

*RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE*

*Université Abderrahmane Mira de Bejaïa  
Faculté de la Technologie  
Département de Génie des Procédés  
Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés*

---

# **Effets de cycles d'extrusion répétés sur les propriétés physico-chimiques du polypropylène renforcé par des fibres de papier journal**

---

## **Mémoire de fin d'études**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER**

En Génie des Procédés

Option : Polymères et Composites

---

SID Hamza & IGHOUDANE Salim

---

**Président du jury** : Pr A. BOUKERROU

Université de Bejaia

**Examineurs** : Pr. F. REZGUI

Université de Bejaia

M<sup>me</sup> MOUSSI

Université de Bejaia

**Promoteur** : Pr. H. DJIDJELLI

Université de Bejaia

**Co-promotrice** : M<sup>me</sup> N. CHIBANI

Université de Bejaia

# *Remerciements*

On remercie Dieu tout-puissant, de nous avoir donné la force et la patience de pouvoir mener cette expérience à terme.

Ce travail a été encadré par le Pr. **H. DJIDJELLI** et M<sup>me</sup> **N.CHIBANI**. Nous tenons à leur adresser nos plus sincères remerciements et notre plus grande reconnaissance pour leur encadrement, leurs conseils scientifiques et leur disponibilité malgré leurs nombreuses autres responsabilités.

Nous sommes honorés que Mr. **A. BOUKERROU** ait accepté de présider le jury de ce mémoire, et nous exprimons notre reconnaissance au Pr. **F.REZGUI** et à M<sup>me</sup>. **MOUSSI** qui ont eu l'amabilité de juger ce modeste travail.

Nous tenons également à remercier l'ensemble du personnel des entreprises **ALLPLAST** et **CATEL** pour leur accueil et leur aide précieuse.

Enfin, merci à nos parents, amis et collègues étudiants pour nous voir ouvert sur le monde. Ils nous ont dressé un portrait du monde autre que celui véhiculé par les médias. Un portrait beaucoup plus complet et sûrement plus juste, nous en sommes convaincus.

Merci !

# *Dédicaces*

*À mes très chers parents.*

*À mes frères et sœurs.*

*À tous mes cousins.*

*À toute la famille.*

*À tous ceux qui me sont chers.*

*Hamza*

# *Dédicaces*

*À la mémoire de mon oncle...*

*À tous ceux qui me sont chers,*

*Ils se reconnaîtront sûrement...*

*SALIM*

## **RÉSUMÉ**

Dans cette présente étude, nous visons à examiner les effets de cycles d'extrusion répétés sur la structure et les propriétés d'un composite à matrice polypropylène renforcé par des fibres de papier journal désencré. Les mélanges ont été préparés par extrusion bi-vis en maintenant les mêmes conditions ( $T=180^{\circ}\text{C}$ ,  $w=100\text{tr/min}$ ,  $t=8\text{min}$ ). Une partie des extrudats obtenus est injectée sous forme d'haltères à  $T=180^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{ref}}=30^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{ref}}=3\text{s}$ ,  $P=5\text{bar}$ , ces derniers serviront d'échantillons d'analyse, l'autre partie va être recyclée répétitivement.

Les éprouvettes obtenues à chaque cycle feront l'objet de notre étude, elles ont été soumises à une série de tests microscopiques et mécaniques (IRTF, DRX, traction...).

Les résultats ont montré que la présence de la fibre de PJD apporte une stabilité aux matériaux composites lors de l'opération de recyclage. En effet, après 4 cycles d'extrusion, les propriétés du composite n'ont pas été affectées significativement par rapport à la matrice vierge, laquelle a connu une certaine dégradation.

En conclusion, cette étude a prouvé clairement que les composites présentent de grandes potentialités en termes de recyclage multiple. Sans aucun doute, ceci fera l'objet d'une révolution pour l'industrie et une solution pour la préservation de l'environnement.

**Mots-clés :** Composite, recyclage thermomécanique, polypropylène, papier journal désencré, charge cellulosique.

---

## Liste des abréviations

---

|                        |   |
|------------------------|---|
| <b>PP</b>              | Polypropylène   |
| <b>PJ</b>              | Papier journal;   |
| <b>PJB</b>             | Papier journal brut;  |
| <b>PJD</b>             | Papier journal désencré;                                    |
| <b>PP/PJD</b>          | Composite à base du PP renforcé par les fibres de PJD ;     |
| <b>PP Rec n</b>        | Polypropylène recyclé n fois où : n= (0, 1, 2, 3 et 4) ;    |
| <b>PP/PJD Rec n</b>    | Composite PP/PJD recyclé n fois où : n= (0, 1, 2, 3 et 4) ; |
| <b>PP-g-MA</b>         | PP greffé à l'anhydride maléique;                           |
| <b>AAPP</b>            | PP greffé à l'acide acétique;                               |
| <b>PLA</b>             | Poly(acide lactique) ;                                      |
| <b>PVC</b>             | Polychlorure de vinyle;                                     |
| <b>cm</b>              | centimètre;   |
| <b>m</b>               | mètre;  |
| <b>d</b>               | Distance inter-foliaires ;                                  |
| <b>t</b>               | Temps   |
| <b>h</b>               | Heure   |
| <b>g</b>               | Gramme  |
| <b>X<sub>C</sub></b>   | Taux de cristallinité;                                      |
| <b>IF</b>              | Indice de fluidité ;  |
| <b>T<sub>f</sub></b>   | Température de fusion ;                                     |
| <b>T<sub>ref</sub></b> | Température de refroidissement;                             |
| <b>E</b>               | Module de Young   |
| <b>T<sub>G</sub></b>   | Température de transition vitreuse ;                        |
| <b>ρ</b>               | Masse volumique ;   |
| <b>α<sub>d</sub></b>   | Coefficient de dilatation thermique ;                       |
| <b>σ<sub>t</sub></b>   | Contrainte de traction ;                                    |
| <b>IRTF</b>            | Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ;         |
| <b>DRX</b>             | Diffraction des rayons X;                                   |
| <b>MEB</b>             | Microscopie électronique à balayage ;                       |
| <b>DSC</b>             | Analyse calorimétrique différentielle à balayage;           |

---

## Liste des figures

- Figure I. 1.** Constitution d'un matériau composite .
- Figure I. 2.** Différentes formes des fibres et leurs dispositions dans la matrice.
- Figure I. 3.** Représentation d'une chaîne d'un PP isotactique et syndiotactique (de haut en bas).
- Figure I. 4.** Représentation d'une molécule de cellulose.
- Figure I. 5.** Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.
- Figure I. 6.** Représentation d'un modèle de la lignine (Selon Bledzki et Gassan, 1999) .
- Figure I. 7.** Structure d'un type de l'hémicellulose (xyloglucane).
- Figure I. 8.** Représentation de la production du papier (en  $10^3$  tonnes) en France en 2002.
- Figure I. 9.** Nature des ruptures d'un assemblage composite. (a) Assemblage, (b) rupture cohésive et (c) rupture adhésive.
- Figure I. 10.** Schéma typique d'une extrudeuse.
- Figure I. 11.** Représentation des zones de transformation de plastique dans une extrudeuse
- Figure I. 12.** Schéma d'une presse à compression.
- Figure I. 13.** Schéma d'une presse à injection.
- Figure I. 14.** Les diverses options pour la gestion des déchets des matières plastiques.
- Figure I. 15.** Production mondiale de matières plastiques.
- Figure I. 16.** Répartition de la production mondiale de matières plastiques en 2007.
- Figure I. 17.** Evolution du tonnage des déchets en matières plastiques et leur valorisation en Europe.
- Figure I. 18.** Evolution au cours de la dernière décennie du tonnage des déchets en matières plastiques et de leur valorisation en Europe.
- Figure II.1.** Histogrammes du nombre de publications consacrées sur l'étude des composites polymères/fibres naturelles et leur recyclage entre (1950-2014).
- Figure III. 1.** Représentation du logo de recyclage du PP.
- Figure III. 2.** Photographies du protocole expérimental utilisé lors du procédé de désencrage.
- Figure III. 3.** Photographie de l'extrudeuse utilisée, et ces dispositifs.
- Figure III. 4.** Photographie de la presse à injection utilisé et ces dispositifs.
- Figure III. 5.** Schéma des différentes étapes d'élaboration des matériaux.
- Figure III. 6.** Photographie des échantillons de test d'absorption d'eau.
- Figure III. 7.** Photographie de l'appareillage du test de densité.
- Figure III. 8.** Photographie d'appareillage du test de l'indice de fluidité.
- Figure III. 9.** Représentation schématique d'une courbe contrainte/déformation d'un essai uniaxial.

**Figure IV. 1.** Spectres IRTF de la fibre de papier journal brut (PJB) et désencré (PJD).

**Figure IV. 2.** Diffractogrammes de la fibre de papier journal brut et désencré.

**Figure IV. 3.** Spectres IRTF du PP vierge enregistrés avant et après 2 et 4 cycles d'extrusion dans la région spectrale des carbonyles.

**Figure IV. 4.** Spectres IRTF du PP vierge enregistrés avant et après 2 et 4 cycles d'extrusion dans la région spectrale des hydroxyles.

**Figure IV. 5.** Spectres IRTF du PP vierge enregistrés avant et après 2 et 4 cycles d'extrusion dans les deux régions spectrale des carbonyles et hydroxyles.

**Figure IV. 6.** Spectres IRTF des composites PP/PJD avant et après 2 et 4 cycles d'extrusion.

**Figure IV. 7.** Diffractogrammes du PP vierge avant et après 2 et 4 cycles d'extrusion.

**Figure IV. 8.** Diffractogrammes des PP/PJD avant et après 2 et 4 cycle d'extrusion.

**Figure IV. 9.** Evolution du taux de cristallinité du PP et PP/PJD en fonction du nombre de cycles d'extrusion.

**Figure IV. 10.** Evolution de densité du PP vierge et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion.

**Figure IV. 11.** Evolution du taux d'absorption d'eau du PP et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion en fonction du temps d'immersion.

**Figure IV. 12.** Evolution de l'indice de fluidité du PP et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion.

**Figure IV. 13.** Evolution de la contrainte seuil du PP et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion.

**Figure IV. 14.** Evolution de l'allongement à la rupture du PP et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion.

**Figure IV. 15.** Evolution du module de Young du PP et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion.

**Figure IV. 1.** Micrographie en MEB de la surface fracturée du PP vierge.

**Figure IV. 2.** Micrographie en MEB de la surface fracturée du composite.

## Liste des tableaux

**Tableau I. 1.** Principaux types des thermodurcissables.

**Tableau I. 2.** Caractéristiques des thermoplastiques les plus courants.

**Tableau I. 3.** Propriétés physico-chimiques du polypropylène.

**Tableau I. 4.** Principales propriétés des polymères commercialisés.

**Tableau I. 5.** Propriétés de quelques fibres de renfort.

**Tableau I. 6.** Disponibilité par an de quelques fibres naturelles au plan mondial.

**Tableau I. 7.** Composition chimiques de quelques fibres naturelles.

**Tableau I. 8.** Caractéristiques de quelques fibres végétales.

**Tableau I. 9.** Comparaison entre les propriétés des fibres de verre et celles des fibres naturelles.

**Tableau III. 1.** Caractéristiques du polypropylène utilisé.

**Tableau III. 2.** Principales caractéristiques de la fibre papier journal.

**Tableau III. 3.** Principales caractéristiques de l'hydroxyde de sodium.

**Tableau III. 4.** Principales caractéristiques du peroxyde d'hydrogène.

**Tableau III. 5.** Paramètres et consignes du travail sur l'extrudeuse.

**Tableau III. 6.** Paramètres et consignes du travail sur la presse à injection.

**Tableau III. 7.** Composition des différentes formulations.

**Tableau IV. 1.** Evolution du taux de cristallinité de la fibre de papier journal au cours du désencrage.

**Tableau IV. 2.** Valeurs du taux de cristallinité du PP et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion obtenues par DRX.

**Tableau IV. 3.** Valeurs du taux de cristallinité du PP et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion obtenues par DSC.

**Tableau IV. 4.** Valeurs de densité du PP et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion.

**Tableau IV. 5.** Valeurs de l'indice de fluidité du PP et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion.

# Sommaire

## Résumé

## Liste des abréviations

## Liste des figures

## Liste des tableaux

|                            |   |
|----------------------------|---|
| Introduction Générale..... | 1 |
|----------------------------|---|

### Chapitre I : Généralités sur les matériaux composites

|  |    |
|--|----|
| I. Matériaux composites.....   | 3  |
| I.1 Les matrices organiques.....   | 5  |
| I.1.1 Les thermodurcissables.....  | 5  |
| I.1.2 Les thermoplastiques.....  | 6  |
| I.2 Les fibres de renfort.....   | 10 |
| I.2.1 Les fibres usuelles.....   | 10 |
| I.2.2 Les fibres naturelles.....   | 10 |
| I.2.3 Caractéristiques physiques et mécaniques des fibres végétales..... | 15 |
| I.3 Interface fibre-matrice dans un matériau composite.....              | 21 |
| I.4 Techniques de mise en œuvre des matériaux composites.....            | 22 |
| I.4.1 Extrusion.....   | 22 |
| I.4.2 Compression.....   | 23 |
| I.4.3 Injection.....   | 24 |
| I.5 Recyclage des matières plastiques.....                               | 26 |
| I.5.1 Généralité.....  | 26 |
| I.5.2 Marché de matières plastiques recyclées en Europe.....             | 28 |

### Chapitre II : Revue bibliographique

|   |    |
|---|----|
| II.1 Les composites à base de polypropylène renforcé par des fibres naturelles..... | 31 |
| II.2 Recyclage de polypropylène vierge.....   | 32 |
| II.3 Effets du recyclage sur les composites à base du polypropylène.....            | 33 |

### Chapitre III : Matériaux utilisés et techniques expérimentales

|  |    |
|--|----|
| III.1 Matériaux utilisés .....                       | 35 |
| III.1.1 Polypropylène .....                          | 35 |
| III.1.2 Charge .....                                 | 36 |
| III.1.3 Hydroxyde de sodium .....                    | 36 |
| III.1.4 Peroxyde d'hydrogène .....                   | 37 |
| III.2 Techniques expérimentales .....                | 37 |
| III.2.1 Désencrage du papier journal .....           | 37 |
| III.2.2 Matériel utilisé .....                       | 38 |
| III.3 Formulation et élaboration des matériaux ..... | 41 |
| III.3.1 Formulation .....                            | 41 |
| III.3.2 Elaboration des matériaux .....              | 41 |
| III.4 Techniques de caractérisation .....            | 43 |
| III.4.1 Analyse spectrale par IRTF .....             | 43 |
| III.4.2 Diffraction des rayons X (DRX) .....         | 44 |
| III.4.3 Absorption d'eau.....                        | 44 |
| III.4.4 Densité .....                                | 45 |
| III.4.5 Indice de fluidité .....                     | 45 |
| III.4.6 Caractérisation mécanique par traction....   | 46 |
| III.4.7 Microscopie électronique à balayage.....     | 48 |

### Chapitre IV : Résultats et Discussions

|  |    |
|--|----|
| IV.1 Analyse spectrale.....  | 49 |
| IV.1.1 Caractérisation de la fibre.....  | 49 |
| IV.1.2Caractérisation du composite.....  | 52 |
| IV.2 Caractérisation physique.....   | 60 |
| IV.2.1 L'effet du recyclage thermomécanique sur la densité du PP et PP/PJD.....                | 60 |
| IV.2.2L'effet du recyclage thermomécanique sur le taux d'absorption d'eau du PP et PP/PJD..... | 61 |

|  |    |
|--|----|
| IV.2.3 L'effet de recyclage thermomécanique sur l'évolution de l'indice de fluidité du PP et PP/PJD..... | 62 |
| IV.3 Caractérisation mécanique.....  | 64 |
| IV.3.1 Contrainte seuil.....   | 64 |
| IV.3.2 Allongement à la rupture.....   | 65 |
| IV.3.3 Module d'Young.....   | 66 |
| IV.4 Analyse morphologique (MEB) .....   | 68 |

**Conclusion générale**

**Références bibliographiques**

**Annexes**

*Introduction*

*Générale*

## *Introduction générale*

Depuis leur apparition, les matériaux plastiques ne cessent d'évoluer englobant divers secteurs d'activités industrielles, s'imposant ainsi d'une manière croissante dans notre quotidien. Les technologies modernes exigent non seulement l'utilisation de matériaux aux bonnes propriétés mécaniques et de faibles densités mais aussi respectueux de l'environnement, et c'est de là qu'est née une nouvelle génération de composites utilisant des charges naturelles. Vu leur abondance et leur biodégradabilité, ce type de renfort est de plus en plus utilisé. Certains secteurs industriels, comme l'emballage et le transport, s'intéressent à l'utilisation de fibres cellulosiques qui conduisent à des produits ayant une bonne aptitude à la mise en forme et de bonnes performances. Néanmoins, l'utilisation de ces charges dans les matériaux composites présente un inconvénient majeur qui se rapporte à la mauvaise adhésion de celles-ci à la matrice polymérique, en particulier les thermoplastiques tels que le polypropylène. Ceci en raison de leurs caractères antagonistes car la plupart des polymères synthétiques sont extrêmement hydrophobe et il est très difficile d'y adhérer à une fibre hydrophile.

Actuellement, avec l'augmentation importante de l'utilisation des matières plastiques, l'une des préoccupations majeures est la limitation de l'usage de ces ressources et la nécessité de gérer les milliers de tonnes de déchets produits chaque année. Pour cela, il serait intelligent de se tourner vers la réutilisation de ces matières usées et le recyclage thermomécanique constitue probablement, la technique la plus adaptée à cet effet. Plus simple à mettre en œuvre par extrusion ou injection et moins coûteuse, cette méthode permet de réintroduire à nouveau le matériau dans un second cycle de vie. Cependant, pour une polyoléfine telle que le polypropylène, une succession de cycles de transformation peut engendrer des modifications structurales et des pertes en propriétés mécaniques, d'où la nécessité de bien maîtriser son comportement lors sa transformation et de connaître les limites de recyclage de ce matériau, seul ou en présence de renforts cellulosiques également très sensibles à haute température.

Nombreux sont les auteurs qui ont traité l'effet de la re-transformation sur les propriétés physico-chimiques du polypropylène, mais des ambiguïtés demeurent présentes quant à son comportement en présence de matériaux cellulosiques. C'est dans ce contexte que rentre notre modeste travail qui a pour objectif l'étude de l'effet de recyclages successifs sur les propriétés physico-chimiques du polypropylène et son composite renforcé par des fibres de papier journal désencré.

Ce présent mémoire est structuré en quatre principales parties :

*Le premier chapitre* : est consacré aux généralités sur les polymères, leurs propriétés et leurs utilisations, il décrit également les matériaux composites à charges naturelles ainsi que leurs procédés de fabrication. Nous aborderons, aussi dans cette partie, l'importance du recyclage de ces matières plastiques en s'appuyant sur quelques chiffres et statistiques.

*Le deuxième chapitre* est sous forme de rappels bibliographiques sur des travaux traitant les polymères/charges naturelles et leurs comportements après le recyclage.

