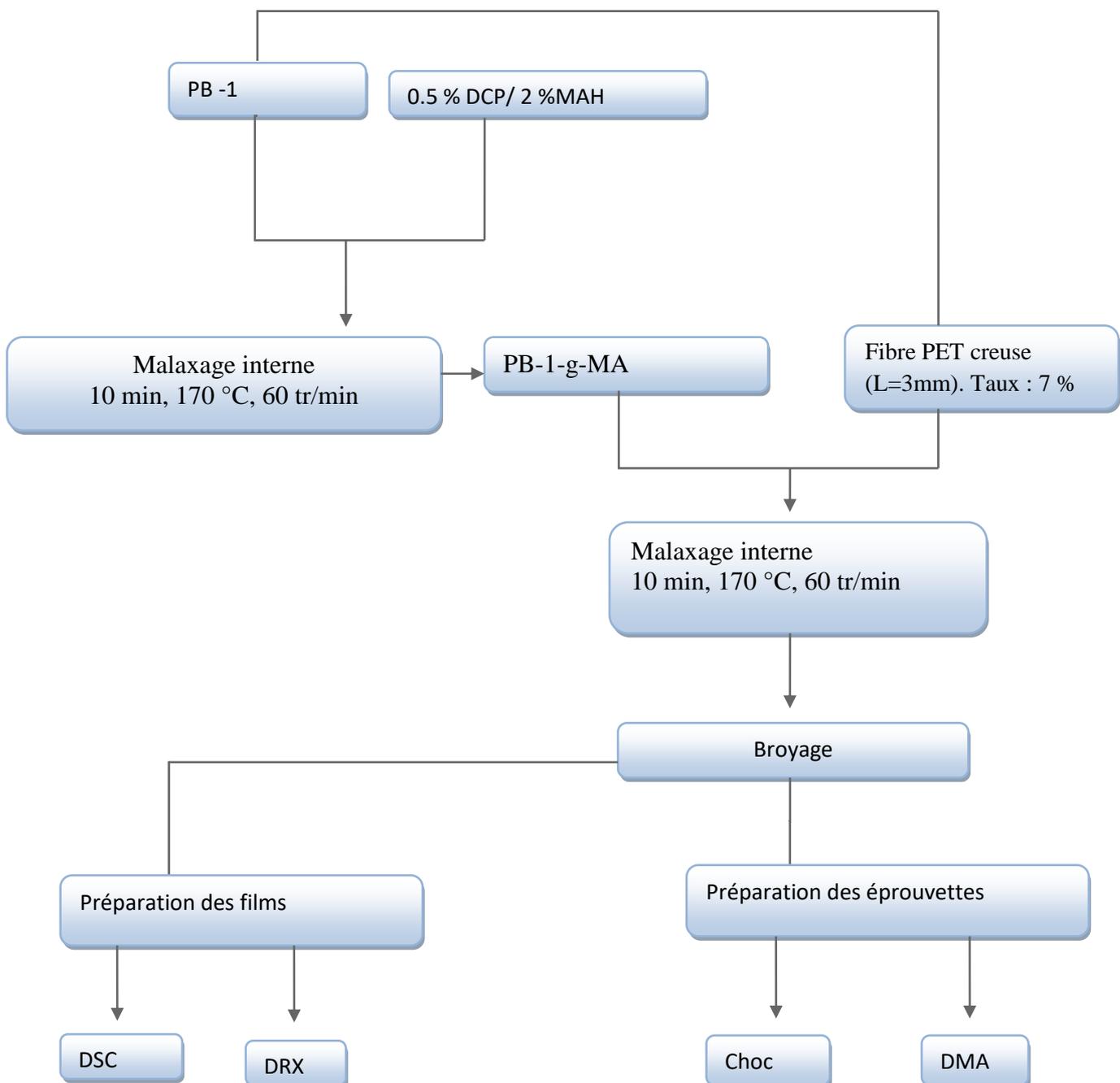
Partie Expérimentale

CHAPITRE III :

Matériaux et techniques.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux qui ont été utilisés pour la préparation des composites à base du polybutène -1 (PB-1) vierge et greffé, renforcés par la fibre PET à un pourcentage massique de 7%. On y a décrit, également, la méthode d'élaboration des composites et les principales techniques de caractérisation utilisées afin d'étudier la relation structure/propriété des composites préparés.

III.1 Organigramme :



III.1. Matériaux :

III.1.1. Polybutène -1 isotactique :

Le polybutène utilisé dans cette étude est le polybutène isotactique (PB 0110M) fourni par Lyondell Basell, se présentant sous forme de granulés. Ces différentes propriétés sont présentées sur le tableau III.1.

Tableau III.1 : Les propriétés du PB-1 utilisé:

Propriétés	Valeur	Unité	Norme du test
Les propriétés physiques			
Indice de fluidité (190°C/2.16 kg)	0.4	g/10 min	ISO 1133
Densité	0.914	g/cm ³	ISO 1183
Les propriétés mécaniques			
Flexion	450	MPa	ISO 178
Contrainte à la rupture	35	MPa	ISO 8986-2
Elongation à la rupture	300	%	ISO 8986-2
Les propriétés thermiques			
T_{f1}	128	°C	ISO 11357-3
T_{f2}	117	°C	ISO 11357-3
La masse moléculaire moyenne	854800	g mol ⁻¹	

III.1.2. Fibres PET :

La fibre PET utilisée dans ce travail est une fibre creuse qui nous a été fournie par l'entreprise **TINER-PLAST**, située dans la région de **TINER OULED SABER-Sétif** et qui est spécialisée dans le recyclage de bouteilles post-consommation en PET, sous forme de fibre polyester. Les caractéristiques physiques de fibre PET sont répertoriées dans le **Tableau III.2**.

Tableau III.2 : Propriétés physiques et mécaniques de la fibre PET.

Propriétés	Valeurs
Densité (à 20° C)	1.16
Longueur de coupe (mm)	90
Allongement à la rupture (%)	55
Titre (DTex)	16.65
Denier	15
Ténacité Relative (gf/ Denier)	3.1

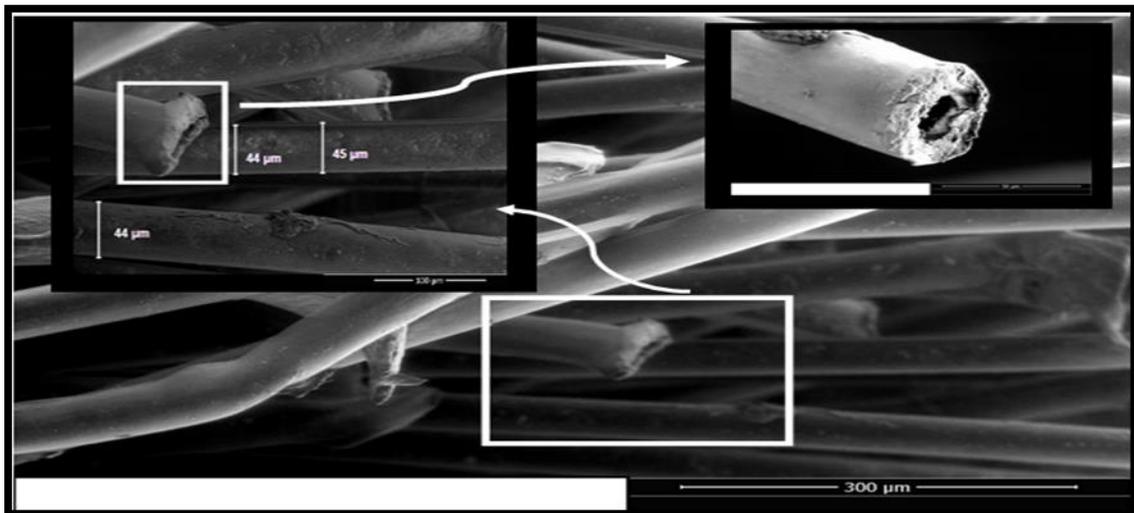


Figure III.1 : Micrographie électronique des fibres PET utilisées [104].

III.1.3. Les réactifs :

III.1.3.1. Peroxyde de Dicumyle (Amorceur des radicaux libre) :

Le peroxyde de dicumyle (DCP) utilisé dans cette étude est de type dialkyle peroxyde, fourni par la société Sigma-Aldrich sa forme physique à 23°C est de 90-100% solide (cristalline) sous forme de poudre blanche. Sa température de décomposition est de 140°C, sa constante de dissociation est de $K_d=10.5 \cdot 10^{-5} \text{ S}^{-1}$ et son énergie d'activation E_a est de 170Kj/mol, avec une pureté de 58%.