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

*Le quatrième chapitre* présente les résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation ainsi que leurs discussions. Nous essayerons, dans cette partie, d'illustrer au mieux l'impact que pourrait avoir la re-transformation sur les propriétés du polypropylène et du composite PP/PJD.

Ce travail s'achèvera par une conclusion à travers laquelle nous ferons le bilan des acquis de cette expérience et nous en tracerons quelques perspectives pour d'éventuelles études.

# CHAPITRE I

---

## *Généralités sur les matériaux composites*

## I. Matériaux composites

### a. Constitution

Les matériaux composites sont constitués d'au moins deux matériaux de propriétés différentes mais complémentaires. Leur combinaison permet d'obtenir des propriétés qu'il serait impossible d'obtenir avec un matériau homogène à l'échelle macroscopique. Le renfort généralement de nature fibreuse permet de supporter la charge de la structure, réduit les contraintes thermiques et assure la rigidité et la résistance macroscopique. La matrice permet de lier le renfort, assurer une protection face aux agents extérieurs et transférer les charges au renfort via la liaison entre la fibre et la matrice. [54]

### b. Propriétés

En général, les propriétés chimiques et mécaniques de la matrice et du renfort sont très différentes.

- Le renfort forme le squelette, ou encore l'armature du composite. Il a pour fonction d'endosser l'essentiel de l'effort mécanique appliqué au matériau composite,
- Alors que la matrice assure la liaison des renforts entre eux, leur protection du milieu extérieur et la répartition de la charge mécanique au sein du matériau. [4]

Les combinaisons donnant naissance aux matériaux engendrant une synergie lorsque réunis et aux meilleures propriétés (rigidité, résistance mécanique, légèreté, résistance à la corrosion, etc.), sont celles qui retiennent l'attention.

### c. Classement des composites

Il existe plusieurs types de matériaux composites. Cependant, deux grandes familles se distinguent en fonction des caractéristiques de la matrice et des renforts:

- Les composites de grande diffusion, qui sont peu dispendieux et occupent une grande part du marché;
- Les composites à hautes performances, qui se trouvent le plus souvent renforcés par des fibres de carbone ou d'aramide, et sont surtout réservés à des secteurs de forte valeur ajoutée comme le secteur médical, l'aéronautique, les sports et les loisirs. [2]

❖ Les composites peuvent aussi être classés selon la nature de leur matrice, en cinq familles principales:[5]

- Les composites à matrice céramique CMC (*Ceramic Matrix Composites*),
- Les composites à matrice métallique MMC (*Metal Matrix Composites*),
- Les composites à matrice intermétallique IMC (*Intermetallic Matrix Composites*),
- Les composites carbone-carbone CCC (*Carbon-Carbon Composites*),
- Les composites à matrice polymère PMC (*Polymer Matrix Composites*).

Les renforts utilisés en général, sont des fibres telles que les fibres de verre, de carbone ou d'aramide et les fibres naturelles.

#### d. Qualités et performances des composites

La zone de contact entre chacun des matériaux constitue l'interface, dont la qualité est très influente sur les caractéristiques mécaniques et physiques du composite. [1]

Le choix des constituants repose sur plusieurs critères. Le plus important est le fait que les matériaux associés ensemble doivent donner naissance à un composite ayant des propriétés plus intéressantes que celles de chaque matériau pris seul; et ce pour répondre aux exigences de conception, fabrication, résistance et sécurité. [3]

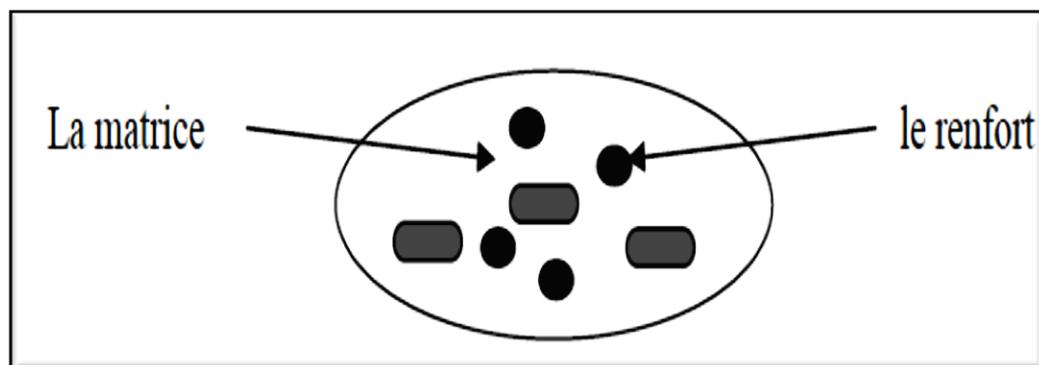


Figure I. 1. Constitution d'un matériau composite [23]

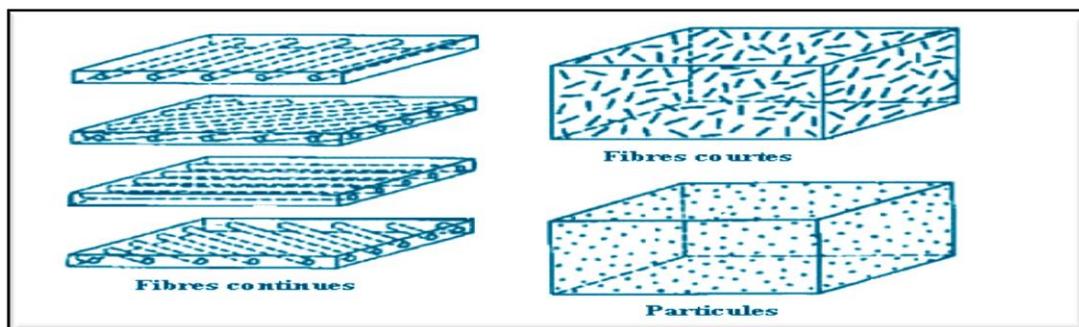


Figure I. 2. Différentes formes des fibres et leurs dispositions dans la matrice. [2]

## I.1 Les matrices organiques

Les matrices jouent un rôle très important au sein des matériaux composites. Elles assurent définitivement la qualité de la cohésion du composite. Une matrice organique est formée par un ou plusieurs polymères. Ces derniers se subdivisent en deux grandes familles, à savoir les thermoplastiques (polypropylène PP, polyéthylène PE, polychlorure de vinyle PVC) et les thermodurcissables (époxy, polyuréthane PU, colles phénoliques).

Ces familles se différencient entre elles, outre leurs propriétés chimiques, thermiques et mécaniques, par les méthodes de mise en œuvre ainsi que les propriétés obtenues dans les composites. [1]

### I.1.1 Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont formés par réaction chimique entre de grands monomères fonctionnels et de petites molécules de liaison, ce qui développe des liaisons transverses, formant un squelette qui donne à l'ensemble sa rigidité. Ils ne fondent pas, ne se ramollissent pas de façon réversible au chauffage, ils se décomposent. Ils résistent aux solvants, mais doivent être mis en forme impérativement avant la polymérisation. Leur recyclage peut se faire par broyage. [29]

**Tableau I. 1.** Principaux types des thermodurcissables. [53]

| polymère     | Masse spécifique (Kg/dm <sup>3</sup> ) | Résistance à la traction (MPa) | Module de flexion (GPa) | Tenue à la chaleur (°C) |
|--------------|--|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Polyester    | 1,2                                    | 50-65                          | 3                       | 120                     |
| Phénolique   | 1,2                                    | 40-50                          | 3                       | 120-150                 |
| Polyuréthane | 1,1-1,5                                | 20-50                          | 1                       | 100-120                 |
| Epoxyde      | 1,1-1,4                                | 50-90                          | 3                       | 120-200                 |
| Polyimide    | 1,3-1,4                                | 30-40                          | 4                       | 250-300                 |

## I.1.2 Les thermoplastiques

### a. Etat de matière des thermoplastiques

Les thermoplastiques se subdivisent en deux classes, à savoir les semi-cristallins et les amorphes. Les polymères amorphes, composés d'une phase vitreuse, se caractérisent par leur état transparent à l'état solide, contrairement aux semi-cristallins. Les semi-cristallins, constitués en partie d'une phase amorphe, se caractérisent par leur capacité à cristalliser. [14] Sous l'action de la chaleur, la fusion du polymère a lieu, et mène progressivement à l'état liquide. Le polymère thermoplastique étant ramolli et les molécules étant excitées, certains mouvements dans les chaînes moléculaires s'ensuivent, sur des distances relativement grandes. [3] Par refroidissement, le thermoplastique peut donc être solidifié en épousant la forme souhaitée.

### b. Constitution des thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques sont dérivés de monomères linéaires ou légèrement ramifiés. Ces monomères constituent le motif de base qui, répété plusieurs fois, forme ainsi la chaîne polymère. La chaîne élémentaire qui constitue la majorité des thermoplastiques vinyliques est sous forme d'un axe carbone-carbone. Ce sont les radicaux ou ramifications qui changent en fonction des différentes familles des thermoplastiques. [2]

### c. Classement des thermoplastiques

Parmi les thermoplastiques les plus importants, on peut citer la famille des polyoléfines (polyéthylènes, polypropylènes), les polystyrènes, les polymères à base de polychlorure de vinyle et les acryliques.

Il est à noter aussi que certains polymères celluloseux ayant fait l'objet de modification chimique, comptent parmi les thermoplastiques comme les acétates de cellulose. [2]

#### d. Valorisation des thermoplastiques

Les thermoplastiques se caractérisent par des propriétés de recyclage très intéressantes car ce processus de ramollissement par effet thermique et de durcissement par refroidissement peut être répété plusieurs fois. [2]

**Tableau I. 2.** Caractéristiques des thermoplastiques les plus courants. [07]

| Polymère | T <sub>G</sub><br>(°C) | T <sub>F</sub><br>(°C) | ρ<br>(-) | σ <sub>t</sub><br>(MPa) | E<br>(GPa) | α <sub>d</sub> à 20°C<br>(10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup> ) |
|----------|------------------------|------------------------|----------|-------------------------|------------|--|
| PP       | 5                      | 165                    | 0,92     | 30                      | 1,2        | 9  |
| HDPE     | -100                   | 134                    | 0,95     | 28                      | 1,1        | 3,4-4,0  |
| PVC      | 75-105                 | 160-220                | 1,39     | 58                      | 2,9        | 1,6-7,7  |
| PS       | 90-100                 | -                      | 1,05     | 55                      | 3,2        | 1,8-2,4  |
| PET      | 70                     | 255-265                | 1,30     | 47                      | 2,6        | -  |
| ABS      | 90-120                 | -                      | 1,05     | 50                      | 2,5        | -  |
| PMMA     | 100                    | -                      | 1,18     | 72-80                   | 3,3        | 1,6-2,8  |

Ou α<sub>d</sub> : Coefficient de dilatation thermique

#### e. Avantages des matrices thermoplastiques

- Les résines thermoplastiques présentent plusieurs avantages par rapport aux résines thermodurcissables :
- La durée de traitement des thermoplastiques est plus courte, ce qui a comme conséquence un plus grand volume de production;
- Les thermoplastiques sont réformables et soudables : toutes les pièces en thermoplastiques peuvent être remodelées et ainsi de nouveaux produits peuvent être fabriqués à partir des anciens;
- Les procédés de fabrication thermoplastique ne nuisent pas à l'environnement;
- Les thermoplastiques sont plus résistants à l'impact, à la fatigue et à la corrosion, particulièrement à basses températures.

Malgré tous ces avantages, les matériaux thermoplastiques présentent des applications limitées par leur manque de rigidité par rapport aux matériaux thermodurcissables. Cette caractéristique peut cependant être bénéfique dans quelques applications, comme dans les glissières de sécurités (garde-fou) des routes où la flexibilité de la barrière diminue l'effet de l'impact et par conséquent les dégâts matériels et corporels.

### I.1.2.1 Polypropylène

#### a. Description et utilisation

Le polypropylène est un thermoplastique de la famille des Polyoléfines développé en 1957 par Montecatini. Actuellement il présente une importance majeure puisque sa production mondiale annuelle dépasse 10 millions de tonnes [32].

Il compte parmi les thermoplastiques de consommation courante, en effet il possède des propriétés remarquables comme une faible densité, une bonne résistance à la flexion, à la rayure et à l'abrasion, la possibilité d'être stérilisé, etc. Cela permet au polypropylène d'être utilisé dans différents domaines, comme les emballages alimentaires, des pièces en plastique et des contenants réutilisables de différentes sortes, des pantalons et chemises thermiques de l'armée, du matériel de laboratoire, des composants automobiles, etc [33].

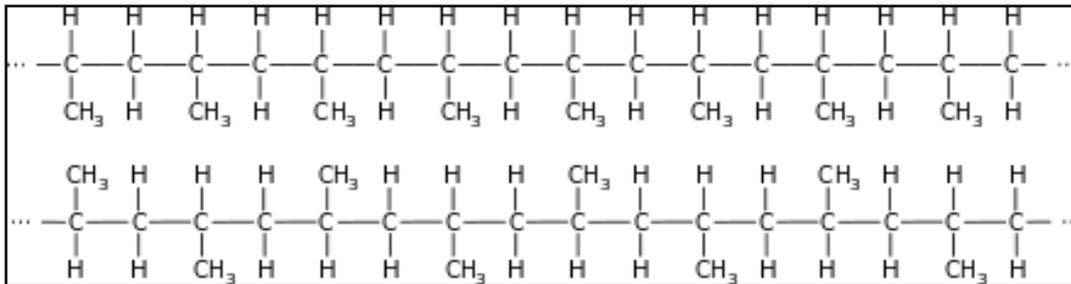
Le polypropylène est l'un des polymères les plus polyvalents. Il est utilisé à la fois en tant que matériau massif et en tant que fibre [32]. Sous sa forme massive, il sert à fabriquer, par exemple, des boîtes pour aliments qui résistent au lave-vaisselle du fait de sa température de fusion supérieure à celle du polyéthylène (160°C au lieu de 140°C), des capsules de bouteilles de boissons, des tiges de stylos, des boîtes à bijoux, des flacons de médicaments, des films d'emballage, des tuyaux...

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

Avec tous les avantages précédemment décrits, auxquels on peut encore ajouter une haute stabilité thermique, une résistance aux substances chimiques, un prix peu élevé et la possibilité d'être recyclé, le polypropylène est un bon candidat comme matrice pour la production de composites thermoplastiques renforcés par des fibres naturelles. Toutefois, le principal inconvénient de l'utilisation des fibres naturelles pour renforcer le PP est leur caractère hydrophile qui abaisse la compatibilité avec ce polymère hydrophobe. Cette mauvaise compatibilité entre les fibres naturelles et la matrice peut être améliorée par des modifications chimiques des fibres ou l'ajout de compatibilisant [34].

Selon la structure, il y a trois sortes de polypropylène : isotactique, syndiotactique et atactique. Le polypropylène le plus courant est isotactique; ceci signifie que les groupes méthyles sont tous du même côté de la chaîne. Mais on utilise parfois du polypropylène atactique (les groupes méthyles sont placés alors au hasard de part et d'autre de la chaîne). Le polypropylène peut être formé de copolymères séquencés, qui contiennent des séquences

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



**Figure I. 3.** Représentation d'une chaîne d'un PP isotactique et syndiotactique (de haut en bas). [54]

### b. Propriétés physico-chimiques du polypropylène

**Tableau I. 3.** Propriétés physico-chimiques du polypropylène. [54]

| Propriétés chimiques   |   |
|------------------------|---|
| Formule chimique       | $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$  |
| Propriétés physiques   |   |
| T° transition vitreuse | $(-23) - (-10) \text{ } ^\circ\text{C}$     |
| T° fusion              | $160 - 176 \text{ } ^\circ\text{C}$         |
| Masse volumique        | $0.899 - 0.92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |

Le polypropylène (PP) est le polymère qui offre probablement le meilleur rapport prix/performance parmi tous les thermoplastiques. Le tableau I.4 montre certaines propriétés de polymères commerciaux dont le polypropylène.

**Tableau I. 4.** Principales propriétés des polymères commercialisés. [57]

| Matériau             | Contrainte à la rupture (MPa) | Module (Gpa) | Densité ( $\text{Kg}/\text{m}^3$ ) | Prix relatif |
|----------------------|-------------------------------|--------------|------------------------------------|--------------|
| <i>Polypropylène</i> | 35                            | 1.5          | 900                                | 1.0          |
| <i>PVC</i>           | 55                            | 3.5          | 1400                               | 1.0          |
| <i>Polyéthylène</i>  | 12                            | 0.2          | 900                                | 0.7          |
| <i>PTFE</i>          | 21                            | 1.0          | 2100                               | 20.0         |
| <i>Polyester</i>     | 100                           | 7.0          | 1500                               | 2.0          |
| <i>poly époxy</i>    | 250                           | 14.0         | 1800                               | 3.3          |

## I.2 Les fibres de renfort

### I.2.1 Les fibres usuelles

Il existe une multitude de types de fibres employées pour renforcer une matrice polymère. Cependant, les fibres les plus utilisées sont les fibres de verre, les fibres de carbone et les fibres de polyamide aromatique (Kevlar). Il existe d'autres fibres qui sont également commercialisées, mais elles restent peu fréquentes en raison de la complexité de leur mise en œuvre et de leur coût. On peut citer les fibres de bore, de carbure de silicium, d'alumine, de silice, de zircon, etc. [4]

Dans le (Tableau I-5) nous présentons les propriétés de quelques fibres synthétiques. Ce type de fibres peut se diviser en 2 catégories : les fibres dites techniques (fibre de verre, carbone et aramide), et les autres fibres plutôt textiles (polyester, rayonne).

**Tableau I. 5.** Propriétés de quelques fibres de renfort. [15]

| Matériaux      | Masse volumique | Teneur en humidité à 50% HR | Rigidité (GPa) | Résistance à la rupture (MPa) | Elongation (%) |
|----------------|-----------------|-----------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|
| Fibre de verre | 1.35            | -                           | 71.6           | 2721                          | 3              |
| Fibre de       | 1.77            | -                           | 231.0          | 3537                          | 1.5            |
| Aramide        | 1.44            | 4.5                         | 122.2          | 2755                          | 2.5            |
| Polyester      | 1.39            | 0.4                         | 3.6            | 965                           | 20             |
| Rayonne        | 1.5             | 12                          | 2.24           | 938                           | 25             |
| A. Rayonne     | 1.32            | 6.4                         | 0.6            | 163                           | 35             |

### I.2.2 Les fibres naturelles

Les fibres naturelles sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, hémicelluloses et lignine. Elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques en faibles proportions [8]. Les fibres végétales trouvent beaucoup d'applications dans le domaine du textile (habillement, ameublement). Vu leurs propriétés mécaniques spécifiques et leur caractère renouvelable, elles commencent à trouver des débouchés dans d'autres secteurs d'activité industrielle (emballage, automobile).

**Tableau I. 6.** Disponibilité par an de quelques fibres naturelles au plan mondial. [16]

| Source de fibres                              | Milliers de tonnes de fibres |
|---|------------------------------|
| Bois  | 1750000                      |
| Pailles (Blé, riz, orge, avoine, seigle, lin) | 1145000                      |
| Tiges (maïs, sorgho, coton)                   | 970000                       |
| Bagasse de canne à sucre                      | 75000                        |
| Bambou  | 30000                        |
| Fibres de Coton                               | 15000                        |
| Tiges (jute, kénaf, chanvre)                  | 8000                         |
| Papyrus                                       | 5000                         |
| Linters de coton                              | 1000                         |
| Alfa  | 500                          |
| Feuilles (sisal, abaca, henequen)             | 480                          |

*\*disponibilité par an; le bois est principalement utilisé en papeterie*

### I.2.2.1 Structure d'une fibre

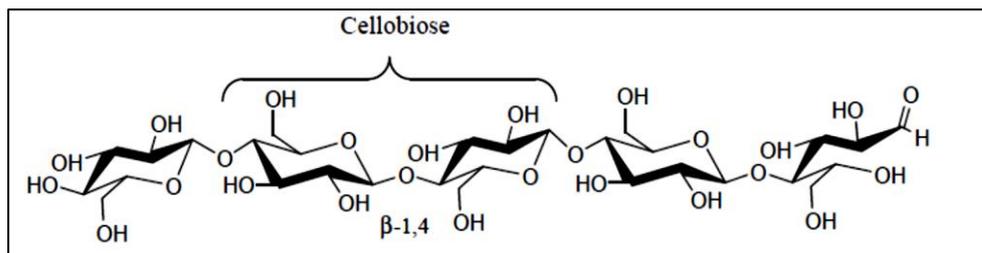
La biomasse végétale est constituée de plusieurs macromolécules étroitement liées entre elles au sein de la paroi végétale. Essentiellement, on distingue quatre composés: la cellulose, les hémicelluloses, les pectines et la lignine. Les proportions de ces constituants varient beaucoup selon les fibres et la cellulose est l'élément constitutif majeur (Tableau I.7). Chaque fibre se présente sous la forme d'un bio-composite multicouches dans lequel la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant l'élément structurant très rigide qu'est la cellulose. [9]

**Tableau I. 7. Composition chimiques de quelques fibres naturelles. [18]**

| Type de fibre | Cellulose (%) | Lignine (%) | Hémicelluloses (Pentoses) (%) | Cendres (%) | Silice (%) |
|---------------|---------------|-------------|-------------------------------|-------------|------------|
| Blé           | 29-35         | 16-21       | 27 (26-32)                    | 4.5-9       | 3-7        |
| Lin           | 43-47         | 21-23       | 16 (24-26)                    | 5           | -          |
| Kénaf         | 31-39         | 15-19       | 19 (22-23)                    | 2-5         | -          |
| Bambou        | 26-43         | 21-31       | 15 (15-26)                    | 1.7-5       | 0.7        |
| Riz           | 28-36         | 12-16       | (23-28)                       | 15-20       | 9-14       |

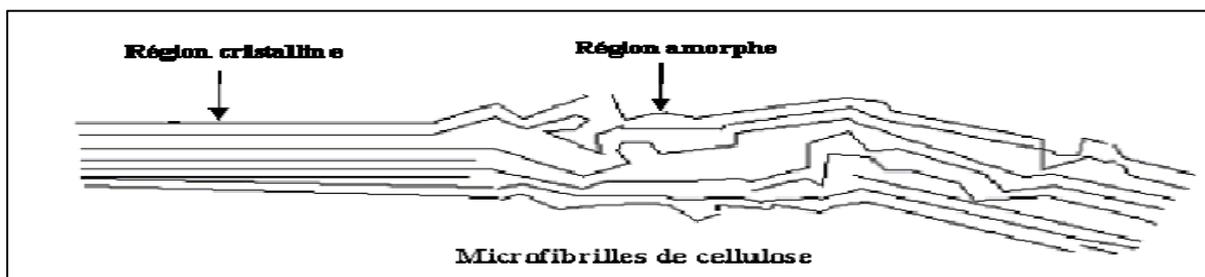
**a. La cellulose**

La cellulose représente la molécule biologique la plus abondante sur terre. D'un point de vue chimique, la cellulose est une macromolécule constituée par une très longue chaîne stéréorégulière composée de maillons de glucose  $C_6H_{12}O_6$  (figure I.4). Le motif de répétition est le dimère cellobiose. Le nombre de motifs de répétition ou le degré de polymérisation varie suivant l'origine de la cellulose. Ce polymère présente un grand intérêt du point de vue industriel puisque de nombreuses fibres (coton, chanvre, jute, lin...) sont composées de cellulose.



**Figure I. 4.** Représentation d'une molécule de cellulose. [10].

La cellulose possède une structure fibrillaire et partiellement cristalline (figure I.5), les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines ordonnées et de zones amorphes totalement désordonnées [10].



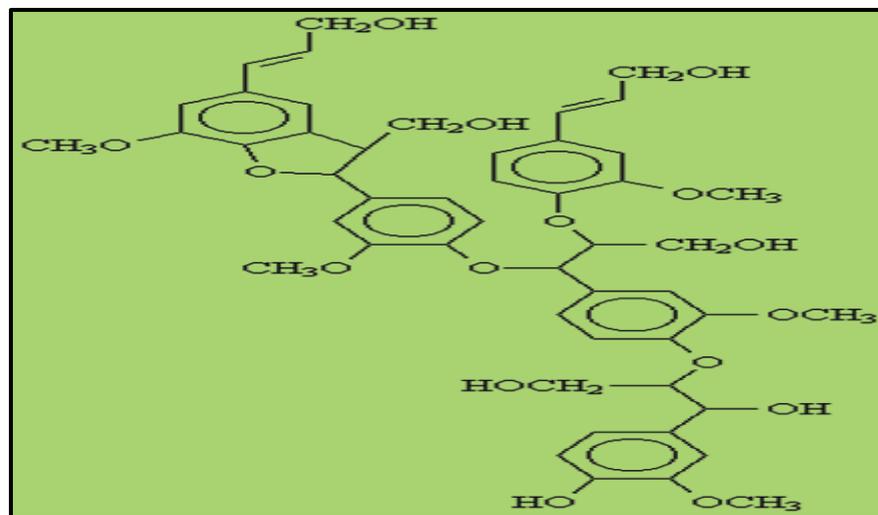
**Figure I. 5.** Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose. [10]

## b. Les lignines

### ○ Sources et structure

La lignine ou les lignines sont des polymères tridimensionnels provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropénoïques (l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique), dont la structure dépend également de l'espèce végétale. [11] On ne peut pas de ce fait leur attribuer une structure moléculaire définie. Elles sont composées de constituants aliphatiques et aromatiques (figure I.6).

La lignine contribue à la résistance mécanique des parois cellulaires et soutient la cohésion des fibres dans la partie boisée. En considérant la fibre comme un matériau composite, la lignine représenterait la matrice. La lignine est responsable de la rigidité et de la dureté des bois et des plantes. Elle est peu sensible à la dégradation biologique, elle crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes, et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires.



**Figure I. 6.** Représentation d'un modèle de la lignine (Selon Bledzki et Gassan, 1999) [9]

## c. L' hémicellulose

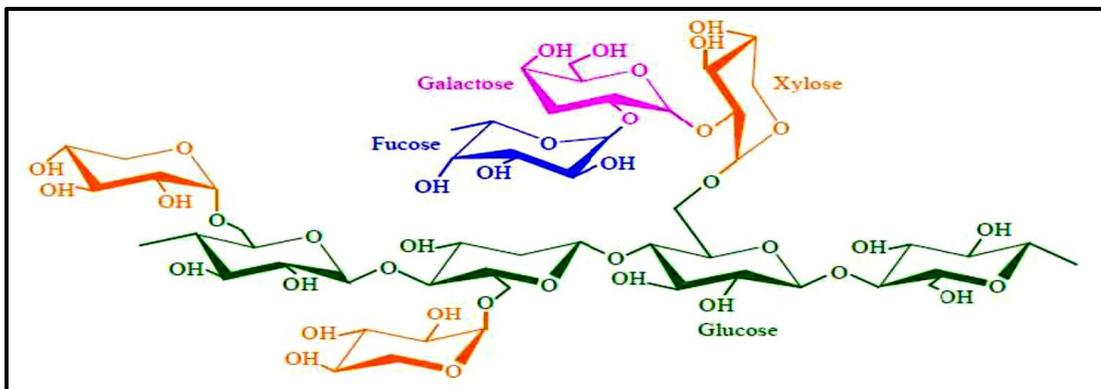
L'hémicellulose n'est pas une forme de cellulose. Elle comprend un groupe de polysaccharides composés d'une combinaison de cycles à 5 et 6 carbones (un exemple est représenté Figure I.7). L'hémicellulose forme la matrice de support des microfibrilles de cellulose [12].

L'hémicellulose diffère de la cellulose par trois aspects :

- Tout d'abord, elle est composée de sucres neutres : xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose, et d'acides uroniques alors que la cellulose ne contient que des unités 1,4- $\beta$ D-glucopyranose.
- Deuxièmement, elle présente un degré considérable de branchements contenant des groupes latéraux à l'origine de sa nature non-cristalline.
- Enfin, à l'état naturel, elle a un degré de polymérisation compris entre 50 et 300, tandis que celui de la cellulose native est 10-100 fois plus élevé.

L'hémicellulose est très hydrophile, soluble en milieu alcalin, et facilement hydrolysable dans les acides, [13].

Parmi les hémicelluloses les plus fréquentes de la paroi des cellules du bois se trouvent les familles des xylanes, des mannanes et des galactanes, et la classe la plus étudiée correspond aux xyloglucanes (Figure I.7). Ils sont constitués d'une chaîne de glucose et de courtes chaînes latérales de xylose, galactose et fucose [14].



**Figure I. 7.** Structure d'un type de l'hémicellulose (xyloglucane) [14].

### I.2.3 Caractéristiques physiques et mécaniques des fibres végétales

Généralement une fibre végétale est caractérisée physiquement par son diamètre, sa densité, sa teneur en eau et son pourcentage d'absorption d'eau [17].

**Tableau I. 8.** Caractéristiques de quelques fibres végétales. [19]

| Types   | Longueur<br>L (mm) | Largeur<br>D ( $\mu\text{m}$ ) | Masse<br>volumique<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Rigidité<br>(GPa) | Résistance à la<br>rupture (MPa) | Allongement<br>(%) |
|---------|--------------------|--------------------------------|--|-------------------|----------------------------------|--------------------|
| Lin     | 30.0               | 20                             | 1.5  | 28.1              | 34-6                             | 2.5                |
| Jute    | 2.5                | 20                             | 1.5  | 25.9              | 57-1                             | 1,5                |
| Chanvre | 15.0               | 22                             | 1.48                                       | 29.2              | 81-0                             | 3.5                |
| Kénaïf  | 2.5                | 20                             | 1.47                                       | -                 | 1578                             | 2.7                |
| Abaca   | 5.0                | 20                             | 1.35                                       | 19.5              | 89-8                             | 3.5                |
| Sisal   | 3.0                | 20                             | 1.45                                       | 17.0              | 51-7                             | 2.8                |

#### I.2.3.1 Avantages et limites des fibres lignocellulosiques

##### a- Avantages

Les atouts liés à l'utilisation de charges/fibres lignocellulosiques dans les matériaux composites sont multiples : [21]

- L'un des avantages liés à leurs propriétés est une faible densité (1,5 en moyenne contre 2,5 pour des fibres de verre).
- Leurs structures creuses et cellulaires conviennent en tant qu'isolants phoniques et thermiques.
- Les fibres lignocellulosiques présentent une grande résistance à la traction, une rigidité élevée et un allongement à la rupture comparable à celui des fibres de verre (tableau I.9).
- Les propriétés mécaniques d'un composite polypropylène chargé avec 50% de fibres naturelles ou avec 40% de fibres de verre sont comparables.

**Tableau I. 9.** Comparaison entre les propriétés des fibres de verre et celles des fibres naturelles. [22]

| Types          | Densité | Module d'Young (GPa) | Résistance à la traction (MPa) | Allongement à la rupture (%) |
|----------------|---------|----------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Lin            | 1,5     | 28                   | 350                            | 2,5                          |
| Jute           | 1,5     | 26                   | 570                            | 15                           |
| Chanvre        | 1,48    | 29                   | 810                            | 35                           |
| Ramie          | 1,51    | 22                   | 820                            | 40                           |
| Abaca          | 1,35    | 19                   | 900                            | 35                           |
| Sisal          | 1,45    | 7                    | 520                            | 2,8                          |
| Fibre de verre | 2,5     | 72                   | 2000-3500                      | 3,0                          |

Ces fibres présentent aussi des avantages environnementaux et socio-économiques

- Les charges/fibres lignocellulosiques sont issues de déchets de ressources renouvelables d'origine végétale diverse
- Dans le cas de fibres agricoles, les récoltes ont lieu une ou plusieurs fois dans l'année ce qui rend les fibres largement disponibles.
- L'incorporation de telles fibres agricoles comme charge dans une matrice permet de les valoriser en tant que coproduits et de développer des débouchés non alimentaires.
- Les coûts de transformation des fibres/charges et la consommation d'énergie peuvent être faibles.
- La mise en œuvre des composites n'entraîne pas une abrasion- des machines par rapport aux fibres de verre d'où un coût d'entretien moindre.
- Leur caractère organique permet la combustion complète des composites dans le cadre d'une stratégie de recyclage thermique des matériaux, sans émission de produits chimiques nocifs.
- le recyclage mécanique des composites à base de charges/fibres lignocellulosiques n'entraîne pas, dans la plupart des cas, d'abrasion des machines et permet de conserver en partie le rapport de forme.
- Par rapport à la santé, les charges végétales diminuent la gêne respiratoire et l'irritation de la peau lors de la mise en œuvre.

Malgré les nombreux atouts de charger une matrice avec du matériau lignocellulosique, il existe aussi quelques inconvénients. [20]

**b- Limites [22]**

Le principal inconvénient à l'utilisation de charges/fibres issues de ressources renouvelables est leur sensibilité thermique. En effet, la température de mise en œuvre doit, en général, être inférieure à 200°C, pour éviter une dégradation ce qui limite le type de matrice thermoplastique utilisable.

Des traitements permettent d'augmenter légèrement cette limite. Il est cependant possible d'appliquer des températures plus élevées mais pour une courte durée.

La forte sorption d'eau est l'autre inconvénient majeur des charges/fibres végétales. En effet, elle peut conduire à leur gonflement et affecter la stabilité dimensionnelle des composites.

L'émission de substances volatiles pendant la mise en œuvre peut aussi altérer les propriétés des composites.

Enfin, il ne faut pas négliger la variabilité végétale des charges/fibres (origine, maturité, conditions atmosphériques de croissance) utilisées qui entraîne une variabilité des propriétés du composite.

**I.2.4 Papier****a. Généralités [47]**

Le papier peut être défini comme une feuille à microstructure poreuse composée essentiellement de fibres ou d'éléments de fibres en général d'origine végétale, cellulosique, dont la caractéristique essentielle est de pouvoir se lier les unes aux autres par des liaisons de type hydrogène. La microstructure du papier dépend en premier lieu de l'origine des végétaux, bois ou plantes annuelles, dont sont extraites les fibres. Le défibrage des végétaux est effectué par des procédés chimiques ou mécaniques qui affectent la composition chimique, la morphologie, les propriétés physico-chimiques et mécaniques des fibres. Après extraction, les fibres forment la pâte à papier, c'est-à-dire une suspension contenant quelques grammes d'éléments solides, fibreux, par litre d'eau, qui est utilisée pour fabriquer le papier sur des machines qui, industriellement, fonctionnent en continu. Celles-ci permettent par une succession d'opérations unitaires d'engendrer la formation de réseaux fibreux plans de grandes dimensions.

Ces opérations unitaires sont le second facteur affectant la microstructure du papier et par suite son comportement physique et mécanique. L'origine naturelle des fibres a pour conséquence une importante dispersion des propriétés et une forte sensibilité à l'eau ou l'humidité du papier. À ceci s'ajoute la diversité des paramètres de fabrication si bien que le

papier constitue en fait une famille de matériaux poreux et fibreux aux propriétés diverses et extrêmement variées.

### b. Aspects économiques

Selon la confédération française de l'industrie des papiers, des cartons et de la cellulose (COPACEL), plus de 200 sortes de papiers ont été dénombrées par la nomenclature française. La production, en 2002, en France, pour les différentes sortes de papiers et cartons. [48]

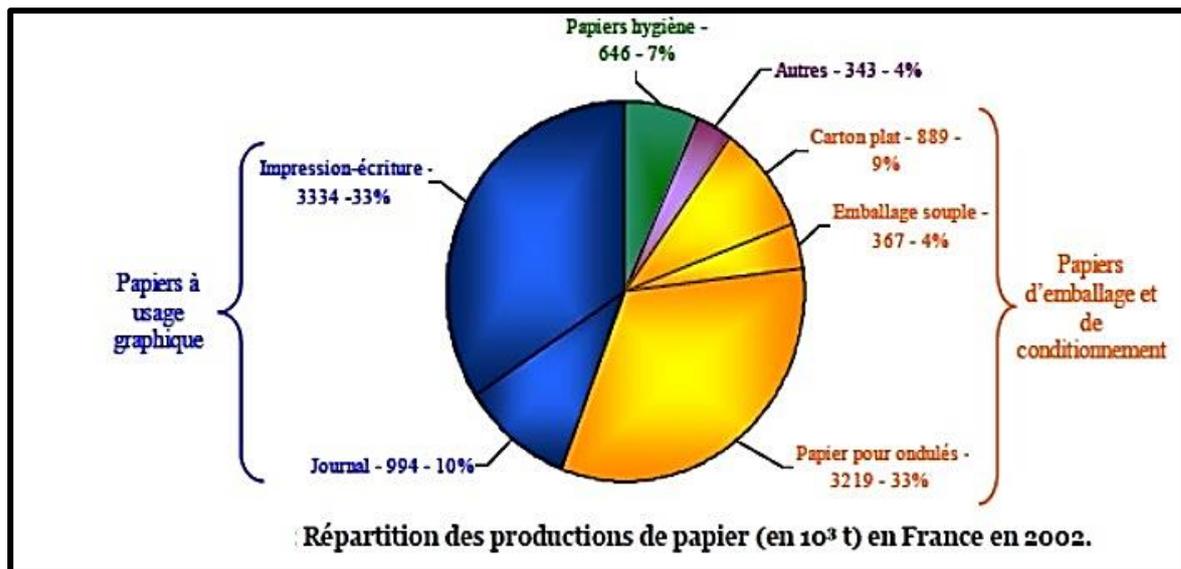


Figure I. 8. Représentation de la production du papier (en 10<sup>3</sup> tonnes) en France en 2002. [48]

Entre les cartons, boîtes, sachets, prospectus, fax, photocopies, sorties d'imprimantes, etc..., la demande en papier n'a jamais été aussi forte et continue à progresser... Sa consommation déjà énorme devrait doubler dans les cinquante ans à venir. Le secteur papetier représente 2,5% de l'industrie mondiale.

A l'époque de l'expansion des nouvelles technologies, on continue à juger le niveau de développement d'un pays à la quantité de papier qui s'y consomme : plus de 300 kg par an et par habitant aux USA, plus de 200 kg en Europe, 30 en Chine et 20 en Afrique...