Il est considéré comme une source de radicaux libres utilisé comme initiateur pour la polymérisation, un agent de catalyse et de vulcanisation pour les élastomères, ainsi qu'un agent réticulant pour les polyoléfines ou agent de solidification [105].

Le peroxyde se décompose sous l'effet de la chaleur pour générer des radicaux cumyloxy essentiels à l'abstraction des atomes d'hydrogène du polymère ce qui va minimiser les réactions secondaires d'homopolymérisation de l'anhydride maléique [106].

III.1.3.2. Le monomère de greffage (Anhydride Maléique) :

Le monomère de greffage utilisé dans ce présent travail est l'anhydride maléique (MAH) fourni par la société Sigma-Aldrich, sous forme d'une poudre blanche, son degré de pureté égal à 95 %, sa masse molaire est de 98,06 g/mole, sa température de fusion est de 53°C.

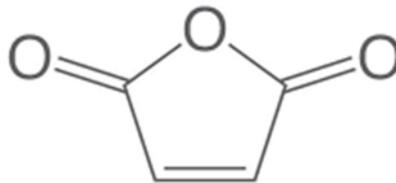


Figure III.2 : Structure chimique de l'anhydride maléique (MAH).

III.2. Elaboration des matériaux :

III.2.1. Greffage de l'anhydride maléique sur le polybutène-1 :

Le greffage a été réalisé à l'état fondu dans un mélangeur interne (plastographe de type Brabender). En premier lieu les granulés du PB ont été malaxés pendant 3 min dans la chambre puis 0.5 % de DCP et 2 % d'anhydride maléique ont été ajoutés au polymère fondu. Cette opération a été réalisée à 170 °C et 60 tour/min pendant 10 min. Les échantillons obtenus ont été découpés manuellement en morceaux ensuite stockés dans des sacs en plastique hermétique, puis ont subi un broyage à l'aide d'un broyeur de type **Breher-Brabender**.

III.2.2. Elaboration des composites PB-1/fibres courtes PET :

Les fibres PET ont été tout d'abord découpées aux longueurs moyennes de 4-5 mm. La fibre PET a été utilisée avec un pourcentage de 7% (pourcentage optimisé [104]). L'élaboration des formulations à matrice PB-1 et PB-1-g-MA renforcées de fibres PET ont été

réalisée dans un malaxeur interne (**plastographe de type Brabender**) à 170 °C et 60 tour/min pendant 10 min, comme suit : le polymère PB-1 a été malaxé pendant 2 min puis les fibres PET ont été ajoutées aux polymères (PB-1 et PB-1-g-MA) fondus, sachant que les fibres PET ont été étuvées à 40°C pendant 24 heures afin d'éliminer toute humidité. Les échantillons obtenus ont été découpés manuellement en morceaux ensuite stockés dans des sacs en plastique hermétique, puis ont subi un broyage à l'aide d'un broyeur de type **Breher-Brabender**.

Remarque : Les éprouvettes et les films préparés ont été vieillis pour une période de 2 semaines à température ambiante.

III.2.3. Préparation des films et des éprouvettes :

Des films pour des analyses structurales (diffraction des rayons X(DRX), DSC et IRTF), ainsi que des éprouvettes pour les essais mécaniques (choc et DMA) ont été préparés par compression à l'aide d'une presse hydraulique de marque **Carver**.

Les éprouvettes ont été préparées par moulage par compression à une température de 180°C, sous une pression maximale de 150 kg/cm², pendant 14 minutes, réparties comme suit : 5 minutes pour le préchauffage, 4 minutes pour le dégazage et enfin 5 minutes pour la compression.

Pour la préparation des films destinés à la détermination des propriétés structurales (Spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X et la DSC), la mise en forme des films a été faite par une presse manuelle, sous les conditions suivantes :

- ✓ Température des plateaux : 230° ;
- ✓ Temps de préchauffage : 5 min ;
- ✓ Nombre de dégazage : 2 fois ;
- ✓ Temps de compression : 2 min.

III.3. Techniques expérimentales

III.3.1. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X en rencontrant les plans réticulaires d'indices de Miler (h, k, l) avec un angle d'incidence Θ . Cette technique nous permettra d'analyser la microstructure des polymères (taux de cristallinité, orientation des cristaux, ...).

Pour un polymère semi-cristallin, une famille de plans réticulaires qui satisfait la relation de Bragg (III.1) diffracte les rayons X en nous donnant un pic (raie) de diffraction représentant de la partie cristalline avec un halo amorphe caractéristique de la partie désordonnée sur le diffractogramme $I=f(2\Theta)$.

La loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\Theta = n\lambda \quad \text{III.1}$$

Avec :

n : nombre entier

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

λ : longueur d'onde du faisceau incident

d_{hkl} : la distance interréticulaire.

L'analyse (DRX) a été réalisée à température ambiante en utilisant un diffractomètre Phillips X'Pert. Les enregistrements ont été réalisés sous une tension de 35 kV et un courant de 55 mA, le pas d'enregistrement est de 2.4° chaque minute et le faisceau des rayons X utilisé est un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

- **Détermination du taux de cristallinité**

Sur les diffractogrammes $I=f(2\theta)$ obtenus, il est possible de déterminer le taux de cristallinité en utilisant un logiciel, Fityk, qui nous permet de déconvoluer pics par des fonctions gaussiennes et lorentziennes. Le taux de cristallinité est obtenu par la division de l'aire du pic de la phase cristalline par l'aire totale de tous les pics cristallins et celui du halo amorphe.

$$\chi_c = \frac{\text{Aire phase cristalline}}{(\text{Aire phase cristalline} + \text{Aire halo Amorphe})} \quad \text{III.2}$$

III.3.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique utilisée pour étudier les caractéristiques thermiques des polymères et quantifier les phénomènes thermiques pouvant accompagner tout changement de l'état physique de la matière à savoir la fusion et la cristallisation qui se manifestent respectivement par des pics endothermiques et exothermiques sur les courbes obtenues par la machine. La machine DSC est constituée de deux fours, le premier contient une capsule vide (référence) et le deuxième contient une capsule contenant l'échantillon à étudier.

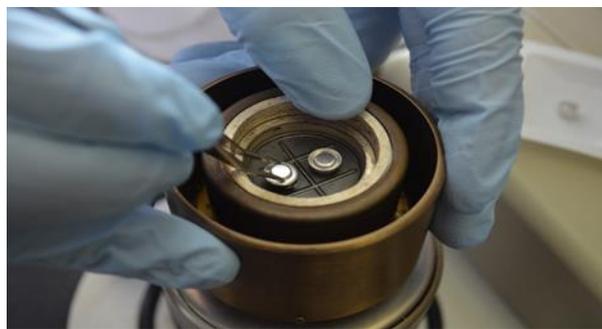


Figure III.3: Les deux fours de la machine DSC

Pour les tests qu'on a effectués, trois rampes (cycles) ont été fait comme suit (masse des échantillons 5mg-15mg, vitesse de 10.00 °C/min) :

- De -40°C à 200°C
 - Isotherme de 3 min
 - De 200°C à -40°C
 - Isotherme de 2 min
 - De -80°C à 180° C
 - Isotherme de 2 min
- **Détermination du taux de cristallinité**

Le taux de cristallinité est déterminé en prenant l'aire du pic de fusion, pour obtenir la valeur de l'enthalpie de fusion ΔH_f . Le taux de cristallinité est calculé ensuite par la formule (III.3) où ΔH_f° désigne l'enthalpie de fusion théorique du même polymère 100% cristallin :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ (1-w)} \quad \text{III.3}$$

ΔH_f : Enthalpie de fusion du polymère considéré,

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

w: fractions de la fibre dans les composites.

III.3.2. Analyse mécanique et dynamique (DMA)

L'échantillon est soumis à une contrainte dynamique sinusoïdale, à une fréquence donnée, sur une gamme de température fixée. Le matériau répond par une déformation dynamique sinusoïdale de même fréquence, mais avec un déphasage (décalage de phase).

Les fréquences de sollicitations étant très faibles, les déformations induites dans le matériau restent dans le domaine élastique. Ainsi le module de conservation exprime le rapport entre la contrainte et la déformation selon la loi de Hooke. Les variations du module de conservation et du facteur de perte $\tan\delta = E''/E'$ en fonction de la température correspond à des phénomènes de relaxation associés aux divers degrés de liberté des chaînes macromoléculaires.

Les essais ont été effectués à une fréquence de 1Hz, une vitesse de chauffe de 2K/min et sur un domaine de températures allant de -100 à 120°C. Les échantillons analysés sont rectangulaires et ont les dimensions (10x4x1) mm³. Les essais ont été réalisés sous atmosphère d'azote (débit : 50 ml/ min).