En France, cette industrie employait, en 2002, 23800 personnes, ce qui correspond à 132 usines de cartons-papiers. Ces usines ont à leur disposition 214 machines à papier et dégagent un chiffre d'affaires de 6,4 milliards €. La production française de papiers et cartons est de 9,8.106 t/an au prix unitaire de 0,3 à 0,5 €/kg. La consommation apparente (production+ importation –

exportation) est de 10,8.106 t avec une importation de 6,1.106 t et une exportation de 5.106 t en papiers et cartons.

L'industrie papetière utilise 14% en volume du bois coupé au niveau mondial. Contre toute attente, elle joue un grand rôle dans le développement de la forêt en effectuant des plantations importantes, en assurant des éclaircies pour que les arbres poussent harmonieusement et en utilisant les sous-produits de la forêt. Le territoire français est boisé à plus de 30%. Sur les 55 m<sup>3</sup> de bois récoltés chaque année, 12 m<sup>3</sup> servent pour la fabrication du papier.

### c. Procédés de fabrication [47]

Afin de fabriquer la pâte à papier, le bois est travaillé jusqu'à l'obtention d'une suspension de fibres de cellulose individualisées ayant les meilleures caractéristiques morphologiques, optiques et mécaniques possibles. A cette fin, deux grands procédés existent:

- La voie **mécanique** : (les rondins sont râpés par des meules ou les copeaux passent dans des disques défibreurs) qui fournit des pâtes à haut rendement. Pour la commercialisation, elles sont séchées sous forme de flocons et vendues en balles de 200 à 300 kg. Elles entrent dans la composition du papier journal, du papier pour magazines, et à moindre échelle dans celle des papiers à usage graphique (édition, bureau, écriture, enveloppe, affiche, imprimante), du carton, des papiers sanitaires et domestiques. Ces pâtes à haut rendement ont les caractéristiques suivantes :
  - propriétés mécaniques plus faibles que les pâtes chimiques,
  - prix de revient faible puisque le rendement est élevé,
  - bonne opacité, aptitude au calandrage, imprimabilité,
  - bonne résistance au vieillissement.
  
- La voie **chimique** : (cuisson du bois en élevant la température, sous pression, et en ajoutant des produits chimiques, pour que la lignine se ramollisse sous l'effet de la chaleur ou d'agents chimiques) qui peut succéder à un procédé alcalin au sulfate ou acide au bisulfite. Cette pâte peut être séchée ou utilisée sur site. Dans le premier cas, elle se présente sous la forme de feuilles épaisses. Celle issue d'un procédé alcalin sera utilisée dans l'emballage et pour les papiers impression-écriture après blanchiment ou en mélange. La pâte provenant d'un procédé acide, est, pour des raisons environnementales, uniquement utilisée pour les papiers raffinés tels que les ingraissables ou encore pour les ouates de cellulose.

La couleur des pâtes fabriquées d'après les procédés évoqués précédemment est plus ou moins claire et nécessite généralement un blanchiment sauf pour certaines applications (emballage par exemple). Cette étape finale se fait avant l'envoi vers les unités de fabrication du papier.

➤ **Le papier journal**

Le papier journal, est composé de différents types de fibres en général de pâtes recyclées ou de pâtes mécaniques. Pour augmenter la résistance mécanique de ces papiers, une proportion de 5 % à 10 % de fibres vierges de pâte chimique de résineux est en général incorporée. Les propriétés recherchées par ces papiers sont la résistance mécanique (pour supporter les contraintes de fabrication et d'impression à des cadences très élevées), l'opacité et l'aptitude à l'impression. [47]

**d. Recyclage**

Les fibres à la base des pâtes recyclées proviennent des résidus issus des circuits industriels (rognures d'imprimerie, emballages), des vieux papiers (journaux invendus) et des emballages usagés. Le procédé consiste à remettre les fibres des vieux papiers en suspension par mouillage et brassage dans un pulpeur puis à éliminer les corps étrangers : agrafes ou matières plastiques éventuellement présentes. Des procédés élaborés de désencrage permettent d'arracher de la surface des fibres les particules d'encres qui se retrouvent en suspension. Leur récupération s'effectue grâce aux bulles des mousses de savon de désencrage qui les fixent.

Les bulles et les particules sont récupérées en surface des lits de bulles. Ces pâtes sont principalement destinées à la fabrication des papiers et cartons d'emballage, mais peuvent également entrer dans la composition de papiers impression-écriture. [47]

### I.3 Interface fibre-matrice dans un matériau composite

#### a. Qualité d'adhésion

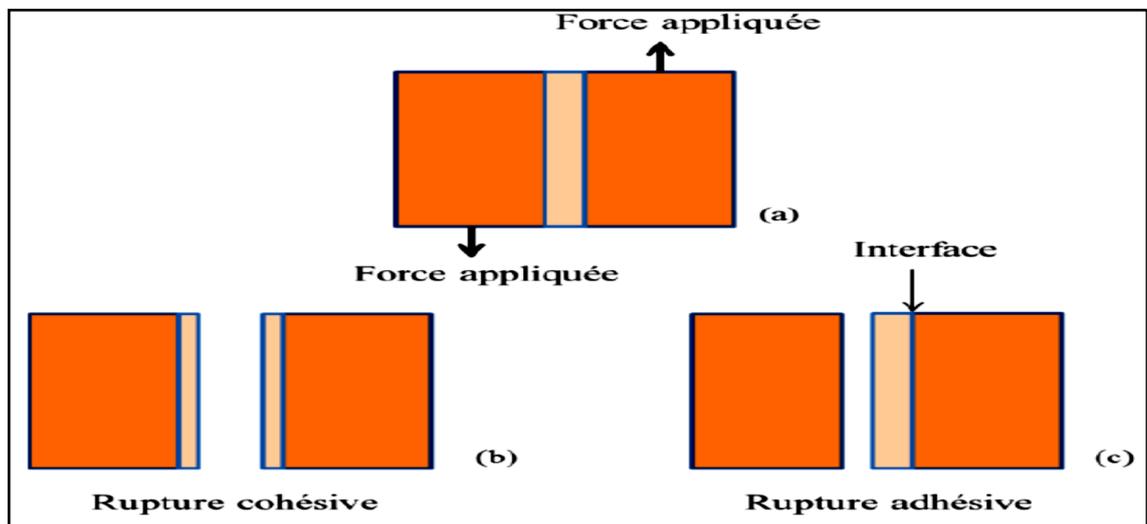
Les propriétés mécaniques d'un composite dépendent à la fois des propriétés intrinsèques des matériaux constitutifs (matrice, renfort), mais aussi de la qualité d'adhésion à l'interface [24]. Cette adhésion est elle-même liée au type de liaisons formées (chimiques et/ou physiques [25]) et à la capacité d'étalement de la matrice sur les fibres.

#### b. L'adhésion et ces conditions

Pour que l'adhésion ait lieu, il est nécessaire que la matrice imprègne les fibres. Ce phénomène est régi par des lois de thermodynamique [26] et un liquide (matrice) de faible tension superficielle mouillera facilement un solide (fibres) dont la tension de surface est élevée.

Généralement, à cela s'ajoutent des considérations cinétiques puisque l'imprégnation doit être rapide. Ainsi, il faut que la viscosité de la matrice soit la plus faible possible. [27]

La nature de l'adhésion obtenue à l'interface peut être évaluée qualitativement en analysant le comportement à la rupture de l'interface fibre matrice (fractographies d'échantillons). [28]



**Figure I. 9.** Nature des ruptures d'un assemblage composite. (a) Assemblage, (b) rupture cohésive et (c) rupture adhésive. [28]

Pour ce faire, les échantillons rompus après un essai mécanique sont observés pour déterminer s'il y a eu une rupture cohésive ou adhésive [28].

Comme le montre la Figure la partie (b), la rupture cohésive est une rupture dans le matériau alors que la rupture adhésive de la partie (c) de figure est une rupture à l'interface, aussi signe d'une faible adhésion.

## I.4 Techniques de mise en œuvre des matériaux composites

### I.4.1 Extrusion

#### a- Description

Une extrudeuse est constituée principalement d'une vis d'Archimède (hélice transporteuse) tournant en continu à l'intérieur d'un fourreau chauffé (Figure I.10) et servant à faire des profilés. On peut aussi retrouver des modèles bi-vis. Dans ce cas, les vis peuvent être Co-rotatives ou contrarotatives, intercalées ou pas. Le système montré sur la figure I.11, se divise en trois zones, indépendamment de la géométrie: alimentation, compression et pompage.

- La zone d'alimentation a un grand entrefer et permet la plastification du polymère.
- la zone de compression comprime le polymère fondu en réduisant l'entrefer et/ou le pas de la vis. Cette étape assure un dégazage adéquat du fondu.
- le polymère est homogénéisé dans la zone de pompage.
- La filière (outil) représente la sortie de l'extrudeuse, et c'est elle qui donne la forme finale à l'extrudé à l'aide du profilé. [30]

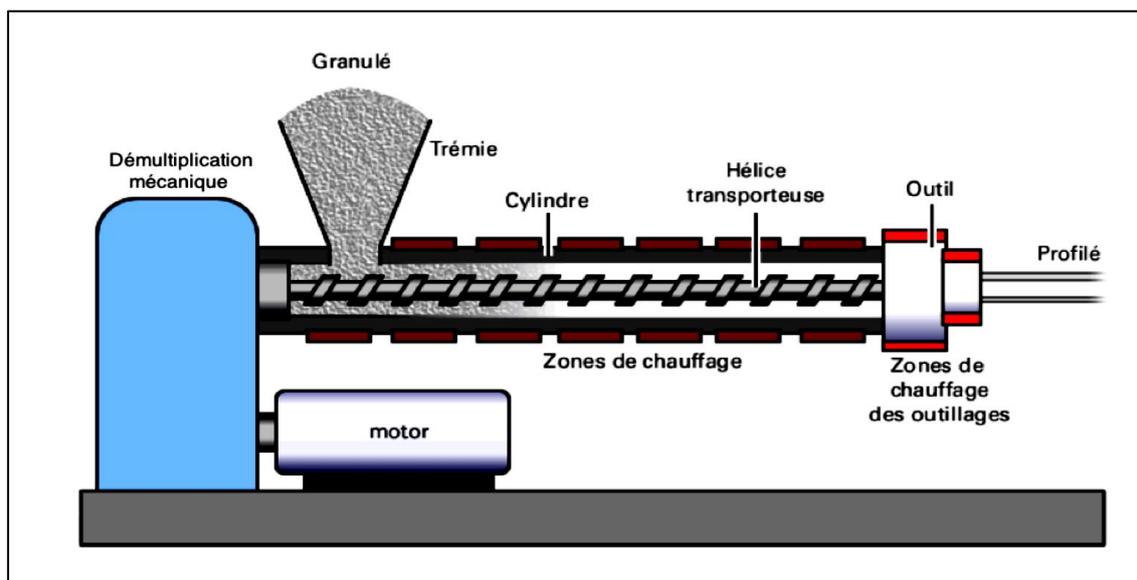
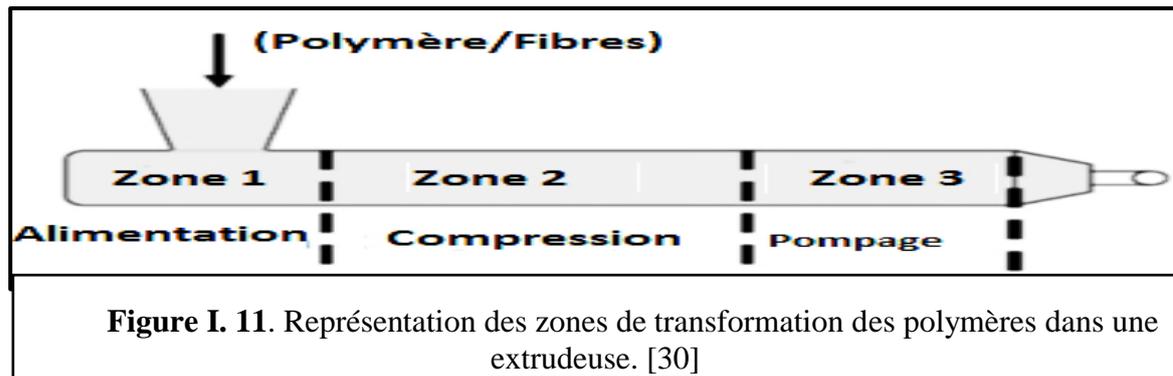


Figure I. 10. Schéma typique d'une extrudeuse. [31]



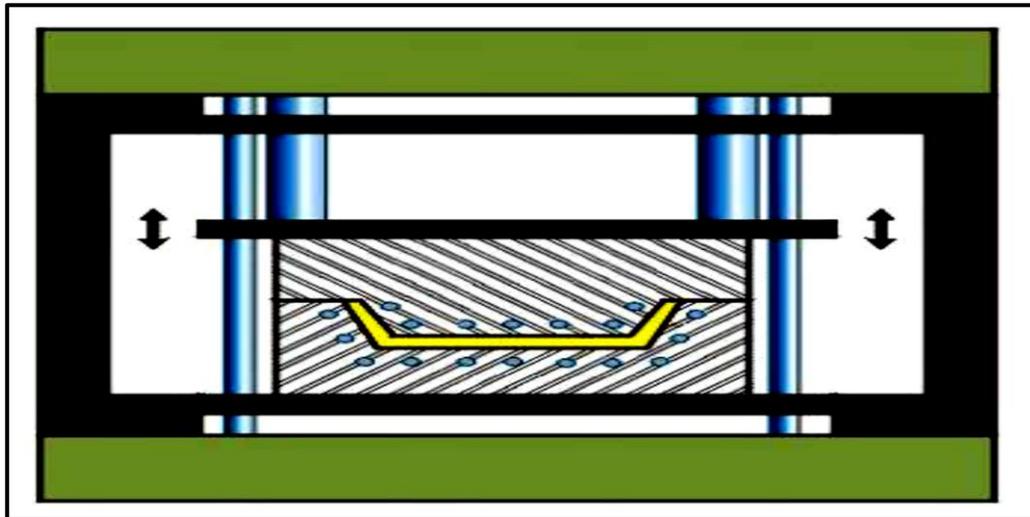
### b- Recommandations opératoires

Selon Kasliwal et Jones, [31]

- Un compoundage préliminaire adéquat doit être à la fois dispersif et distributif: un mélange dispersif sépare les agglomérations, tandis qu'un mélange distributif homogénéise la matrice. C'est dans ce but qu'un dédoublement de la vis est nécessaire pour l'extrusion des composites;
- Une seconde trémie d'alimentation se retrouve dans la seconde zone d'alimentation de la vis. Ceci permettrait aux fibres ajoutées à un polymère d'avoir le temps nécessaire de s'immiscer au fondu, en minimisant les contraintes mécaniques. Pour le cas des fibres de bois, la température doit être choisie de façon à minimiser la dégradation thermique, tout en assurant une bonne fluidité du composé ;
- Le profil de température et la vitesse de rotation doivent être optimisés en fonction de la filière et des caractéristiques du profilé recherché [31].

### I.4.2 Compression

Le moussage par compression nécessite un pré-mélange du polymère et du bois (et des additifs s'ils ont lieu) pour assurer une dispersion adéquate. Le composite est alors introduit entre deux plaques chauffantes et soumis à de grandes pressions (Figure I.12). La température doit être choisie de façon à assurer la minimisation de la dégradation thermique de la fibre. Si un agent gonflant est ajouté, la température est choisie pour assurer aussi une décomposition adéquate de ce dernier. La température et la pression appliquées conduisent à la solubilisation du gaz ainsi produit. Le moussage n'aura lieu que suite au retrait de la pression, d'une manière brève et rapide et le moule doit être refroidi rapidement pour limiter la coalescence des cellules.



**Figure I. 12.** Schéma d'une presse à compression. [30]

### I.4.3 Injection

L'injection est un procédé semi-continu dans lequel un polymère fondu est injecté dans un moule tempéré, retenu sous pression et retiré lorsque le moule est refroidi et le polymère est solidifié. En fait, une presse à injection peut être représentée comme un hybride entre une extrudeuse et une presse à compression (Figure I.11, 12). Comme l'extrusion, le mélange est introduit dans une trémie et plastifié par une vis d'accumulation. La différence avec l'extrudeuse réside dans le fait que la vis de la presse recule à mesure que s'effectue la plastification; le polymère fondu et homogénéisé lors de la plastification s'entasse à l'avant de la vis dans la zone d'accumulation. Une fois que la quantité prédéterminée de polymère a été plastifiée, la vis agit comme un piston et injecte le mélange à haute pression vers le moule tempéré.

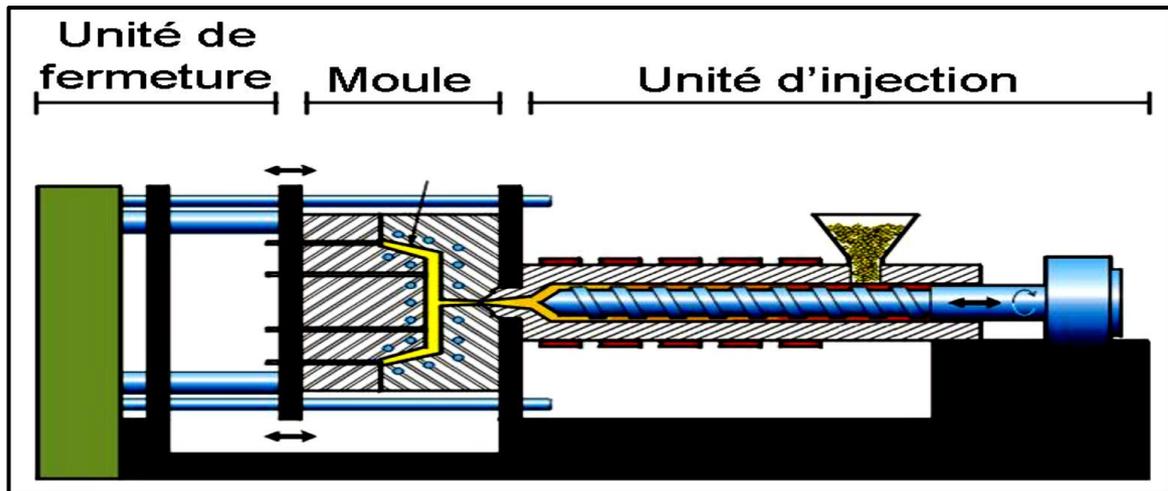


Figure I. 13. Schéma d'une presse à injection. [30]

Avant d'atteindre les cavités, le mélange fondu traverse d'abord la carotte, les canaux d'alimentation et enfin les seuils des cavités. La carotte est formée d'un canal d'alimentation faisant le lien entre la buse de l'unité d'injection et les canaux proprement dits (Figure I. 13). Elle est perpendiculaire au plan d'ouverture du moule et est usinée avec un certain angle afin de permettre l'éjection. Le prolongement de la carotte dans la partie mobile assure l'emprisonnement du polymère refroidi. Les canaux d'alimentation, qui sont usinés dans le plan d'ouverture du moule, distribuent le fondu aux cavités et assurent une distribution dans le remplissage équilibrée. L'extrémité étroite du canal le rattachant à la cavité est dite seuil. Ce dernier facilite le détachement de la pièce et permet de bâtir un front d'écoulement. Sans une telle précaution, le polymère pourrait adopter une forme serpentine qui affecte les propriétés de la pièce. La pression d'injection est maintenue pendant un certain temps après l'étape de remplissage afin d'assurer une forme adéquate comme désirée. L'éjection de la pièce a lieu lorsqu'elle a été suffisamment refroidie.

## I.5 Recyclage des matières plastiques

### I.5.1 Généralité

Les motivations pour recycler au sens large les matières plastiques incluent des raisons écologiques, la demande des consommateurs, la législation et un coût réduit par rapport aux matières vierges. Le développement de l'intérêt pour l'environnement et la réduction de la capacité des sites d'enfouissement ont suscité des programmes de recyclage des matières plastiques dans la plupart des pays développés depuis plus d'une dizaine d'années.

Le recyclage des matières plastiques est un challenge car il existe une dizaine de familles de polymères qui contiennent chacune des centaines de grades différents, pures ou en mélanges. De plus, ces polymères contiennent très souvent des additifs (anti-UV, antistatiques, retardateurs de flamme, colorants, pigments, charges, etc). L'industrie du recyclage des plastiques est en pleine croissance. Toutefois dans les faits, toutes les matières plastiques ne sont pas concernées par ce type de valorisation [49]. En effet, certaines sont également valorisées par voie énergétique.

#### ➤ Types de recyclage

Deux procédés de recyclage existent [46]:

- le recyclage *mécanique* qui consiste à transformer des déchets. Les déchets en matières plastiques sont lavés, broyés et refondus pour devenir des granules ou des produits finis. Il ne modifie pas la structure chimique des plastiques ;

- le recyclage *chimique* qui consiste à traiter les déchets par une technique de décomposition.

Les polymères sont décomposés et on retrouve parfois les monomères de départ.

Selon la destination du produit recyclé on distingue deux types de recyclage :

- le recyclage en *boucle* : la matière provenant d'un produit est réutilisée dans la fabrication du même type de produit ;

- le recyclage en *cascade* : la matière provenant d'un produit est recyclée dans la fabrication d'un produit différent.

La figure I.17 montre les différentes options du recyclage et valorisation de matières plastiques :

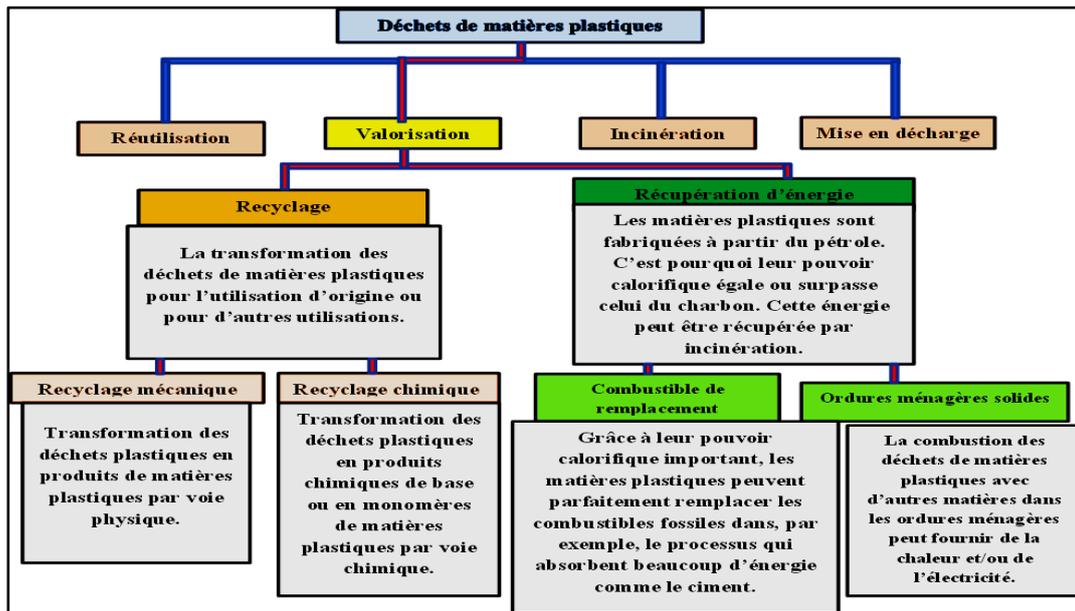


Figure I. 14. Les diverses options pour la gestion des déchets des matières plastiques.[6]

### ➤ Avantages du recyclage

Le recyclage a plusieurs conséquences :

- au niveau *économique*: la matière recyclée est souvent moins chère que la matière vierge.

Son utilisation permet d'éviter certaines étapes de production. Certains procédés de recyclage peuvent être simples et rentables, alors que d'autres sont complexes et demandent des investissements importants dès la collecte. De plus, la mise en place d'une filière de recyclage est créatrice d'activités que ce soit au niveau de la collecte, du tri et du recyclage. Bien souvent, a lieu un travail de proximité.

- au niveau *environnemental* : la matière première est extraite en quantité moins importante, il y a donc une préservation des ressources naturelles. Il y a moins d'énergie dépensée et le volume des déchets est diminué.

### I.5.2 Marché de matières plastiques recyclées en Europe

La production mondiale de matières plastiques est en constante augmentation. Elle est estimée à 260 millions de tonnes en 2007. L'Europe, à elle seule, en produit 25%, avec en tête l'Allemagne (7,5%), le Benelux (4,5%), la France (3%) et l'Italie (2%) [46] (Figures I.15, 16).

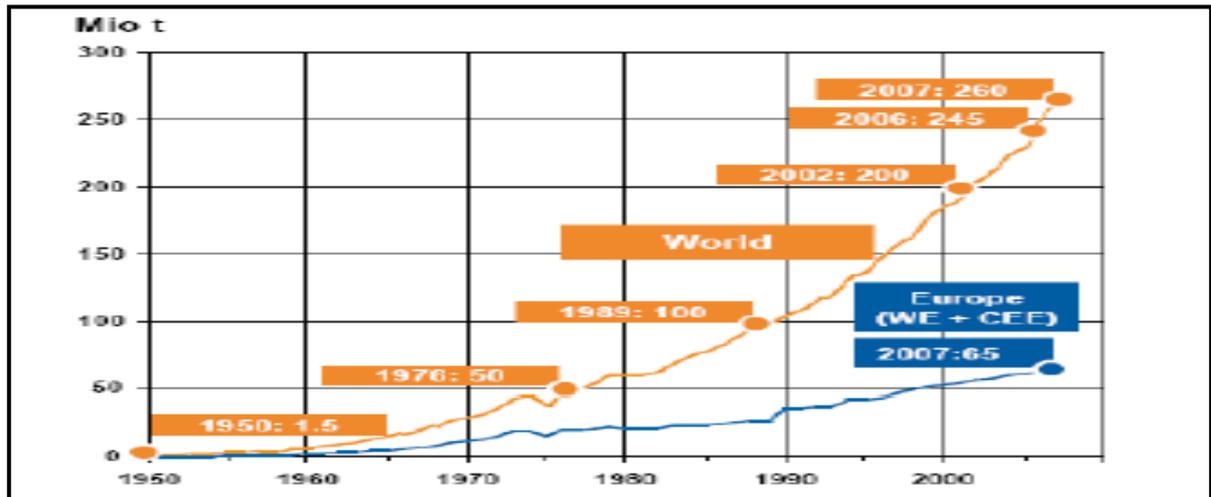


Figure I. 15. Production mondiale de matières plastiques. [46]

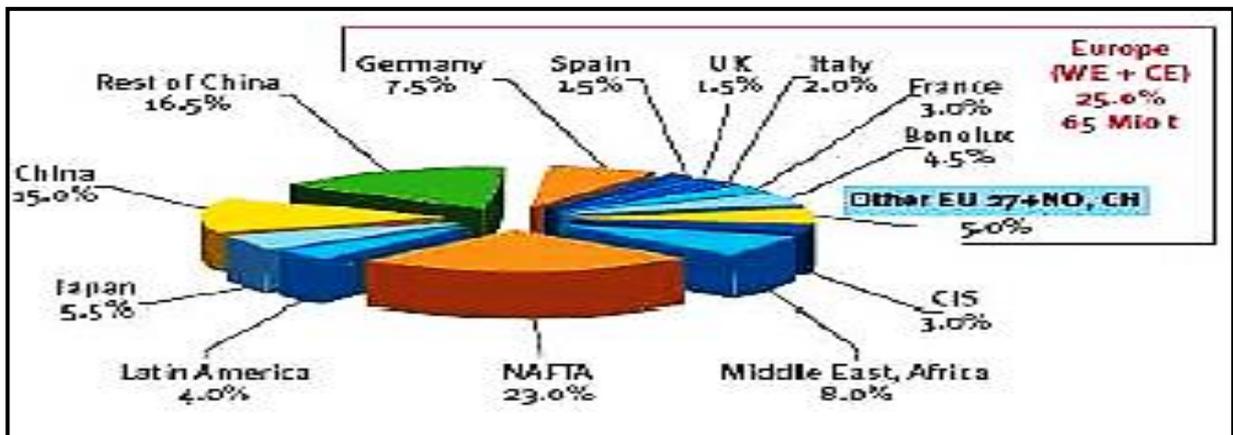
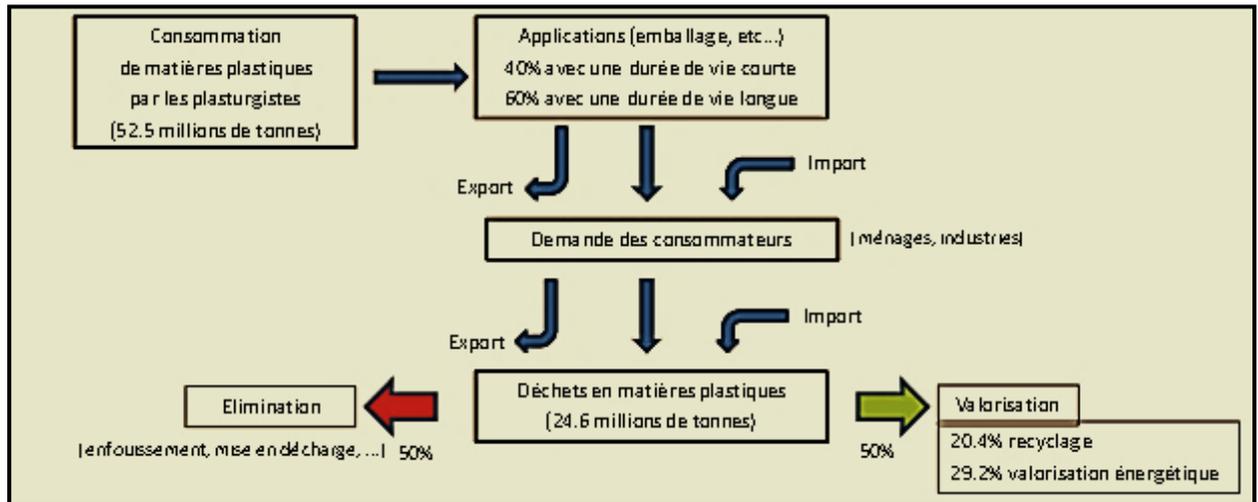


Figure I. 16. Répartition de la production mondiale de matières plastiques en 2007. [46]

La prise de conscience de valoriser au maximum les matières plastiques est récente. En 2007, le gisement de matières plastiques issues des déchets en Europe a été estimé à 24,6 millions de tonnes.

Le taux de valorisation de matières plastiques est de 50%, dont 20,4% pour le recyclage et 29,2% pour la valorisation énergétique (figure I.17)



**Figure I. 17.** Evolution du tonnage des déchets en matières plastiques et leur valorisation en Europe. [46]

Au cours de cette dernière décennie, le tonnage des déchets en matière plastique, après consommation, n'a pas cessé d'augmenter (figure I.17).

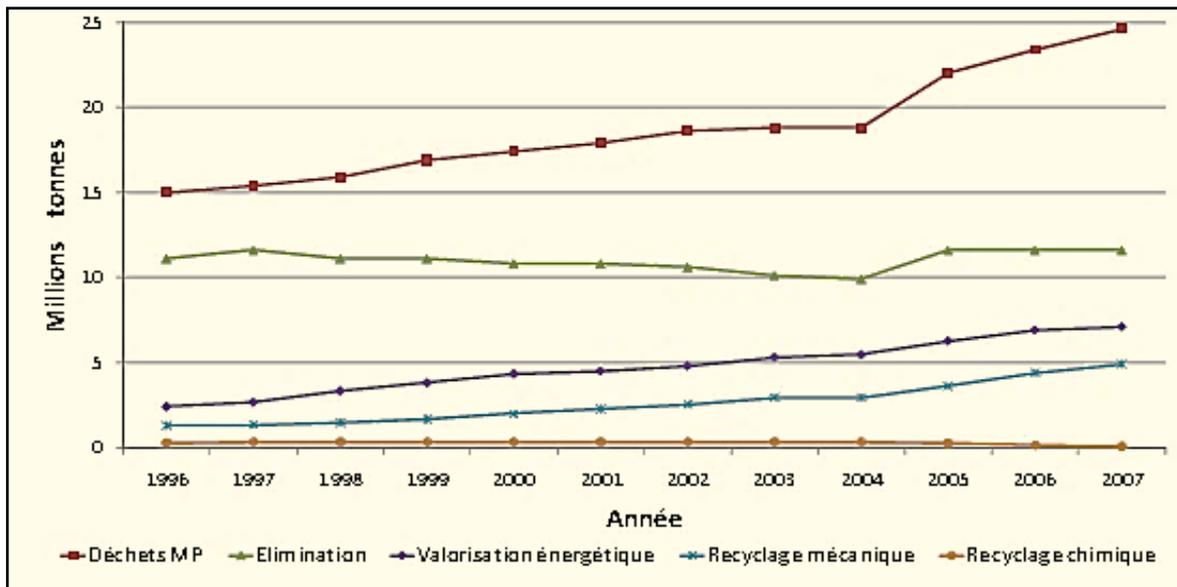
La croissance des déchets en matière plastique est le résultat de plusieurs paramètres : remplacement de certains matériaux par la matière plastique, consommation croissante, augmentation des emballages [46].

Le tonnage de matières éliminées reste stable depuis quelques années, aux alentours de 12 millions de tonnes. Le taux de matières plastiques valorisées par un recyclage chimique est très faible, voire quasiment nul [46] (figure I.18).

Depuis une dizaine d'années, le recyclage mécanique et la valorisation énergétique connaissent une croissance régulière. Entre 2006 et 2007, les quantités de déchets valorisés par le recyclage mécanique ou par la valorisation énergétique ont augmenté respectivement de 11% et 3%.

Le recyclage mécanique connaît une forte croissance pour plusieurs raisons:

- la montée des prix des matières vierges (pétrole) ;
- l'amélioration des technologies de collecte et de tri ;
- une demande en matières recyclées grandissante ;
- un retour sur expérience de produits en matière recyclée de bonne qualité.



**Figure I.18.** Evolution au cours de la dernière décennie du tonnage des déchets en matières plastiques et de leur valorisation en Europe. [46]

### ➤ Difficultés

Le recyclage des matières plastiques rencontre encore un certain nombre de difficultés car :

- la régénération des matières plastiques est plus récente que le recyclage des autres matériaux ;
- la durée de vie est différente d'un produit à l'autre ; - les matières plastiques de générations différentes peuvent être incompatibles ;
- dans les gisements, il existe une grande variété de matières plastiques différentes mais très semblables du point de vue de l'aspect, des propriétés et de la masse volumique ;
- le tri automatique des polymères est complexe ;
- les gisements peuvent contenir des retardateurs de flamme nocifs pour l'environnement et nécessitant un traitement particulier [49];
- souvent, on observe une perte de propriétés mécaniques après vieillissement et recyclage.

# CHAPITRE II

---

*Revue bibliographique*

## II.1 Les composites à base de polypropylène renforcé par des fibres naturelles

**Sanadi et al. (1994)** [45], ont évalué les propriétés des composites PP/fibre de papier journal recyclé. La contrainte à la rupture du composite à 40% de fibres de papier journal recyclées est de 34,1MPa. De petites quantités de PP-g-MA (anhydride maléique greffé au polypropylène) et d'AAPP (acide acrylique greffé au polypropylène) ont été utilisées pour améliorer l'interaction entre la matrice hydrophobe et la fibre polaire. L'amélioration des propriétés mécaniques des composites contenant le PP-g-MA dépend de la quantité d'anhydride maléique greffé dans le copolymère et de la masse moléculaire du copolymère.

La contrainte à la rupture a augmenté de 67% soit une valeur de 57MPa. Cependant une légère amélioration a été enregistrée lors de l'introduction de l'agent compatibilisant AAPP. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse microscopique à balayage ou une bonne adhérence fibre matrice est observée dans le cas de la présence du MAPP.

**Huda et al. (2006)** [61], ont fait une étude comparative sur les propriétés des composites PLA/ fibre de papier journal recyclé, PLA/ fibre de verre et PP/ fibre de papier journal recyclée, PP/ fibre de verre. Concernant les propriétés mécaniques, une amélioration de la contrainte à la rupture des composites à matrice PLA. La rigidité du PLA a augmenté de 3,3 à 5,4GPa pour les composites à fibre cellulosique. Cependant les fibres de verre ont permis une amélioration de 27% de cette propriété. Diminution de la contrainte à la rupture des composites PP/ fibre de papier journal due à la mauvaise adhésion fibre – matrice et une augmentation du module de Young des composites due à la grande rigidité des fibres cellulosiques utilisés.

**Shakeri et al. (2009)** [60], ont étudié l'absorption d'eau des composites PP/ mélange de fibres de verre et fibres de papier journal recyclées. Le taux d'absorption d'eau augmente avec l'augmentation de la fibre cellulosique et le même résultat est constaté lors de l'introduction des fibres de verre aux composites PP/ fibre cellulosique. Ce résultat suggère que l'absorption d'eau diminue avec l'augmentation du taux des fibres de verre. Le caractère hydrophile des fibres de papier journal est responsable de la forte absorption d'eau des composites. Quand la quantité de fibre augmente dans le composite, le nombre de groupements OH libre de la fibre cellulosique augmente et par conséquent l'absorption d'eau augmente.

## II.2 Recyclage de polypropylène vierge

Dans la littérature, on peut trouver plusieurs travaux traitant du retraitement des thermoplastiques. Certains d'entre eux concernent le recyclage du polypropylène seul.

Ils attribuent une amélioration des propriétés au taux de cristallisation, qui augmente également avec le recyclage. Mais les principaux résultats montrent que le retraitement du polypropylène conduit à une dégradation [38].

La caractérisation de la masse molaire ainsi que des propriétés rhéologiques et mécaniques des polymères recyclés a donné une bonne indication sur le nombre maximal de retraitement possible à réaliser tout en conservant un bon niveau de qualité, requis pour une application spécifique [37].

La bibliographie démontre néanmoins que la contrainte à rupture, et l'énergie de rupture ont été considérablement réduits par le processus de recyclage.