III.3.3. Résistance au Choc (Izod) :

Le test a été réalisé à l'aide d'un appareil de marque Ceast, type **Resil Impactor** avec un marteau de 7.5 kg. La résilience des éprouvettes non-entaillées est exprimée par la relation :

$$a_N = \frac{A_N}{b \cdot h} * 10^{-3} \text{ (KJ/m}^2\text{)} \quad \text{III.4}$$

Les éprouvettes ont été préparées selon la norme ASTM D-256-73

A_N : l'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette sans entaille au moment de l'impact, en joule. B et h sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette, mesurées au centre de celle-ci, en cm.

CHAPITRE IV :

Résultats et discussions.

Les résultats obtenus à partir des tests effectués sur les composites PB-1/fibres PET, PB-1-g-MAH/fibres PET sont présentés et discutés dans ce chapitre.

IV.1. Analyse Diffraction des rayons-X :

Le diffractogramme du PB-1 est reporté sur la **figure IV.1**. Il exhibe des pics cristallographiques de la forme I et de la forme II qui diffractent dans les plans réticulaires (110) (300) (220) pour la forme I ; et (200) (301) pour la forme II. Les mêmes pics et dans mêmes plans ont été observés dans les diffractogrammes de PB-1-g-MAH, PB-1/fibre PET et PB-1-g-MAH/fibre PET (**Figure IV.2**).

Les taux de cristallinités de différentes compositions obtenues par la méthode de déconvolution des pics de DRX révèlent que la modification de la structure du PB-1 par le greffage de MAH sur sa chaîne macromoléculaire n'affecte pas sa cristallinité. Après l'addition des fibres PET au PB-1 non modifié, on a constaté que le taux de cristallinité augmente. Cette augmentation suggère que les fibres courtes en PET jouent le rôle d'agents de nucléation, favorisant ainsi l'augmentation du taux de cristallinité [107]. En revanche, l'agent compatibilisant PB-1-g-MAH limite l'effet nucléant de la fibre PET sur la cristallisation du composite, ce qui se traduit par un taux de cristallinité presque identique à celui du PB-1. Ce résultat peut être expliqué par l'interposition de l'agent compatibilisant entre la fibre PET et la matrice PB-1.

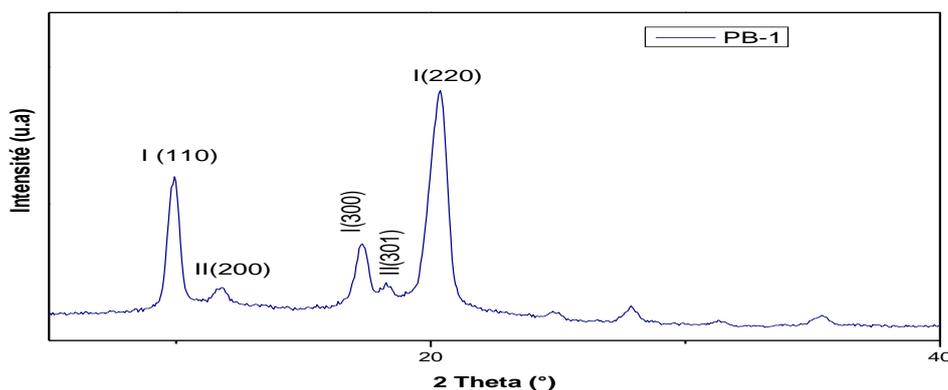


Figure VI. 1. Diffractogramme RX de PB-1.

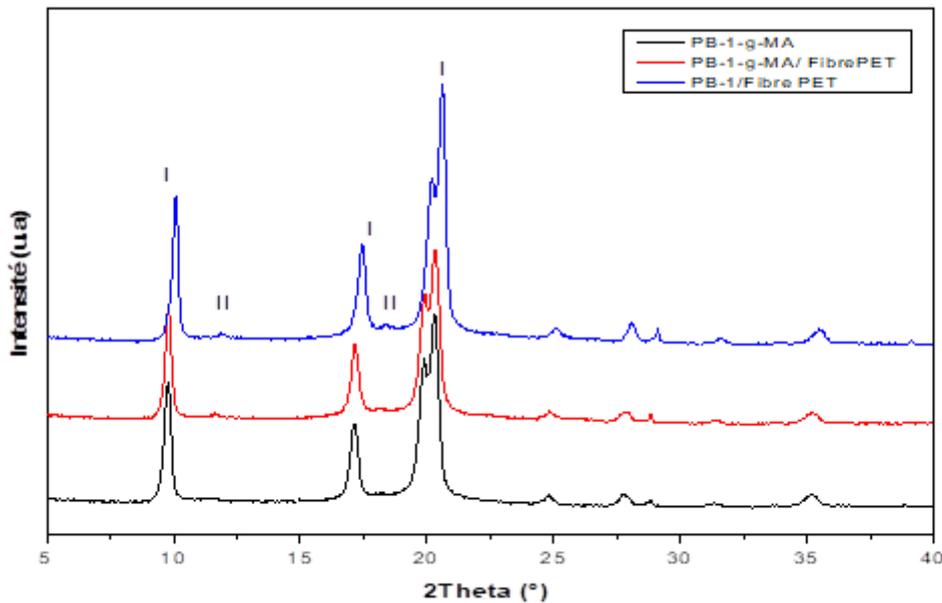


Figure IV. 2. Diffractogrammes de PB-1-g-MAH, PB-1/fibre PET et PB-1-g-MAH/fibre PET.

Tableau IV. 1: Taux de cristallinité de différentes compositions.

Formulations	Taux de cristallinité (%)
PB-1	30
PB-g-MA	30
PB-g-MA/Fibre PET	31
PB-1/Fibre PET	47

IV.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La figure IV.3 montre les thermogrammes DSC correspondant au premier cycle de chauffage des composites PB-1/fibres PET, PB-1-g-MAH/fibres PET et PB-1 non modifié. Comme le montre les valeurs reportées dans le tableau IV.2 les températures des fusions obtenues sont attribuées à la forme stable I du PB-1. Ceci confirme la stabilité des échantillons utilisés car la première chauffe exprime le passé thermique de l'échantillon.

Les thermogrammes de DSC laissent apparaître une augmentation de la température de fusion et de cristallisation dans le composite à base du PB-1 non modifié, ainsi que son taux

de cristallinité. Ceci n'a pas été observé dans le composite contenant l'agent compatibilisant. Ce résultat prouve le résultat obtenu par DRX, et on peut conclure que les fibres PET agissent comme agents de nucléation pour la cristallisation du PB-1, cependant cet effet n'est pas développé et il est plutôt limité en présence de l'agent comptabilisant (ce résultat a été constaté dans les deux cycles de chauffages).

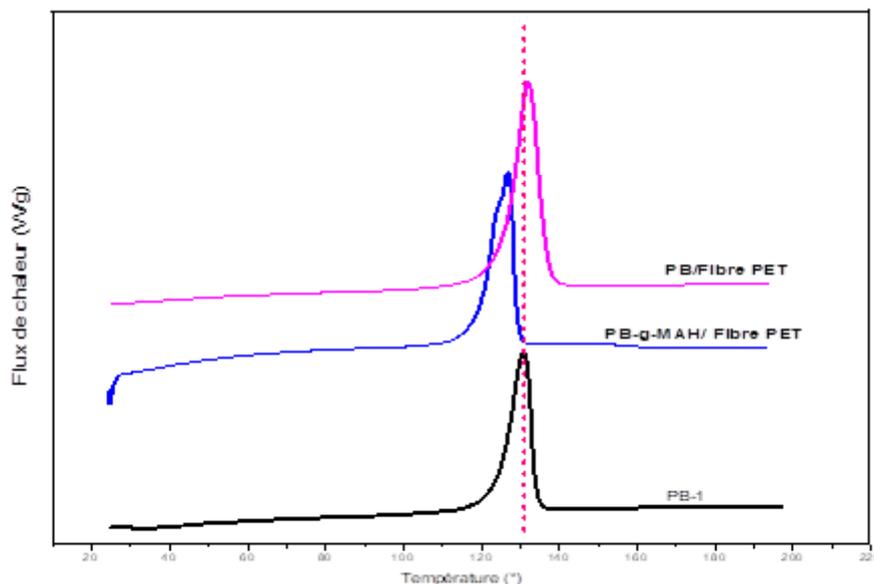


Figure IV.3. Thermogrammes de PB-1, PB-1/fibre PET et PB-1-g-MAH/fibre PET lors du premier cycle de chauffage.

La figure IV.4 représente les thermogrammes DSC correspondant au deuxième cycle de chauffage des composites PB-1/fibres PET, PB-1-g-MAH/fibres PET et PB-1 non modifié.