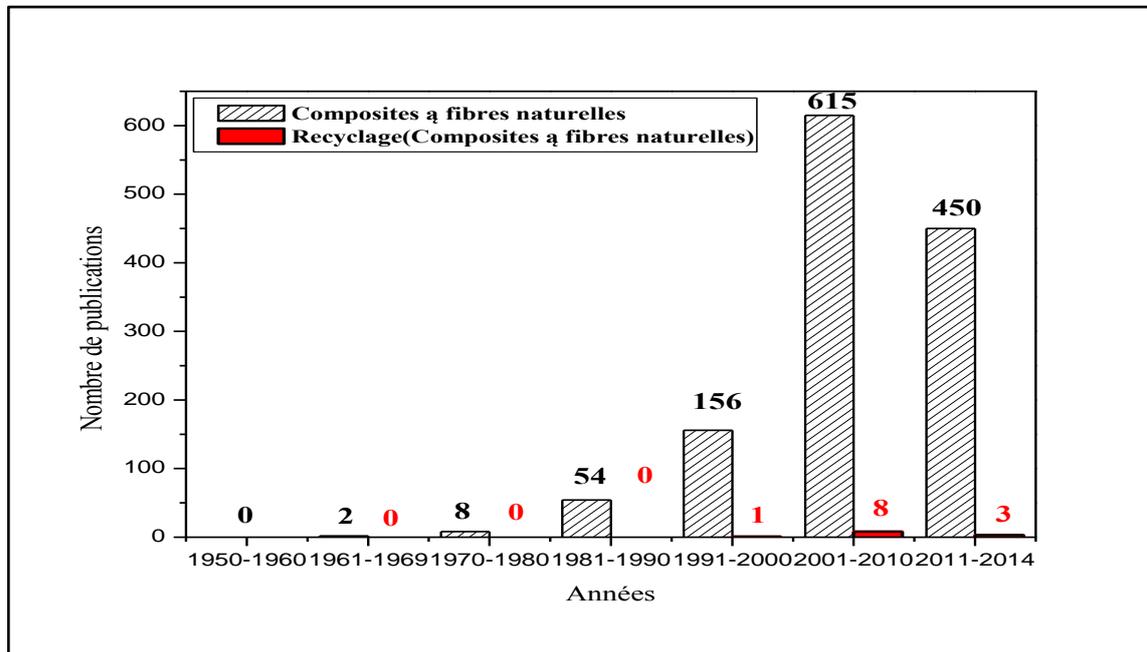
En accord avec **Guerrica et al** [36], et **Aurrekoetxea et al** [42], l'absence de changements dans la structure chimique et l'augmentation de l'indice de fluidité de la phase PP suggèrent que la scission de chaînes est le principal mécanisme de dégradation de ce type de recyclage. Comme il est classiquement observé, la rupture du PP a lieu dans la zone d'écoulement de la courbe de traction. Avec les coupures de chaînes occasionnées par des niveaux élevés de cisaillement lors du passage successif dans l'extrudeuse, la ductilité du PP est alors réduite.

**Aurrekoetxea et al** ont montré que le recyclage a modifié différents mécanismes intervenant au cours des essais de traction. Ainsi, le module d'Young, la contrainte seuil, la déformation et contrainte à rupture diminuent après recyclage.

Des explications sur ces diminutions sont à chercher au niveau du processus de recyclage. Ainsi il met en jeu plusieurs mécanismes de dégradation : des dégradations d'origine thermique, mécanique et chimique. Les différents cycles d'extrusion ont modifié la microstructure des polymères en coupant les chaînes lors des broyages successifs. Les chaînes coupées proviennent de la phase amorphe de la matrice polypropylène. [42]

### II.3 Effets du recyclage sur les composites à base du polypropylène

Dans la littérature beaucoup de travaux ont été consacrés aux propriétés des composites polymères/fibres naturelles, en revanche peu sont ceux, faits sur le vieillissement et le recyclage de cette classe de matériaux (figure II.1). Cependant le comportement du composite lors d'extrusion répétée n'est toujours pas maîtrisé.



**Figure II. 1.** Histogrammes du nombre de publications consacrées à l'étude des composites polymères/fibres naturelles et leur recyclage entre (1950-2014). [71]

Certaines dégradations induites par le vieillissement et le recyclage des composites à base de polypropylène ont été quantifiées sous chargement quasi statique par **Luda et al** [35-39]. De plus, les effets sur la dégradation des caractéristiques rhéologiques et les propriétés mécaniques des mélanges multi-extrudés de PP choc à base de poly (éthylène-co-acétate de vinyle) ont également été étudiés [37]. **Luda et al.** [35-39], **Da Costa et al.** [40], **Helson et al.** [41] ont montré que les caractéristiques rhéologiques et les propriétés physiques sont dégradées après le recyclage.

Ils ont observé une augmentation de l'indice de fluidité à chaud (MFI) et du degré de cristallinité ( $\chi_c$ ), avec une réduction continue de la masse molaire, et de la température de fusion ( $T_m$ ) lorsque le nombre d'extrusion augmente.

Au cours de multiples extrusion /procédés de broyage, la chaîne polymère subit de nombreuses scissions qui provoquent la dégradation des propriétés mécaniques [35-39].

Les différentes études sur la détermination des propriétés des composites de PP/Chanvre sont complétées par **Bourmaud et Baley** [43], qui s'intéressent à l'impact du recyclage sur les composites PP/fibres de chanvre et PP/Sisal. Les propriétés mécaniques et les paramètres microstructuraux (longueur et diamètre des fibres) sont examinés après plusieurs cycles successifs de mise en forme. L'évolution de ces paramètres est comparée à celle des composites à fibres de verre. Il en ressort que les cycles successifs engendrent une diminution plus importante du rapport d'aspect ( $R = L/\phi$ ) des fibres naturelles que des fibres de verre.

Cette différence provient de la structure en faisceau des fibres naturelles plus facile à briser que les fibres unitaires de verre. Néanmoins, les propriétés des composites à fibres de chanvre résistent mieux aux recyclages que les composites à fibres de verre. En effet, les mises en forme successives des composites à fibres synthétiques provoquent une diminution de la masse molaire du PP et fait apparaître une décohésion fibre/matrice responsable de la chute de leurs propriétés. Dans le cas des composites PP/chanvre, l'interface étant beaucoup plus faible, cette décohésion est présente dès le premier cycle et explique la faible influence du recyclage sur les propriétés mécaniques en traction. Cette étude est complétée par une étude du recyclage sur les propriétés en nano-indentation [44].

# CHAPITRE III

---

*Matériaux utilisés et  
techniques  
expérimentales*

### III.1 Matériaux utilisés

#### III.1.1 Polypropylène :

Depuis sa commercialisation au milieu du vingtième siècle, une grande variété d'homopolymères, de copolymères et de mélanges à base de polypropylène a été produite pour correspondre à différentes applications.

De nos jours l'utilisation du polypropylène devient de plus en plus large. On utilise souvent, peut-être sans le savoir, des produits de consommations courantes fabriqués en polypropylène : pièces automobiles, équipements ménagers, contenants et emballages alimentaires, jouets pour enfants, couches pour bébé.

Un petit logo en forme de triangle (ruban de Möbius) permet d'identifier les plastiques recyclables. Pour le polypropylène (abrégé PP), on trouve ce logo avec la chiffre 5 placé au centre du triangle.



Figure III. 1. Représentation du logo de recyclage du PP.

L'ampleur que prend l'utilisation de ce polymère et la place qu'il détient au marché mondial nous ont incités à nous intéresser à ce thermoplastique.

Le polypropylène utilisé est un homopolymère de structure isotactique fourni par la société **ALLPLAST** sise à la zone industrielle **Taharacht Akbou (Bejaïa)**, dont les propriétés sont résumées dans le tableau ci-joint.

**Tableau III. 1.** Principales propriétés du polypropylène utilisé

| Propriétés            | Caractéristiques                             | Valeur nominale       | Méthode de test |
|-----------------------|--|-----------------------|-----------------|
| Aspect                | Granulés blancs                              | -                     | -               |
| Propriétés physiques  | Indice de fluidité à chaud à (230°C/2.16 Kg) | 3.0 g/10 min          | ISO 1133        |
| Propriétés mécaniques | Résistance à la traction                     | 35.0 MPa              | ISO 527-1,-2    |
|                       | Module de flexion (23°C)                     | 1450 MPa              | ISO 178         |
|                       | Résistance aux chocs                         | 4.00KJ/m <sup>2</sup> | ISO 18/1A       |
| Propriétés thermiques | Température de Ramollissement                | 156°C                 | ISO 306         |
|                       | Température de fusion                        | 163°C                 | -               |

### III.1.2 Charge

La charge utilisée dans ce travail est une fibre issue d'un papier journal « Liberté » vieux d'un an. Cette charge est obtenue après désencrage, séchage et broyage du papier.

La composition chimique de la fibre de papier journal a été tirée des travaux d' **Cheng et al. (2002)** [62] et **Kuhad et al. (2010)** [63] les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III. 2.** Principales caractéristiques de la fibre papier journal.

| Constituant   | Composition (%) |
|---------------|-----------------|
| Cellulose     | 40-55           |
| Lignine       | 25-40           |
| Hémicellulose | 18-30           |

### III.1.3 Hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium utilisé a été produit par « **BIOCHEM Chemopharma Analytical Reagent** » dont les principales caractéristiques sont résumées dans le tableau qui suit:

**Tableau III. 3.** Principales caractéristiques de l'hydroxyde de sodium.

| Formule chimique | Masse moléculaire | Pureté |
|------------------|-------------------|--------|
| NaOH             | 40g/mole          | 98%    |

### III.1.4 Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène utilisé a été produit par « *BIOCHEM Chemopharma Laboratory Reagent* », ces caractéristiques sont mentionnées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III. 4.** Principales caractéristiques du peroxyde d'hydrogène.

| Formule chimique              | Masse moléculaire | Pureté |
|-------------------------------|-------------------|--------|
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 34,02g/mole       | 30%    |

## III.2 Techniques expérimentales

### III.2.1 Désencrage du papier journal

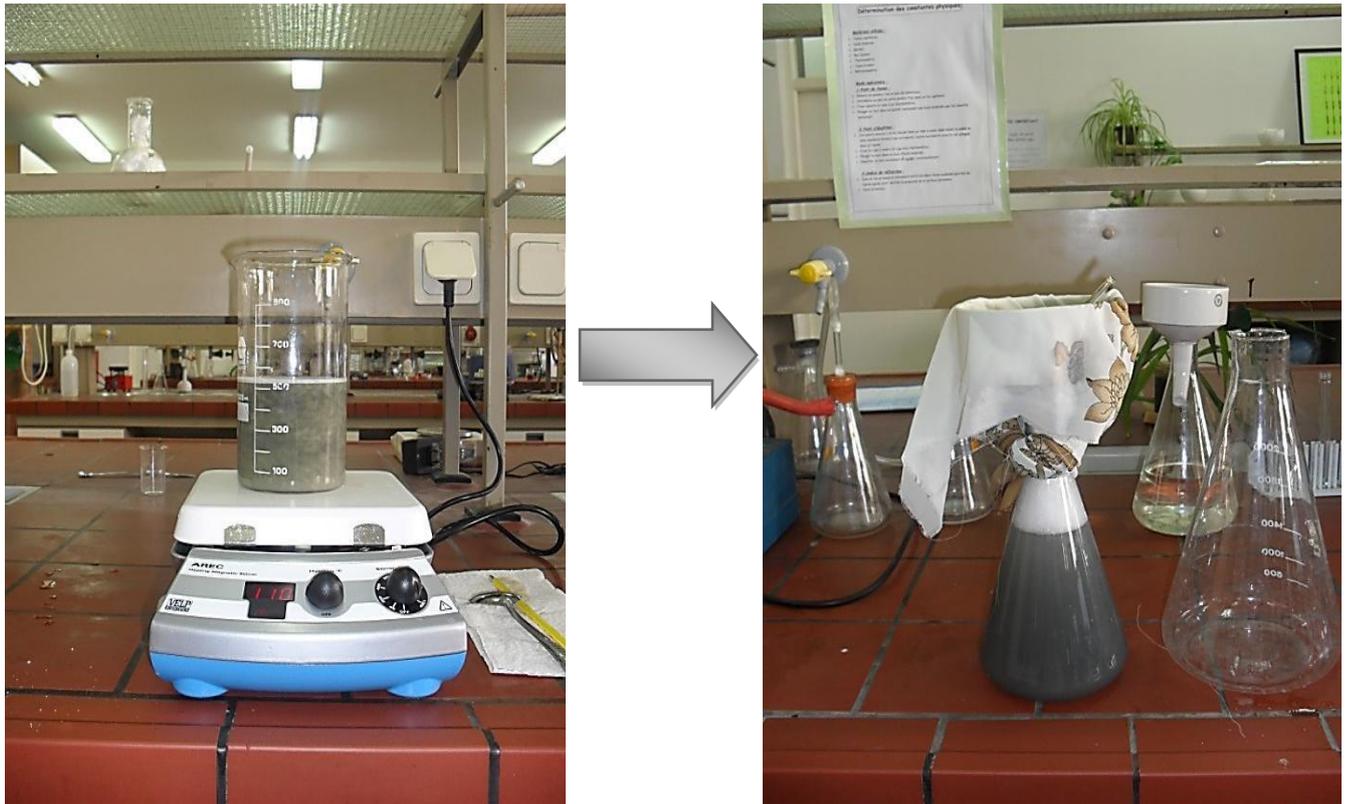
Le désencrage de la fibre de papier journal a été effectué selon le protocole expérimental suivant :

En premier lieu, le papier journal a été coupé en de petits carrés d'environ 5mm de côté puis des quantités de 10 g ont été pesées et immergées dans de l'eau distillée pendant 24h. Après la filtration le PJ a été imprégné dans une solution aqueuse de 500 ml à :

- 2 % massique en NaOH ;
- 1 % massique en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ;
- 0,6 % massique d'un détergent.

Cette solution a été introduite dans un bécher et mise sur une plaque chauffante à 45°C et sous agitation magnétique pendant 3h. Le mélange sera ensuite lavé avec de l'eau distillée, puis séché à l'air libre pour être enfin broyé.

Quelques étapes du désencrage du papier journal sont illustrées sur la figure III.2.



**Figure III. 2.** Photographies du protocole expérimental utilisé lors du procédé de désencrage.

### III.2.2 Matériel utilisé

La préparation des matériaux de notre travail est une étape très importante qui consiste à mettre en œuvre la matière première avec des procédés ajustés à des paramètres de mise en forme conditionnés selon la nature du matériau. Deux méthodes ont été utilisées dans ce travail, à savoir l'extrusion qui est un procédé classique de mise en forme des matériaux thermoplastiques et le moulage par injection.

#### ➤ Extrudeuse

Les échantillons sont préparés à l'aide d'une petite extrudeuse de laboratoire bi-vis co-rotative, «**DSM Micro 15 cc Twin Screw compounder** » (version 1.0 modèle 2005), illustrée sur la Figure III.3. Trois capteurs de températures sont inclus dans l'appareillage. La chambre du four a une contenance de  $15 \text{ cm}^3$  (sans prendre en compte le volume occupé par la bi-vis). Ces paramètres sont ajustés selon la nature du thermoplastique utilisé et dans notre cas comme suit :

Tableau III. 5. Paramètres et consignes du travail sur l'extrudeuse.

| Matière      | $T_f$ (°C) | Vitesse de rotation des vis (tour/min) | t(séjour) (min) | Force de maintien (N) |
|--------------|------------|--|-----------------|-----------------------|
| PP et PP/PJD | 180        | 100                                    | 8               | 400-2500              |

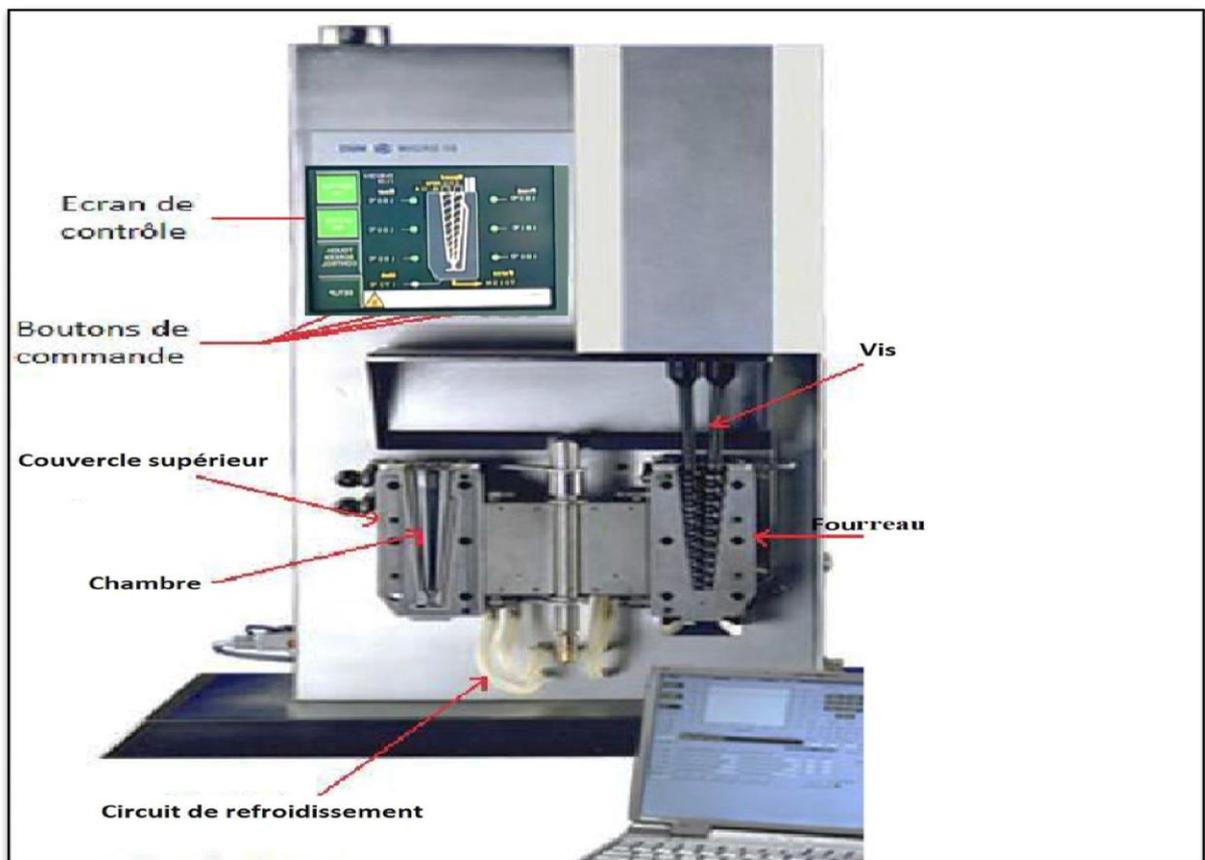


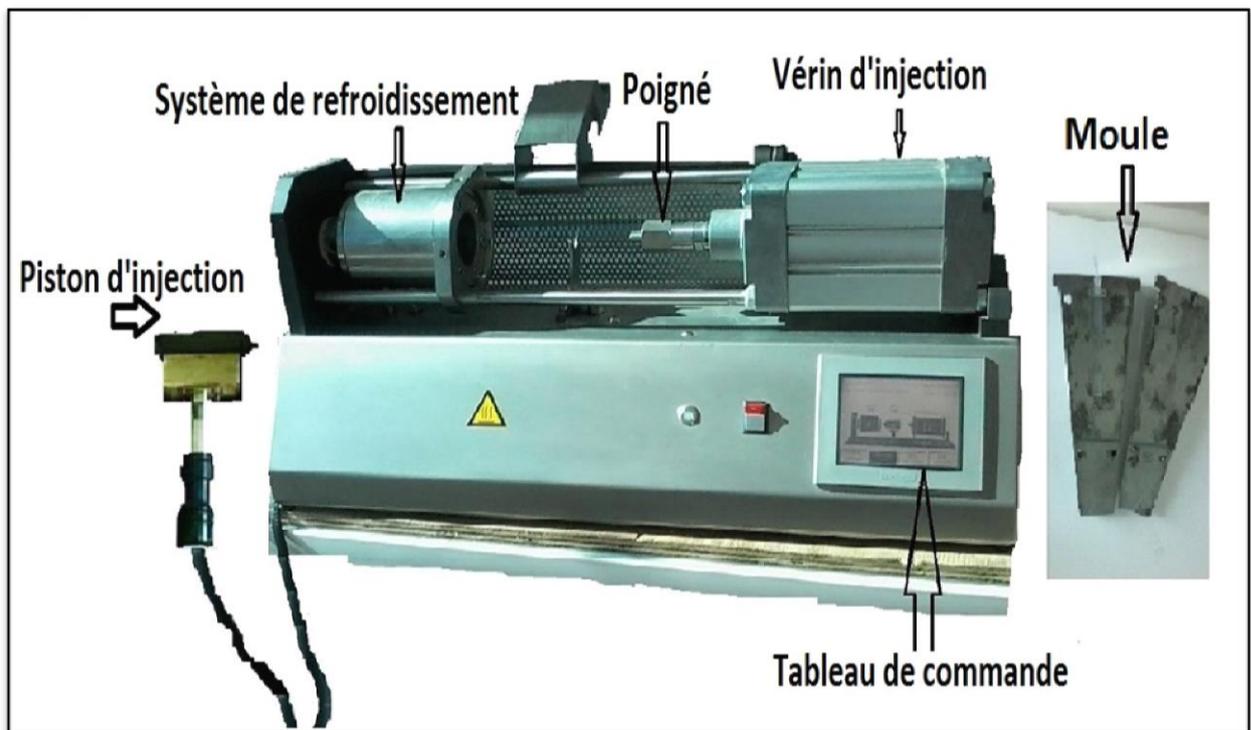
Figure III. 3. Photographie de l'extrudeuse