Les différentes températures de fusions montrent une diminution, cette dernière est très évidente pour le PB-1 et ses composites car son passé thermique a été effacé par la première chauffe (forme stable I). Donc, ces températures correspondantes à la forme métastable II du polybutène-1.

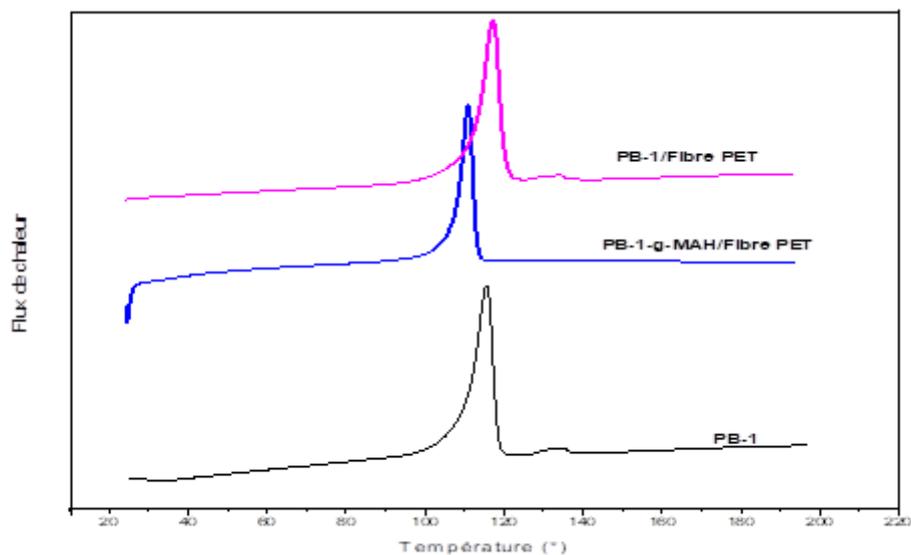


Figure IV.4. Thermogrammes de PB-1, PB-1/fibre PET et PB-1-g-MAH/fibre PET (deuxième cycle de chauffage).

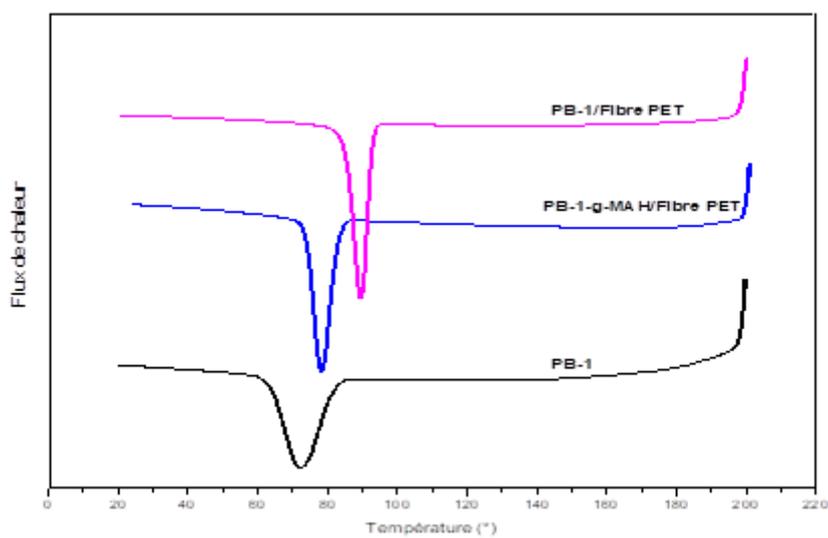


Figure IV.5. Thermogrammes de PB-1, PB-1/fibre PET et PB-1-g-MAH/fibre PET (cycle de refroidissement).

Formulations	ΔH_{f1}	ΔH_{f2}	ΔH_c	T_{f1}	T_{f2}	T_c	χ_{c2}	χ_{c1}
	(J/g)	(J/g)	(J/g)	(°C)	(°C)	(°C)	(%)	(%)
PB-1	66	30	34	129	117	70	40	52
PB-g-MA/Fibre PET	64	36	37	126	110	76	43	54
PB-1/Fibre PET	71	37	37	133	118	89	52	60

Tableau IV.2: Caractéristiques thermiques des composites PB-g-MA/Fibre PET et PB-1/Fibre PET.

IV.3. Analyse mécanique dynamique (DMA) :

Les variations du module de conservation E' de PB-1, PB-1-g-MAH, PB-1/Fibre PET et PB-1-g-MAH/ Fibre PET sont représentées sur **la figure IV.6**. Des allures identiques pour les quatre formulations peuvent être observées, dont à faible température (domaine vitreux) le module E' ne varie pas en fonction de la température, ensuite la transition vitreuse est indiquée par la forte diminution du module de conservation. Enfin, les matériaux présentent des modules constants dans la zone caractéristique du comportement caoutchoutique.

Les composites PB-1/Fibre PET et PB-1-g-MAH/ Fibre PET présentent des modules légèrement inférieurs par rapport à ceux du PB-1 et PB-1-g-MAH. On a constaté que le module de conservation de PB-1-g-MAH/ Fibre PET est plus élevé par rapport celui de PB-1/Fibre PET dans les trois régions, cette légère augmentation est principalement attribuée à la compatibilité entre les deux phases (PB greffé par MAH et fibre PET) assurée par l'agent compatibilisant.

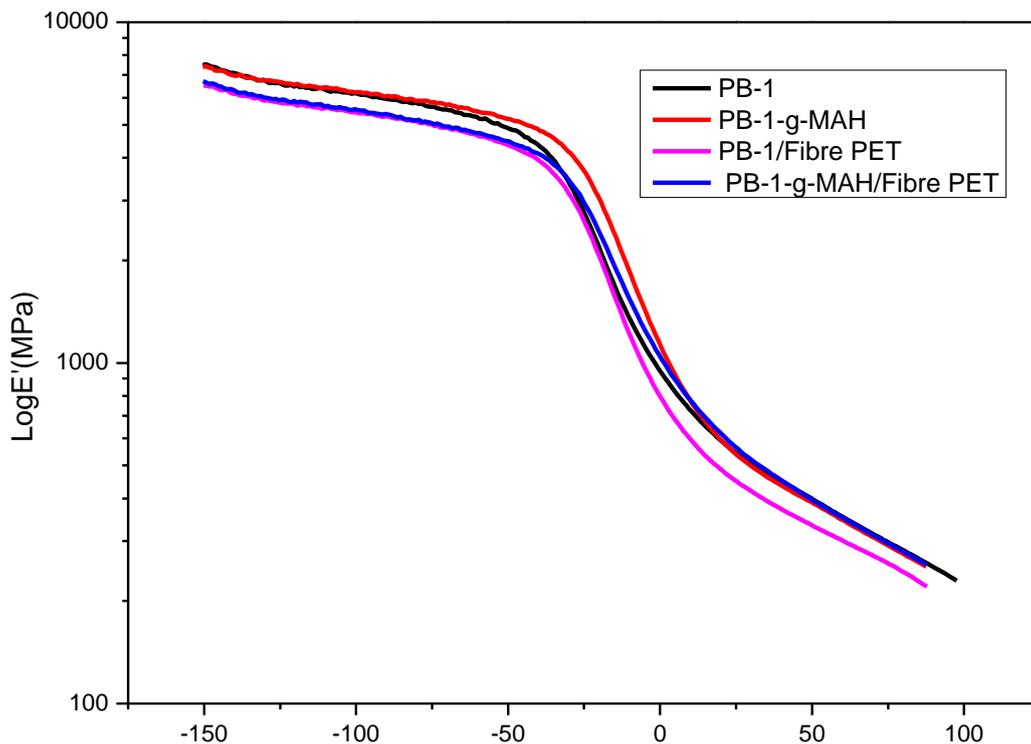


Figure IV.6. Variations du module de conservation du PB-1, PB-1-g-MAH et des composite PB-1-g-MAH/FibrePET et PB-1/PET en fonction de la température.

La figure IV.7 représente les variations du facteur de perte $\tan \delta$ de PB-1, PB-1-g-MAH et des composite PB-1-g-MAH/FibrePET et PB-1/PET en fonction de la température. Il a été constaté que la température de transition vitreuse (T_g) augmente pour les composites avec et sans l'agent comptabilisant (voir le tableau VI.3), avec une légère réduction de la valeur de la hauteur du pic de $\tan \delta$ de PB-1-g-MAH/FibrePET par rapport au composite à base du PB-1 non modifié. Selon une étude conduite par A.L. Martinez-Hernandez [108]. Cela indique l'existence des interactions interfaciales PB-1-g-MAH/fibres PET. Ce résultat est en accord avec celui de l'analyse DRX et DSC dont l'interposition de l'agent compatibilisant entre la fibre PET et la matrice PB-1 a été suggérée.

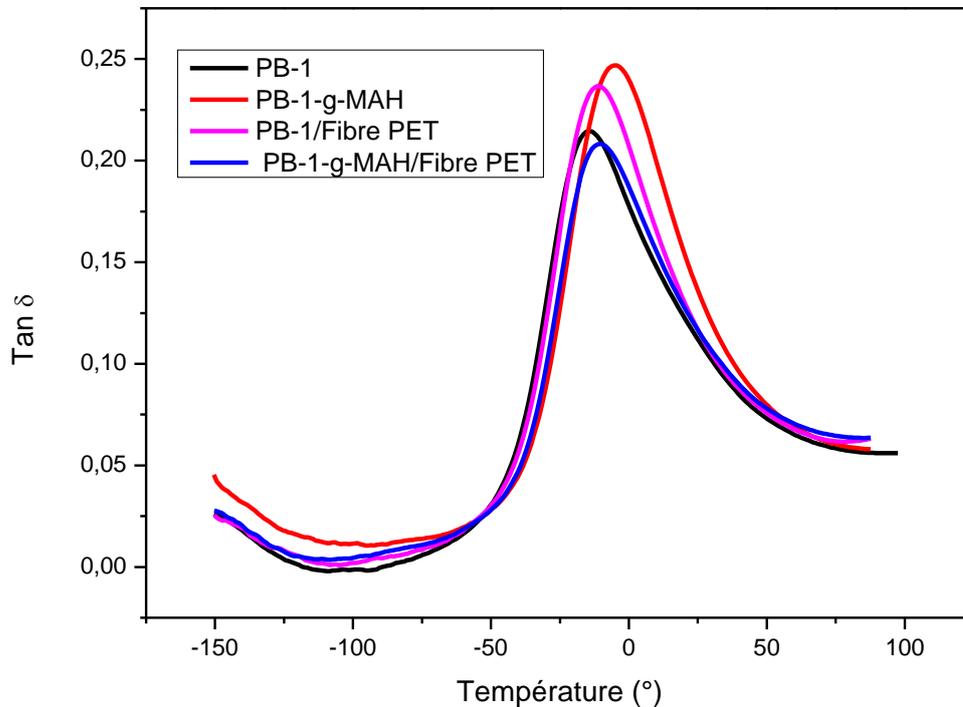


Figure IV.7. Variations du facteur de perte $\tan \delta$ de PB-1, PB-1-g-MAH et des composite PB-1-g-MAH/FibrePET et PB-1/PET en fonction de la température.

Tableau IV. 3: Valeurs de Tg des différentes compositions.

Formulations	Tg (°)
PB-1	-14
PB-g-MA	-4
PB-g-MA/Fibre PET	-8
PB-1/Fibre PET	-10

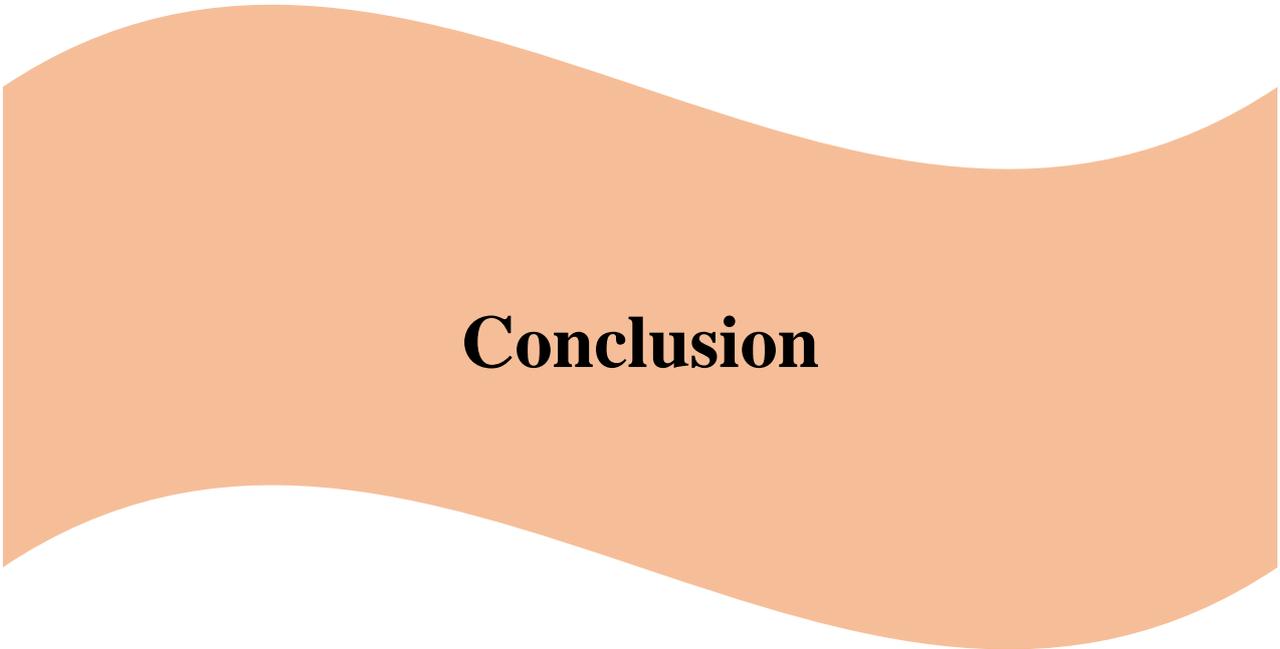
IV.4. Résultat de l'essai de Choc :

Les valeurs des variations de la résistance au choc Izod des différentes compositions sont reportées dans le **tableau IV.4**. Nous remarquons que l'incorporation de la fibre PET au sein

du PB-1 induit une fragilité au composite, cette dernière est due au manque d'affinité entre les deux phases (polymère apolaire, fibre polaire). Au contraire, il a été constaté que la présence de l'agent comptabilisant donne une amélioration notable de la résistance au choc. Ceci suppose l'existence des interactions entre la fibre PET et le PB-g-MAH.

Tableau IV. 4: Variations de la résistance au choc Izod.

Formulations	Résistance au choc (KJ/m²)
PB-1	Eprouvette ne se casse pas
PB-1-g-MAH	22
PB-1-g-MAH/fibre PET	28
PB-1/ fibre PET	12

A decorative orange wavy banner with a smooth, undulating top and bottom edge, centered on a white background. The banner is a solid, warm orange color.

Conclusion

Conclusion générale

Ce travail a porté sur l'étude de l'effet de l'incorporation d'un agent compatibilisant à savoir PB-1-g-MAH afin d'améliorer la compatibilité du PB-1 avec la fibre PET provenant du recyclage des déchets de PET.

- L'analyse DRX et DSC ont révélé que :

- ✓ Les fibres courtes en PET jouent le rôle d'agents de nucléation dans le composite à base du PB-1 non modifié, favorisant ainsi l'augmentation son taux de cristallinité.
- ✓ L'agent compatibilisant PB-1-g-MAH limite l'effet nucléant de la fibre PET sur la cristallisation du PB-1. Ceci peut être expliqué par l'interposition de l'agent compatibilisant entre la fibre PET et la matrice PB-1.

- L'analyse DMA montre que :

- ✓ Le module de conservation de PB-1-g-MAH/ Fibre PET est plus élevé que celui de PB-1/Fibre PET dans les trois régions, cette légère augmentation est principalement attribuée à la compatibilité entre les deux phases (PB-1 greffé par MAH et fibre PET) assurée par l'agent compatibilisant.
- ✓ La température de transition vitreuse (T_g) augmente pour les composites avec et sans l'agent comptabilisant, avec une légère réduction de la valeur de la hauteur du pic de $\tan \delta$ de PB-1-g-MAH/FibrePET par rapport au composite à base du PB-1 non modifié en indiquant l'existence des interactions interfaciales PB-1-g-MAH/fibres PET.

-Résultat de l'essai de Choc montre que :

- ✓ L'incorporation de l'agent comptabilisant donne une amélioration notable de la résistance au choc. Ceci suppose l'existence des interactions entre la fibre PET et le PB-g-MAH.



Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] **M. Souakir.** "Caractérisations des composites hybrides PEHD/fibre PET/montmorillonite organophile : Étude des effets de la composition et du traitement de surface". Mémoire Magister. Option Génie des polymères. Université Ferhat Abbas Setif-1-. 2014. 105 p.
- [2] **N.Zerdoumi.** "Elaboration de composites à base de PEBD: Etude des effets du taux de charges et des interactions à l'interface".Mémoire Magister. Option Génie des polymères. Université Ferhat Abbas Setif-1-. 2015
- [3] **C. SAUJANYA, and S. RADHAKRISHNAN,** "Structure development and properties of PET fiber filled PP composites," Polymer, vol. 42, pp. 4537- 4548, 2001.
- [4] **Mallick P.K.** Fiber Reinforced Composites Materials. Manufacturing, and Design, 3rd ed.;; Publisher: Taylor & Francis group, Boca Raton, London, pp.5-26. 2007.
- [5] **Al-Ali AlMa'adeed, M., & Krupa, I.** (Eds.). (2016). Polyolefin Compounds and Materials. Springer Series on Polymer and Composite Materials. doi:10.1007/978-3-319-25982-6
- [6] **ERDEM, Haci Bayram.** The Crystallization Behaviour of Isotactic Polybutene-1 These de Master en science, Université BILKENT (Turkie), 2002, 88 p
- [7] **CHVÁTALOVÁ, Lenka,** CONTROLLING INNOVATIVE POLYOLEFIN PROPERTIES BY STRUCTURAL TRANSFORMATIONS. Department of Polymer Engineering. 2011. pp. 75.
- [8]. **C. HADINATA,** Flow-Induced Crystallization Of Polybutene-1 And Effect Of Molecular Parameters, Thèse de doctorat, Univ RMIT, Melbourne,(Australia), 2007, p276
- [9] **HUANG, Qigu, ZHU, Fangming, WU, Qing, et al.** The synthesis of high molecular weight polybutene-1 catalyzed by Cp★ Ti (OBz) 3/MAO. Polymer international, 2001, vol. 50, no 1, p. 45-48.
- [10] **KALAY, G. ET KALAY, C. R.** Interlocking Shish-Kebab morphology in polybutene-1. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics. 2002. Vol. 40, n° 17, pp. 1828 1834. DOI 10.1002/polb.10246.

- [11] **MARING, D., WILHELM, M., SPIESS, H. W., MEURER, B. ET WEILL, G.** Dynamics in the crystalline polymorphic forms I and II and form III of isotactic poly-1-butene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 15 October 2000. Vol. 38, no. 20, pp. 2611-2624. DOI 10.1002/1099-0488(20001015)38:20<2611::AID-POLB10>3.0.CO;2-E.
- [12] **HE, Aihua, XU, Chunsheng, SHAO, Huafeng, YAO, Wei ET HUANG, Baochen.** Effect of molecular weight on the polymorphic transformation of isotactic poly (1-butene). *Polymer Degradation and Stability* [en ligne]. 2010. Vol. 95, n° 9, pp. 1443-1448. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegstab.2010.06.027>
- [13] **LUCIANI, L., SEPPÄLÄ, J. ET LÖFGREN, B.,** Poly-1-butene: Its preparation, properties and challenges. *Progress in Polymer Science*. 1988. Vol. 13, n° 1, pp. 37-62. DOI 10.1016/0079-6700(88)90010-X.
- [14] **Natta, G., Corradini, P. and Bassi, I.** CRYSTAL STRUCTURE OF ISOTACTIC POLY- α -BUTENE *Nuovo Cimento Suppl.* 1960, Vol. 15, p. 52.
- [15] **Natta, G., et al.** SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CRYSTALLINE HIGH POLYMERS OF BRANCHED -OLEFINS *Rend. Accad. Naz. Lincei*. 1955, Vol. 19, p. 397
- [16] **WINKEL, A. K. ET MILES, M. J.** Surface crystallography of polybutene-1 by atomic force microscopy. *Polymer*. 2000. Vol. 41, n° 6, pp. 2313-2317. DOI 10.1016/S0032-3861(99)00587-X.
- [17] **WANG, Wei., WANG, Bao, CARMELI, Enrico, WANG, Zefan, MA, Zhe ET CAVALLO, Dario.** Cross-nucleation of polybutene-1 Form II on Form I seeds with different morphology. *Polymer Crystallization*. 2020. Vol. 3, n° 2. DOI 10.1002/pcr2.10104.
- [18] **WEN, Huiying, LI, Hongshu, CHEN, Chunxia ET JIANG, Shichun.** An FTIR and X-ray diffraction study of the crystal phase transition in isotactic polybutene-1. 2021. N° June, pp. 1-6. DOI 10.1002/pcr2.10200.
- [19] **COOKE, Jennifer, RYAN, Anthony J. ET BRAS, Wim.** Time-resolved X-ray studies of polymorphism in isotactic polybut-1-ene. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. Mai 1995. Vol. 97, no. 1-4, pp. 269-272. DOI 10.1016/0168-583X(94)00412-9.

- [20] **YAMASHITA, Motoi.** Direct crystal growth of isotactic polybutene-1 trigonal phase in the melt: In-situ observation. *Journal of Crystal Growth*. 2008. Vol. 310, n° 7 9, pp. 1739 1743. DOI 10.1016/j.jcrysgro.2007.11.220.
- [21] **CHAU, K. W. et GEIL, P. H.** Solution History Effects in Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 1984. Vol. 23, n° 1, pp. 115 142. DOI 10.1080/00222348408229365.
- [22] **ARMENIADES, Constantine D. ET BAER, Eric.** Effect of Pressure on the Polymorphism of Melt Crystallized Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 1967. Vol. 1, n° 2, pp. 309 334. DOI 10.1080/00222346708212781.
- [23] **GOLDBACH, G. ET PEITSCHER, G.** Infrared investigations of the polymorphic modifications of polybutene-1. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1968, vol. 6, no 11, p. 783-788.
- [24] **HOLLAND, V. F. ET MILLER, Robert L.** Isotactic polybutene-1 single crystals: Morphology. *Journal of Applied Physics*. 1964. Vol. 35, n° 11, pp. 3241 3248. DOI 10.1063/1.1713205.
- [25] **BOOR, J. ET MITCHELL, J. C.** Kinetics of crystallization and a crystal-crystal transition in poly-1-butene. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. 1963. Vol. 1, n° 1, pp. 59 84. DOI 10.1002/pol.1963.100010106.
- [26] **BAERT, Jimmy ET PUYVELDE, Peter Van.** Effect of molecular and processing parameters on the Part 1 : Kinetics and morphology. . 2006. Vol. 47, pp. 5871 5879. DOI 10.1016/j.polymer.2006.06.009.
- [27] **LAURITZEN, John I, HOFFMAN, John D, JR, John I Lauritzen et HOFFMAN, John D.** Extension of theory of growth of chainfolded polymer crystals to large undercoolings Extension of theory of growth of chain-folded polymer crystals to large undercoolings. . 1973. Vol. 4340. DOI 10.1063/1.1661962.
- [28] **ACIERNO, Stefano, GRIZZUTI, Nino ET WINTER, H. Henning.** Effects of molecular weight on the isothermal crystallization of poly (1-butene). *Macromolecules*. 2002. Vol. 35, n° 13, pp. 5043 5048. DOI 10.1021/ma0200423.

- [29] **FU, Qiang, HECK, B., STROBL, G. ET THOMANN, Y.** A temperature- and molar very dependent change in the crystallization mechanism of poly (1-butene): Transition from chain-folded to chain-extended crystallization? *Macromolecules*. 2001. Vol. 34, n° 8, pp. 2502 2511. DOI 10.1021/ma0015875.
- [30] **JIANG, Shidong, DUAN, Yongxin, LI, Lin, YAN, Dadong, CHEN, Erqiang ET YAN, Shouke.** An AFM study on the structure and melting behavior of melt-crystallized isotactic poly (1-butene). 2004. Vol. 45, pp. 6365 6374. DOI 10.1016/j.polymer.2004.07.010.
- [31] **HADINATA, Chitiur, GABRIEL, Claus, RUELLMANN, Maximilian, KAO, Nhol et LAUN, Hans Martin.** Correlation between the gel time and quiescent/quasi-quiescent crystallization onset time of poly (butene-1) as determined from rheological methods. *Rheologica Acta*. 2006. Vol. 45, n° 5, pp. 631 639. DOI 10.1007/s00397-005-0017-7.
- [32] **BENÍČEK, Lubomír, CHVÁTALOVÁ, Lenka, OBADAL, Martin, ČERMÁK, Roman, VERNEY, Vincent ET COMMEREUC, Sophie.** Photodegradation of isotactic poly (1-butene): Multiscale characterization. *Polymer Degradation and Stability*. 2011. Vol. 96, n° 10, pp. 1740 1744.
- [33] **KOPP, S et LOTZ, B.** Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of poly (1-butene): forms III and II. . 1994. Vol. 35, n° 5, pp. 908 915.
- [34] **MARIGO, Antonio, MAREGA, Carla, CECCHIN, Giuliano, COLLINA, Gianni ET FERRARA, Giuseppe.** Phase transition II → I in isotactic poly-1-butene: Wide-and small-angle X-ray scattering measurements. *European Polymer Journal*. 1999. Vol. 36, n° 1, pp. 131 136. DOI 10.1016/S0014-3057(99)00043-9.
- [35] **GOLDBACH, Von Günther.** Spannungsinduzierte Modifikationsumwandlung II nach I von Polybuten-1. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1974. Vol. 39, n° 1, pp. 175 188. DOI 10.1002/apmc.1974.050390115.
- [36] **KASZONYIOVÁ, M. et RYBNIKÁŘ, F.** The Effect of Some Physical Factors on the II → I Phase Transition of Isotactic Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 3 août 2019. Vol. 58, no. 8, pp. 689 721. DOI 10.1080/00222348.2019.1642549.
- [37] **NAKAFUKU, Chitoshi et MIYAKI, Tsuyoshi.** Effect of pressure on the melting and crystallization behaviour of isotactic polybutene-1. *Polymer*. Février 1983. Vol. 24, no. 2, pp. 141 148. DOI 10.1016/0032-3861(83)90124-6.