➤ **Presse à injection**

Après extrusion du matériau, on récupère le contenu du fourreau dans un piston d'injection ajusté à la température de fusion du matériau (180°C dans notre cas), vient ensuite le rôle de la mise en forme des éprouvettes par injection moulage à l'aide d'une presse à injection qui est un prototype de laboratoire, munie d'un moule réglé par des canaux de refroidissement et d'un système de mouvement translatoire guidé par un vérin alimenté hydrauliquement et l'ensemble de cet appareillage est ajusté à des paramètres de travail comme suit :

**Tableau III. 6.** Paramètres du travail sur la presse à injection.

| Matière      | $T_f$ (C°) | $T_{ref}$ (C°) | $t_{ref}$ (S) | Pression d'injection (bar) |
|--------------|------------|----------------|---------------|----------------------------|
| PP et PP/PJD | 180        | 30             | 3             | 5                          |



**Figure III. 4.** Photographie de la presse à injection.

### III.3 Formulation et élaboration des matériaux

#### III.3.1 Formulation

Comme première démarche pour la réalisation des matériaux de notre travail nous avons élaboré la matrice vierge (PP). Et pour une éventuelle étude des propriétés limites intrinsèques du matériau, un recyclage thermomécanique par extrusion est mis en œuvre à cet effet. La deuxième partie est consacrée pour l'élaboration d'un composite à base de PP renforcé par des fibres de PJD à 10% en masse, et ne faisant pas exception à la règle, ce composite sera également soumis à des recyclages successifs par extrusion pour enfin obtenir 5 formulations pour chaque cas. Ci-dessous les différentes formulations préparées :

**Tableau III. 7.** Composition des différentes formulations.

| Formulation<br>Matériau | F <sub>0</sub> (%) | F <sub>10</sub> (%) |
|-------------------------|--------------------|---------------------|
| PP                      | 100                | 90                  |
| PJD                     | 0                  | 10                  |

#### III.3.2 Elaboration des matériaux

##### ➤ La matrice polymère

##### a. Extrusion

L'extrusion initiale consiste à faire passer les 100 g de polypropylène dans l'extrudeuse ajustée aux paramètres cités précédemment avec des doses de 10 g à travers une trémie à piston pour pousser la matière à l'intérieur du fourreau réglé à la température de fusion du polymère. Après plastification et homogénéisation d'environ 8 minutes :

- ✚ Une partie de la matière est vidée à la sortie de la filière dans un piston cylindrique ajusté à la température du fourreau, puis injectée par la suite sous forme d'haltères dans une presse à injection ;
- ✚ Le reste de la matière sera récupéré en sortie de filière sous forme de joncs refroidis à l'air ambiant et tronçonnés en granulés à l'aide d'une pince coupante puis remis dans l'extrudeuse pour réaliser un nouveau cycle de vie. Cette étape sera répétée jusqu'à obtention d'un matériau ayant été recyclé 4 fois.

### b. Préparation des éprouvettes moulées par injection

Dans la bande des paramètres d'injection préalablement fixés pour la mise en forme des éprouvettes, le piston, qui fait partie des composants de la presse à injection, joue un rôle intermédiaire avec l'extrudeuse, après avoir été rempli de matière jusqu'au trait de jauge il sera placé dans son support à la presse pour qu'elle puisse injecter son contenu à une pression de 5 bars dans un moule fermé, et après un refroidissement de 3s à une température de 30°C, 10 éprouvettes sont récupérées du moule à chaque cycle de vie.

#### ➤ Le composite

La matière lignocellulosique étant hygroscopique, il a été nécessaire de la sécher avant extrusion dans une étuve ventilée pendant 4 heures à 80°C. La matrice thermoplastique a également été étuvée à 80°C pendant une heure. Des formulations matrice vierge et (charge/matrice) ont été réalisées par un simple mélange. Le taux de charge est de 10 % pour la réalisation du composite. Les étapes d'élaboration sont identiques à celles de la matrice vierge ainsi on récupérera aussi 5 formulations de 10 éprouvettes chacune.

L'ensemble des étapes est illustré sur le schéma suivant :

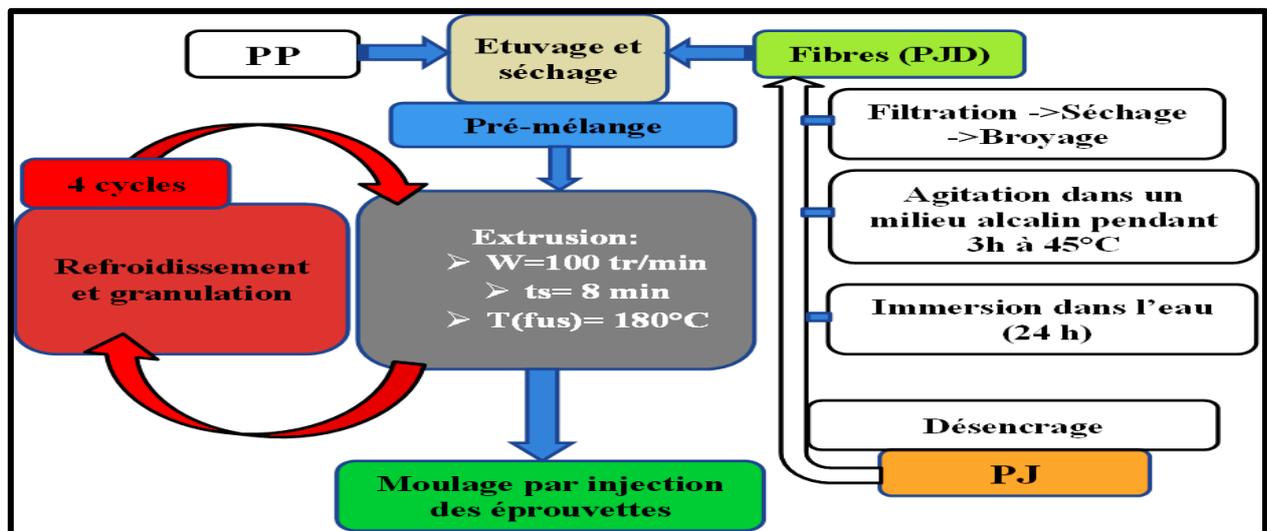


Figure III. 5. Schéma des différentes étapes pour l'élaboration des matériaux.

### III.4 Techniques de caractérisation

Nous consacrerons cette partie pour décrire les différentes méthodes d'analyse et de caractérisation des échantillons à savoir la matrice vierge et le composite. Ces techniques sont les suivantes :

- Analyse spectroscopique par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ;
- Analyse par diffraction de rayons X (DRX) ;
- Propriétés physiques : densité, absorption d'eau ;
- Propriété rhéologique : indice de fluidité ;
- Propriétés mécaniques : Test de traction ;
- Caractérisation morphologique (MEB).

#### III.4.1 Analyse spectroscopique par IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR, Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. L'interprétation des fonctions chimiques présentes dans le matériau s'effectue via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Le domaine infrarouge, entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ , correspond au domaine de l'énergie de vibration des molécules.

Lorsque l'énergie apportée par le faisceau infrarouge est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et la diminution de l'intensité réfléchié ou transmise sera alors enregistrée. Toutefois l'absorption du rayonnement IR dépend aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Par conséquent, à une molécule de composition chimique donnée correspond une bande d'absorption caractéristique permettant de l'identifier. L'ensemble des bandes d'absorption forme le spectre d'absorption d'un matériau donné. Les informations tirées des spectres sont généralement qualitatives. En effet, elles permettent l'identification des longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe qui sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé **Bouafif (2009)** [64].

Les différents spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infra rouge à transformée de Fourier de modèle Perkin-Elmer piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### III.4.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de choix pour élucider la structure cristalline de composés organiques. Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffractée selon des angles  $\theta$  bien définis, dont les valeurs sont directement reliées aux distances  $d$  entre plans atomiques par la formule de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \dots \dots \dots (III. 1)$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident et  $n$  un nombre entier.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de type X Pert Pro Panalytical en utilisant la raie  $K\alpha_1$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ . Les diffractogrammes ont été enregistrés de  $0^\circ$  à  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $0,01^\circ$ . Cette technique permet de tirer le taux de cristallinité de notre échantillon.

#### ➤ Méthode de Segal

De nombreuses études citent la méthode de Segal afin d'estimer le taux de cristallinité des fibres naturelles **Tserki et al. (2005)** [65]; **Mulinari et al. (2009)** [66]. Ce taux  $T_c$ , est déterminé d'après l'équation (III.2), en utilisant les intensités des raies 002 ( $I_{002}$ ,  $2\theta = 22,4^\circ$ ), et 110 ( $I_{AM}$ ,  $2\theta = 18^\circ$ ).  $I_{002}$  représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors qu' $I_{AM}$  représente seulement la partie amorphe.

$$X_c = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \times 100 \dots \dots (III. 2)$$

### III.4.3 Absorption d'eau

Les polymères, en fonction de leur nature, peuvent plus ou moins absorber l'eau de leur environnement. Cette eau peut diffuser dans un polymère et y provoquer un gonflement qui interagit avec les contraintes appliquées à celui-ci **Durier et al. (2007)** [67]. Ce test consiste à évaluer la quantité d'eau que peut absorber l'échantillon pendant environ 1000 heures.



**Figure III. 6.** Photographie d'échantillons soumis au test d'absorption d'eau.

### III.4.4 Densité

Le test de densité a été effectué à l'aide d'un appareil de mesure de la masse volumique des matériaux. Il a été réalisé au sein de l'entreprise All-Plast (zone industrielle TAHARACHT-Akbou- Béjaïa) selon la norme ISO 1183. Le principe de ce test consiste à peser la masse de l'échantillon dans l'air notée (A), suivi d'une tare de la balance, puis on prend le même échantillon et on le pèse sous l'eau distillée. La valeur affichée sur la balance désigne la poussée d'Archimède de l'échantillon notée (P). La masse volumique de l'eau distillée est tirée dans des tables tout en connaissant sa température.

La masse volumique de l'échantillon est calculée de la manière suivante :

$$\rho_{\text{échantillon}} = \frac{A}{P} \times \rho_{\text{eau distillée}} \dots \dots (III.3)$$

Avec :

**$\rho_{\text{échantillon}}$**  : La masse volumique de l'échantillon n échantillon

**$\rho_{\text{eau distillée}}$**  : La masse volumique de l'eau distillée

**P** : La masse de l'échantillon dans l'air A

**A** : Poussée d'Archimède.



Figure III. 7. Photographie de l'appareillage du test de densité.

### III.4.5 Indice de fluidité

Le test d'indice de fluidité a été réalisé à la SARL BATELEC, l'appareil utilisé est un plastomère code 10002013 et la norme est : ISO 1133.

La norme ISO 1133 spécifie un mode opératoire pour la détermination de l'indice de fluidité à chaud en volume (MVR) et l'indice de fluidité à chaud en masse (MFR) de matériaux thermoplastiques qui présentent une sensibilité rhéologique élevée temps-température subi par l'échantillon au cours de l'essai et/ou à l'humidité.



**Figure III. 8.** Photographie d'un fluidimètre

### **Mode opératoire**

On commence par ajuster les conditions de température et poids qui dépendent de la nature de la matière à laquelle on veut mesurer l'indice de fluidité.

Une fois la température conditionnée et stabilisée, on introduit la matière dans le cylindre (3 à 8g selon la norme) et on la comprime afin d'éliminer l'air en suspension. Ensuite on place le piston dans la chambre d'essai, des extrudats se formeront et on effectue des découpes à des intervalles de temps qui seront par la suite pesées.

L'indice de fluidité est calculé selon la formule :

$$MFI = 600 \times \frac{m}{t} \dots \dots \dots (III.4)$$

Avec :

**m** : Masse de l'extrudat.

**t** : Temps de coupe.

### **III.4.6 Caractérisation des propriétés mécaniques par traction**

La caractérisation des matériaux passe par la détermination de leurs propriétés d'usages, l'introduction d'une charge au sein d'une matrice polymère permet, suivant la nature de la charge introduite, d'améliorer ou de réduire leurs propriétés mécaniques. Différents paramètres peuvent décrire le comportement d'un matériau soumis à une contrainte. Ainsi, le module de Young, autrement appelé module d'élasticité, représente l'énergie élastique stockée et restituée lorsque le matériau est soumis à une sollicitation dynamique. D'autres paramètres sont à évoluer comme la contrainte ou l'allongement à la rupture.

### ➤ Test de traction

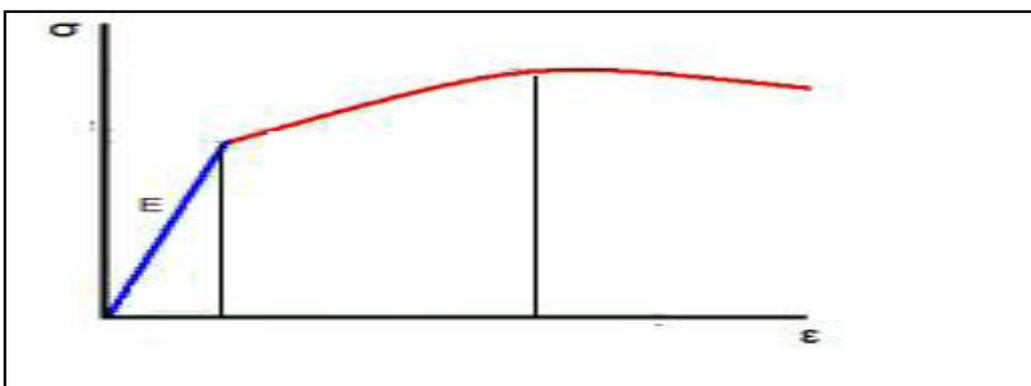
C'est l'essai mécanique le mieux connu et le plus pratiqué pour déterminer le comportement plastique d'un matériau, qui consiste à soumettre une éprouvette en forme d'altère de type « H2 », dans les deux mores d'un dynamomètre. La mesure des propriétés mécaniques à la rupture des éprouvettes est effectuée au niveau de laboratoire de l'entreprise privée des câbles téléphoniques « CATEL » à Alger, à l'aide d'une machine de traction de marque ZWICK/Roell de type BTC-FR 2,5 TN.D09, selon la norme NFC 32-200. La vitesse de déformation est maintenue constante à 50 mm/min.

La machine est reliée à un ordinateur qui effectue tous les calculs nécessaires et trace les courbes contrainte/déformation à l'aide d'un logiciel de type TestXpertV10.11. La figure III.9. présente un exemple de comportement d'un matériau polymère soumis à une contrainte de traction. On y distingue trois zones :

La zone 1 de la courbe contrainte – élongation est linéaire et correspond à une déformation élastique. Le matériau s'allonge sous l'action de la traction et reprend sa forme et ses dimensions initiales lorsque la contrainte est interrompue. Le coefficient de proportionnalité est appelé module de Young ou module d'élasticité (**E**).

La zone 2 est appelée zone de déformation plastique. La déformation est toujours élastique, mais la variation contrainte-déformation n'est plus linéaire. Cette zone présente un maximum au-delà duquel le matériau subit une déformation irréversible. A l'arrêt de la contrainte, le matériau ne retrouve pas sa forme initiale : il existe une déformation résiduelle permanente.

Au-delà d'une déformation critique, une contraction du matériau s'opère en un point donné jusqu'à la rupture. On aborde alors la zone 3 de la courbe, dite zone de rupture.



**Figure III. 9.** Représentation schématique d'une courbe contrainte/déformation d'un essai uniaxial.

On appelle **loi de Hooke** la relation :

$$\sigma_{\text{élastique}} = E \times \varepsilon_{\text{élastique}} \dots \dots (III. 5)$$

La contrainte à laquelle la rupture a eu lieu, exprimé en Pascal est donnée par la formule suivante :

$$\sigma = E \times \frac{F}{S} \dots \dots (III. 6)$$

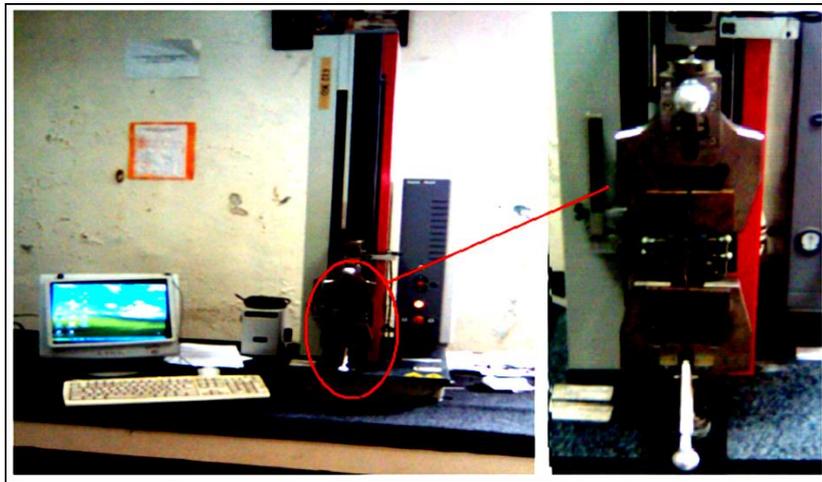
Avec :

$\sigma$  : Contrainte à la rupture ;

$S$  : Section de l'éprouvette ;

$F$  : La force d'étirement.