- [38] MIYOSHI, Toshikazu, HAYASHI, Shigenobu, IMASHIRO, Fumio ET KAITO, Akira. Side-Chain Conformation and Dynamics for the Form II Polymorph of Isotactic Poly(1-butene) Investigated by High-Resolution Solid-State ^{13}C NMR Spectroscopy. *Macromolecules*. 1 Juillet 2002. Vol. 35, no. 15, pp. 6060-6063. DOI 10.1021/ma020169s.
- [39] TOSAKA, Masatoshi, KAMIJO, Takashi, TSUJI, Masaki, KOHJIYA, Shinzo, OGAWA, Tetsuya, ISODA, Seiji ET KOBAYASHI, Takashi. High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Crystal Transformation in Solution-Grown Lamellae of Isotactic Polybutene-1. *Macromolecules*. 1 décembre 2000. Vol. 33, no. 26, pp. 9666-9672. DOI 10.1021/ma001495f.
- [40] LOTZ, B. et THIERRY, A. Spherulite Morphology of Form III Isotactic Poly (1-butene). *Macromolecules*. 1 janvier 2003. Vol. 36, no. 2, pp. 286-290. DOI 10.1021/ma021452u.
- [41] MILLER, Robert L. ET HOLLAND, Virgil F. On transformations in isotactic polybutene-1. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1964, vol. 2, no 5, p. 519-521.
- [42] FUJIWARA, Yasuna. II-I phase transformation of melt-crystallized oriented lamellae of polybutene-1 by shear deformation. *Polymer bulletin*, 1985, vol. 13, no 3, p. 253-258.
- [43] KASZONYIOVA, M., RYBNIKAR, F., ET GEIL, P. H. Crystallization and transformation of polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2004, vol. 43, no 5, p. 1095-1114.
- [44] RUBIN, Isaac D. Relative stabilities of polymorphs of polybutene-1 obtained from the melt. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1964, vol. 2, no 7, p. 747-749.
- [45] HSU, T. C. ET GEIL, P. H. Deformation and stress-induced transformation of polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1989, vol. 28, no 1, p. 69-95.
- [46] ZHANG, Bin, YANG, Decai, ET YAN, Shouke. Direct formation of form I poly (1-butene) single crystals from melt crystallization in ultrathin films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002, vol. 40, no 23, p. 2641-2645.

- [47] **YAMASHITA, Motoi et UENO, Satoru.** Direct melt crystal growth of isotactic polybutene-1 trigonal phase. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 2007, vol. 42, no 12, p. 1222-1227
- [48] **AZZURRI, F., FLORES, Araceli, ALFONSO, G. C., et al.** Polymorphism of isotactic poly (1-butene) as revealed by microindentation hardness. 1. Kinetics of the transformation. *Macromolecules*, 2002, vol. 35, no 24, p. 9069-9073.
- [49] **AZZURRI, F., FLORES, Araceli, ALFONSO, G. C., et al.** Polymorphism of isotactic polybutene-1 as revealed by microindentation hardness. Part II: correlations to microstructure. *Polymer*, 2003, vol. 44, no 5, p. 1641-1645.
- [50] **GOHIL, R. M., MILES, M. J., ET PETERMANN, J.** On the molecular mechanism of the crystal transformation (tetragonal-hexagonal) in polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1982, vol. 21, no 2, p. 189-201.
- [51] **CHAU, K. W., YANG, Y. C., ET GEIL, P. H.** Tetragonal→ twinned hexagonal crystal phase transformation in polybutene-1. *Journal of materials science*, 1986, vol. 21, no 9, p. 3002-3014.
- [52] **LUONGO, J. P. ET SALOVEY, R.** Infrared characterization of polymorphism in polybutene-1. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 1966, vol. 4, no 6, p. 997-1008.
- [53] **CHOI, Cheol-Ho ET WHITE, James L.** Crystal-crystal transformations in isotactic polybutene-1 oriented filaments and in thick molded rods. *Polymer Engineering & Science*, 2001, vol. 41, no 6, p. 933-939.
- [54] **WANJALE, Santosh D. et JOG, Jyoti P.** Crystallization and phase transformation kinetics of poly (1-butene)/MWCNT nanocomposites. *Polymer*, 2006, vol. 47, no 18, p. 6414-6421.
- [55] **CAUSIN, Valerio, MAREGA, Carla, MARIGO, Antonio, et al.** Morphology, structure and properties of a poly (1-butene)/montmorillonite nanocomposite. *Polymer*, 2006, vol. 47, no 13, p. 4773-4780.
- [56] **CNRS, Rapport d'Activité 1992-1995, Institut Charles SADRON, Strasbourg, 1995, P183.**

- [57] Polybutene-1: pipe extrusion guide, Bassel Polyolefine publication, provided by commercial representation 2005.
- [58] Polybutene Piping Systems Association. PERFORMANCE, Mechanical ET QUALITY, Potable Water Polybutene-1 Piping Systems Standards, [en ligne]. [Consulté le 6 juin 2022]. Disponible à l'adresse : <https://www.pbpsa.com/uploads/files/resources/pbpsa-standards.pdf>
- [59] **DI LORENZO, Maria Laura, RIGHETTI, Maria Cristina, ET WUNDERLICH, Bernhard.** Influence of crystal polymorphism on the three-phase structure and on the thermal properties of isotactic poly (1-butene). *Macromolecules*, 2009, vol. 42, no 23, p. 9312-9320.
- [60] **Brandrup, J., Immergut, E.H. and Grullke, E.A.** *Polymer handbook*. 4th. 1999. 0-471-16628-6.
- [61] **SASAKI, Daisuke, OKADA, Yasushi, SUZUKI, Yoshihiro, et al.** Preparation of telechelic oligomers by controlled thermal degradation of isotactic poly (1-butene) and poly (propylene-ran-1-butene). *Polymer degradation and stability*, 2007, vol. 92, no 2, p. 271-279.
- [62] **FEDERATION, British Plastics.** Polybutene-1 (PB-1). British Plastics Federation. [en ligne]. [Consulté le 16 juin 2022]. <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/Polybutene1.aspx>
- [63] **SHI, Dean, YANG, Jinghui, YAO, Zhanhai, et al.** Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting. *Polymer*, 2001, vol. 42, no 13, p. 5549-5557. doi:10.1016/s0032-3861(01)00069-6
- [64] **HO, R. M., SU, A. C., WU, C. H., et al.** Functionalization of polypropylene via melt mixing. *Polymer*, 1993, vol. 34, no 15, p. 3264-3269. doi:10.1016/0032-3861(93)90400-5
- [65] **HEINEN, W., ROSENMÖLLER, C. H., WENZEL, C. B., et al.** ¹³C NMR study of the grafting of maleic anhydride onto polyethylene, polypropene, and ethene–propene copolymers. *Macromolecules*, 1996, vol. 29, no 4, p. 1151-1157.
- [66] **RENGARAJAN, Ramesh, VICIC, Michael, et LEE, Sunggyu.** Solid phase graft copolymerization. I. Effect of initiator and catalyst. *Journal of applied polymer science*, 1990, vol. 39, no 8, p. 1783-1791.
- [67] **BETTINI, S. H. P. et AGNELLI, J. A. M.** Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. I. Effect of maleic anhydride and peroxide

concentrations on the reaction. Journal of applied polymer science, 1999, vol. 74, no 2, p. 247-255.

[68] **SUNDARARAJ, Uttandaraman et MACOSKO, C. W.** Drop breakup and coalescence in polymer blends: the effects of concentration and compatibilization. Macromolecules, 1995, vol. 28, no 8, p. 2647-2657.

[69] **HU G., FLAT J.,** « Exchange and free radical grafting reaction in reactive extrusion ». Macromolecules, 1993, 75, 137-157

[70] **GAYLOAD N., MEHTE M.,** «Role of homopolymerization in the peroxide-catalyzed reaction of maleic anhydride and polyethylene in absence of solvant». Journal of Polymer Science, 1982, 20, 481-486.

[71] **GAYLORD N.,** « Nondegradative reaction of maleic anhydride and molten polypropylene in the presence of peroxide ». Journal of Polymer Science, 1983, 21, 23-30.

[72] **G.Moad.** "The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion", Prog.Polym.Sci., 1999, 24, 81-142.

[73] **bahlouli, safieddine.** contribution à la compatibilisation des mélanges polyoléfines/charge: contrôle des propriétés par la gestion des interactions physico-chimiques au niveau de l'interface. Mémoire magister, université ferhat abbas-setif, (Algérie),2011, p199

[74] **ZHAO, Yongxian, et al.** melt grafting of maleic anhydride into isotactic poly(1-butene). Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China. Melt grafting of maleic anhydride onto isotactic poly(1-butene)-- 《China Synthetic Resin and Plastics》 2010年01期 (cnki.com.cn)

[75] **ZHAO, Yongxian, MA, Yujie, YAO, Wei, et al.** Styrene-assisted grafting of maleic anhydride onto isotactic poly butene-1. Polymer Engineering & Science, 2011, vol. 51, no 12, p. 2483-2489.

[76] **ZHAO, Yongxian, DU, Yuejuan, HAN, Lei, et al.** Study on DTBP initiated MAH onto polybutene-1 with melt-grafting. Journal of Polymer Engineering, 2012, vol. 32, no 8-9, p. 567-574.

- [77] **ZHAO, Yongxian, HAN, Lei, LI, Dan, et al.** The mechanism of grafting of maleic anhydride onto isotactic polybutene-1 assisted by comonomers. *Colloid and Polymer Science*, 2017, vol. 295, no 3, p. 463-469.
- [78] **N. KADRI.** "Etude des propriétés des composites PEHD/fibres R-PET et PEHD/SEBS-g-MA/fibres R-PET : effets du taux et du traitement de surface des fibres". Mémoire magister. Université Ferhat Abbas Sétif 1. 2018.
- [79] **ACHOUR, T.** "Étude des techniques de réparation des structures composites endommagées". Mémoire MAGISTER. Constantine . 2011.
- [80] **ZOUAOU, LARGUET.** " les composites hybrides à fibres végétales". Mémoire master. Bordj Bou Arreridj : Université Mohamed El Bachir Elibrahimi .2021 .57p.
- [81] **LAURENT, GORNET.** Généralités sur les matériaux composites. Ecole d'ingénieur, 2008.
- [82] Une fibre naturelle, c'est quoi en fait? – Youmiwi, 2020. [en ligne]. [Consulté le 3 juin 2022]. Disponible à l'adresse:<https://youmiwi.com/blogs/youmiwi/une-fibre-naturelle-c-est-quoi>
- [83] **BENFERDI, s.** "caracterisation du comportement micromecanique d'un materiau composite par differentes approches mathematiques". Mémoire MAGISTER. Constantine. 2010. P 22.
- [84] **Gendre, L.** Matériaux composites et structures composites. Université Paris-Saclay. (2011)
- [85] **Mourad, B.**"Travail de recherche sur les matériaux à mémoire viscoélastiques parfaitement élastiques pour une nouvelle Prothèse Totale de Hanche". Mémoire Magistère. BATNA . 2011.103p.
- [86] **ROUAG, Hichem.** "Fabrication de fibre technique nanocomposite à base de polymère thermoplastique". Mémoires Magistère. Université Ferhat Abbas SETIF-1-. 2018. p108.
- [87] **C. Angelloz, L. Caramaro, P. Laine, J. Vaija** « Comportement au vieillissement de fibres textiles synthétiques composantes de sangles, elingues et cordes toronnées », Ed. International Scholarly Research Network (ISRN), Paris, 2005, 70 p.

[88] **N. CHELGHOUM.** "Elaboration et caractérisation de composites à matrice polyester insaturé renforcée par la vermiculite : effet du taux et de la taille des particules". Mémoire Master. Université Ferhat ABBAS -Sétif 1-.2013.108 p.

[89] **DEHAS, Wided.** "Élaboration et caractérisation de composites à base de résines insaturées et de renforts d'origine minérales et organiques". Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas - Sétif 1-. 2017.

[90] **J.Z. Lu, Q. Wu, S. Harold and al.** Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. *Wood and Fiber Science*, Vol.32, 88, (2000).

[91] **F. Zoukrami.** "Comportement rhéologique et propriétés thermophysiques, mécaniques et microscopiques des polymères chargés en relation avec l'interface et la taille des particules". Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif 1. 2009.

[92] **R.C. Constable.** "Chemical coupling agents for filled and glass-reinforced polypropylene composites". In: H.G. Karian. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites* New Work Marcel Dekker (1999).

[93]: **B. Chen, T. Tang, S. Xu, X. Zhang and B. Hung,** « Compatibilization of Polyamide-6/Syndiotactic Polystyrene Blends using Styren/Glycidyl Methacrylate Copolymers » *Polymer Journal*, Vol. 35, (2003), pp 141-147.

[94]: **B. Chen, T. Tang, X. Li ,S. Xu, X. Zhang and B. Hung,** « Morphology, Tensile Strength and Thermal Behavior of Isotactic Polypropylene/Syndiotactic Polystyrene Blends Compatibilized by SEBS Copolymers », *Polymer Journal*, Vol. 36, (2004), pp 284-294.

[95]: **A. Ajji,** « Interphase and Compatibilization by Addition of a Compatibilizer », In: L. A. Utracki, « *Polymer Blends Handbook* », Vol. 1, Ed: Kluwer Academic, London, (2002), pp 295-336

[96] **OHISHI, Tomoyuki et OTSUKA, Hideyuki.** PET (Poly(ethylene terephthalate)) and PTT (Poly(trimethylene terephthalate)). *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials.* 2020. pp. 9-13. DOI 10.1007/978-3-642-361999.

[97] **X.C.HU and H.H. YANG,** Polyamide and polyester fibers. *Comprehensive Composite Materials.* Vol. 1, 327, (2000)

- [98] **J. M. R. HERRERA.** Les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques. Thèse Doctorat. Paris : École Nationale des Mines de Paris. 2004. 159 p.
- [99] SCHEIRS, John et LONG, Timothy E. (éd.), 2004. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. Wiley Series in Polymer Science. ISBN 978-0-471-49856-8. DOI:10.1002/0470090685
- [100] **Perisic, S. D., Radovic, I., and al .** *Processing of hybrid wood plastic composite reinforced with short PET fibers. Materials and Manufacturing Processes*, (2017). 33(5), 572–579. doi:10.1080/10426914.2017.1364854
- [101] **M-A. Lopez-Manchado and M. Arroyo,** Effect of the incorporation of pet fibers on the properties of thermoplastic elastomer based on PP/elastomer blends. *Polymer*, 2001, vol. 42, no 15, p. 6557-6563.
- [102] **Kerakra, S.** Properties of short hollow recycled PET fiber reinforced crosslinked Polypropylene Composites. Unit of Emergent Research Materials, (2018) .University Setif-1, Algeria, ALGÉRIE
- [103] **A. Chaouki, D. Yasser.** “Elaboration et caractérisation de composites hybrides : fibres de PET de recyclage-fibres de verre/résine polyester insaturée“. Mémoire Master. BOUMERDES : UNIVERSITE M’HAMED BOUGARA. 2018.55p.
- [104] **SAMIA, Kerakra .** “ Préparation, fabrication et caractérisation des armatures renforcées polymères/argile nanocomposites“. Thèse doctorat, Université Ferhat ABBAS Sétif-1.2018. P210.
- [105] **R.P.Lagendijk, A.H.Hogt, A.Buijtenhuijs, A.D.Gotsis.** Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties. *Polymer*, Vol.42, p. 1035-1043 (2001)
- [106] **Ryu SH, Gogosc G, Xanthos M.** Parameters affecting process efficiency of peroxide initiated controlled degradation of polypropylene. *Adv Polym Tech.* 1992; 11: 121-131.
- [107] **F. Ke, X. Jiang, H. Xu, J. Ji b and Y. Su.** Effect of the incorporation of PET fiber on the properties of Ternary nano-CaCO₃/poly (ethylene terephthalate) fiber/polypropylene

composites : Increased impact strength and reinforcing mechanism. **Composites Science and Technology**, Vol. 72,574, (2012)

[108] **A.L. Martinez-Hernandez, C. Velasco-Santos, M. de-Icaza and V. M. Castano**, Composites from chicken feathers quill and recycled polypropylene. *Composites. Part B*, Vol.38,405, (2007)