La photographie de la machine de traction utilisée est illustrée sur la figure III.10.



**Figure III. 10.** Photographie de la machine de traction.

### III.4.7 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour observer essentiellement la présence ou l'absence des agglomérats. Cette technique permet d'observer les faciès de rupture des échantillons (rupture réalisée sous les tests de traction), afin de connaître l'évolution des matériaux polymères en fonction des conditions de vieillissement. Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées à l'aide d'un microscope de type JEOL JSM-6031. Les échantillons sont revêtus d'un dépôt or-palladium afin d'éviter les effets de charge en surface. Cette technique est également utilisée pour évaluer les changements de l'état de surface induits par la dégradation en milieu oxygéné.

# CHAPITRE IV

---

## *Résultats et Discussions*

## IV.1 Analyse spectrale

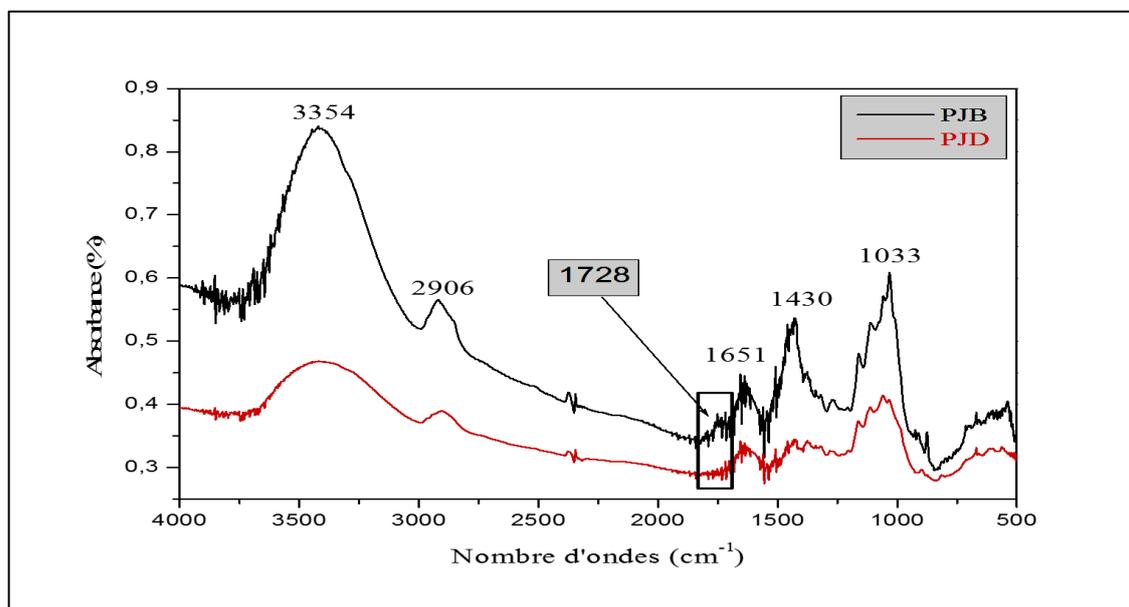
### IV.1.1 Caractérisation de la fibre

#### IV.1.1.1 Analyse spectroscopique (IRTF)

##### ➤ L'effet du procédé de désencrage sur la structure chimique de la fibre papier journal

La figure IV.1 montre les spectres IRTF de la fibre de papier journal brut (PJB) et désencré (PJD) enregistrés pour suivre l'évolution de leur structure chimique au cours du procédé de désencrage. D'après cette figure on constate une diminution de l'intensité des pics du spectre PJD par rapport à celui du PJB, dans les régions spectrales suivantes :

- La bande  $3354\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des fonctions hydroxyles ;
- La zone  $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  des groupements alcools :
  - A  $1430\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des déformations dans le plan des liaisons C-O-H,
  - A  $1110, 1059\text{ et }1033\text{ cm}^{-1}$  représentant respectivement les vibrations de la liaison C-O des alcools liés aux carbones 2,3 et 6.



**Figure IV. 1.** Spectres IRTF de la fibre de papier journal brut (PJB) et désencré (PJD).

Ces diminutions sont peut-être liées aux effets du procédé de désencrage, et l'influence du traitement alcalin sur la structure cellulosique de la fibre.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par :

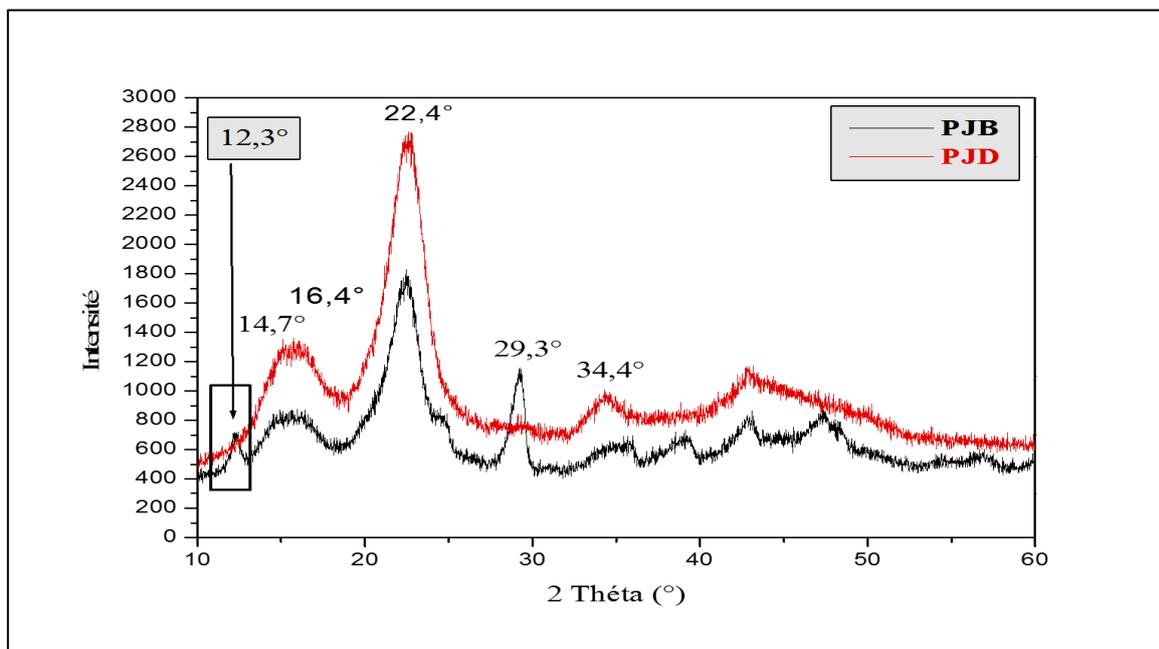
CHIBANI et al [50], qui ont fait une étude sur le désencrage du papier journal par traitement alcalin, et leurs spectres IRTF du PJD et du PJB ont révélé que la réaction de désencrage se caractérise par une diminution de la bande d'absorbance à  $3354\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des groupements hydroxyles (-OH) et aussi celle de la lignine qui apparaît à  $1728\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la liaison non conjuguée (C=O).

Ils ont aussi suggéré que la baisse d'intensité des bandes citées, peut-être liée au fait qu'elles sont attribuées à l'encre contenu dans le papier journal, ce qui permet d'émettre l'hypothèse que le procédé de désencrage utilisé est efficace et a permis d'éliminer une certaine quantité d'encre.

#### IV.1.1.2 Diffraction de rayons X (DRX)

➤ **L'effet du procédé de désencrage sur la structure cristalline des fibres de papier journal**

Les diffractogrammes présentés sur la figure IV.2 ont été réalisés pour le PJB et PJD afin de suivre l'évolution de la structure cristallographique des deux fibres au cours du procédé de désencrage par traitement alcalin.



**Figure IV. 2.** Diffractogrammes de la fibre de papier journal brut et désencré.

On constate un pic très intense situé à un angle de  $2\theta = 22,4^\circ$  dans les diffractogrammes, et l'augmentation de son intensité après désencrage, et de même aux pics localisés à  $2\theta = 14,7^\circ$

et  $16,4^\circ$ . Nous pouvons aussi observer une présence de deux pics aux environs de  $2\theta = 12,3^\circ$  et  $29,3^\circ$  dans la fibre PJB et leurs disparitions après désencrage, ce qui peut être expliqué par une diminution de la partie amorphe dans la structure de la fibre après le procédé de désencrage, cette explication est soutenue par l'augmentation du taux de cristallinité de la fibre. Le tableau IV.1 montre les résultats enregistrés après traitement des diffractogrammes en utilisant la méthode de Segal :

**Tableau IV.1.** Evolution du taux de cristallinité de la fibre de papier journal au cours du désencrage.

| Paramètre / Fibre | Xc(%) | I <sub>002</sub> ( $2\theta = 22,4^\circ$ ) | I <sub>AM</sub> ( $2\theta = 18^\circ$ ) |
|-------------------|-------|---|--|
| <b>PJB</b>        | 65,34 | 1702  | 590                                      |
| <b>PJD</b>        | 70,47 | 2784  | 822                                      |

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par :

CHIBANI et al [50], qui ont étudié le désencrage du papier journal par un traitement alcalin. Ils ont constaté que les diffractogrammes des fibres de papier journal brut et désencré présentent tous les deux un pic cristallin majeur pour un angle  $2\theta$  compris entre  $22$  et  $23^\circ$ , qui correspond au plan cristallographique (002) de la cellulose I. Les deux autres pics présents à  $2\theta = 14,7^\circ$  et  $2\theta = 16,4^\circ$  correspondent respectivement aux plans cristallographiques (110-) et (110). Pour un pourcentage élevé en cellulose I (forte cristallinité), ces deux pics sont assez marqués et distincts l'un de l'autre. A l'inverse, lorsque les fibres contiennent un pourcentage élevé de matériaux amorphes (lignines, pectines, hémicelluloses et cellulose amorphe), ils n'en forment plus qu'un seul.

Ils ont suggéré que le désencrage par la soude (NaOH), par son pH élevé, va permettre de réduire la quantité de matériaux amorphes présents dans les fibres, ce qui va également augmenter le taux de cristallinité qui passe de 65% à 73% pour les fibres de papier journal brut et désencré respectivement calculés en utilisant la méthode de Segal.

## IV.1.2 Caractérisation du composite

### IV.1.2.1 Analyse spectroscopique (IRTF)

#### ➤ Effet du recyclage thermomécanique sur la structure chimique du PP vierge et PP/PJD

L'évolution de la structure moléculaire au cours du recyclage thermomécanique a été suivie par spectroscopie IRTF. En effet, La figure IV.3 montre les spectres IRTF du PP vierge avant et après plusieurs cycles d'extrusion, et la seule différence observée entre ces spectres est localisée dans la région spectrale de 1800 à 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

On constate une bande centrée aux environs de 1740  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de groupements carbonyles (C=O). Aussi, on observe des bandes d'absorptions de faibles intensités à savoir :

- Aldéhydes à 1725  $\text{cm}^{-1}$  ;
- Cétones à 1715  $\text{cm}^{-1}$  ;
- Acides carboxyliques à 1710  $\text{cm}^{-1}$  ;
- Les esters à 1736  $\text{cm}^{-1}$ .

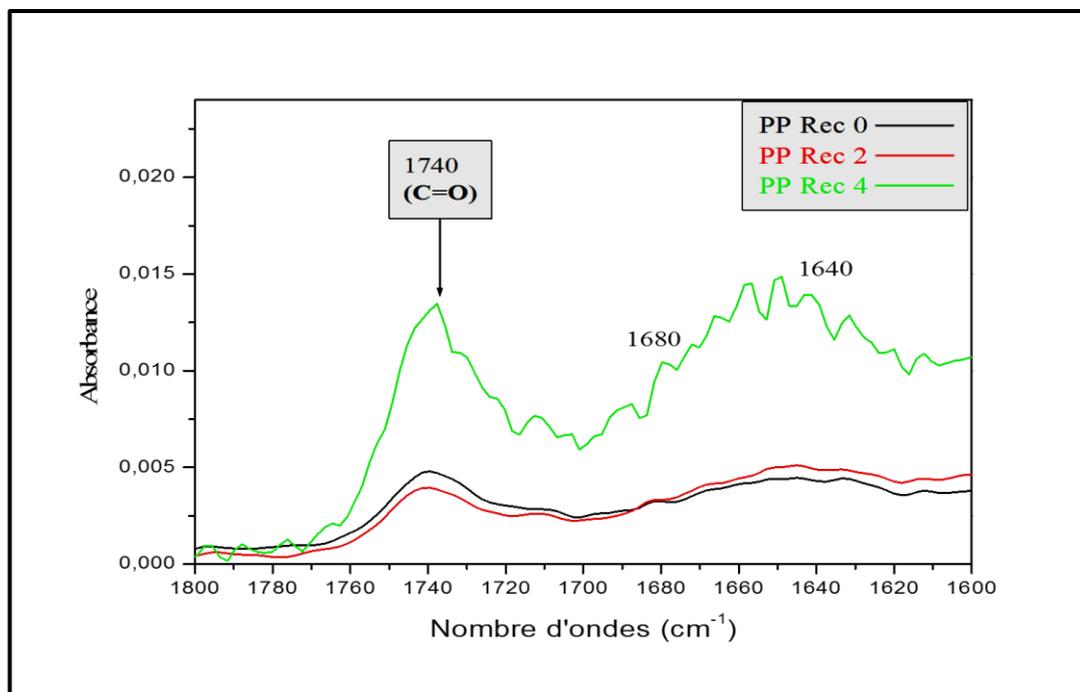
Ce qui suggère que ces groupements sont probablement issus de la dégradation du polypropylène lors de sa mise en œuvre.

Avec l'augmentation du nombre de cycles d'extrusion, la bande centrée à 1740  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de groupements carbonyles augmente en intensité d'une manière significative. On observe également des pics qui apparaissent exceptionnellement au 4<sup>ème</sup> cycle dans la bande de 1640-1680  $\text{cm}^{-1}$  et qui indique peut être, la formation d'avantage de groupements insaturés  $\alpha$ ,  $\beta$ -cétoniques et les instauration vinyliques.

H. Hinsken et al [51] ont fait un état sur les mécanismes de dégradation du PP lors de sa transformation à l'état fluide. D'après ces auteurs, la dégradation du PP donne lieu à une diminution de la masse moléculaire du polymère et une réduction simultanée de sa distribution. A l'égard de la structure moléculaire, ils ont montré que les réactions de dégradation conduisent à des produits contenant des instauration des groupements carbonyles.

Q. Xiang et al [55] de leur côté ont enregistré une augmentation de l'absorbance de 1800 à 1675  $\text{cm}^{-1}$  au cours de plusieurs cycles d'injection, ce qui est un indicateur d'une dégradation thermique. Cependant, le processus d'oxydation devient de plus en plus prononcé après le 7<sup>ème</sup> et 8<sup>ème</sup> cycle. Jusqu'au 8<sup>ème</sup> cycle, les carbonyles ont montré une absorbance relativement forte à 1722  $\text{cm}^{-1}$ , après quoi elle augmente rapidement à 1736  $\text{cm}^{-1}$ . L'absorbance à 1725-1715 ( $\text{cm}^{-1}$ )

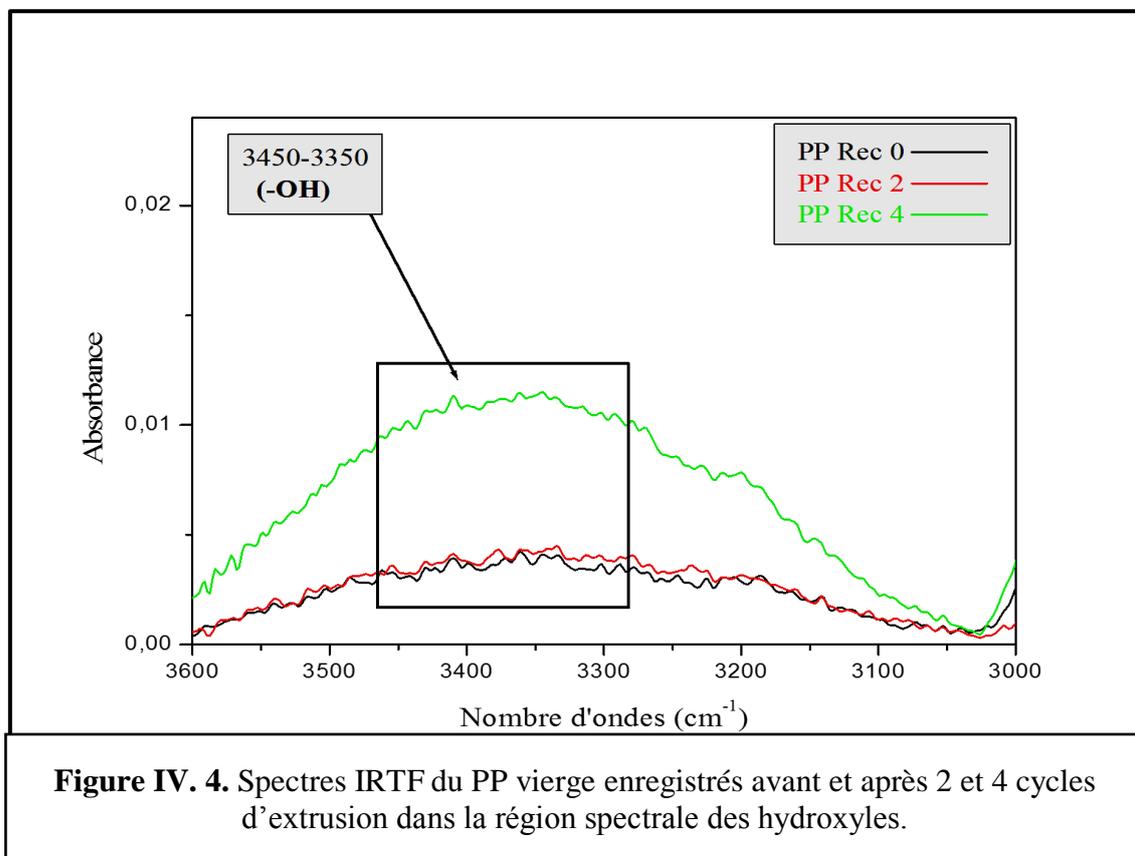
est assignée aux aldéhydes et cétones, et celle de 1745-1735  $\text{cm}^{-1}$  aux groupements esters. Ils ont constaté aussi, l'apparition d'un nouveau pic à 1640  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de l'absorption des groupements insaturés vinyliques. Ces résultats confirment ceux de H. Hinsken et al [51], et sont en accord avec les résultats trouvés dans notre étude.



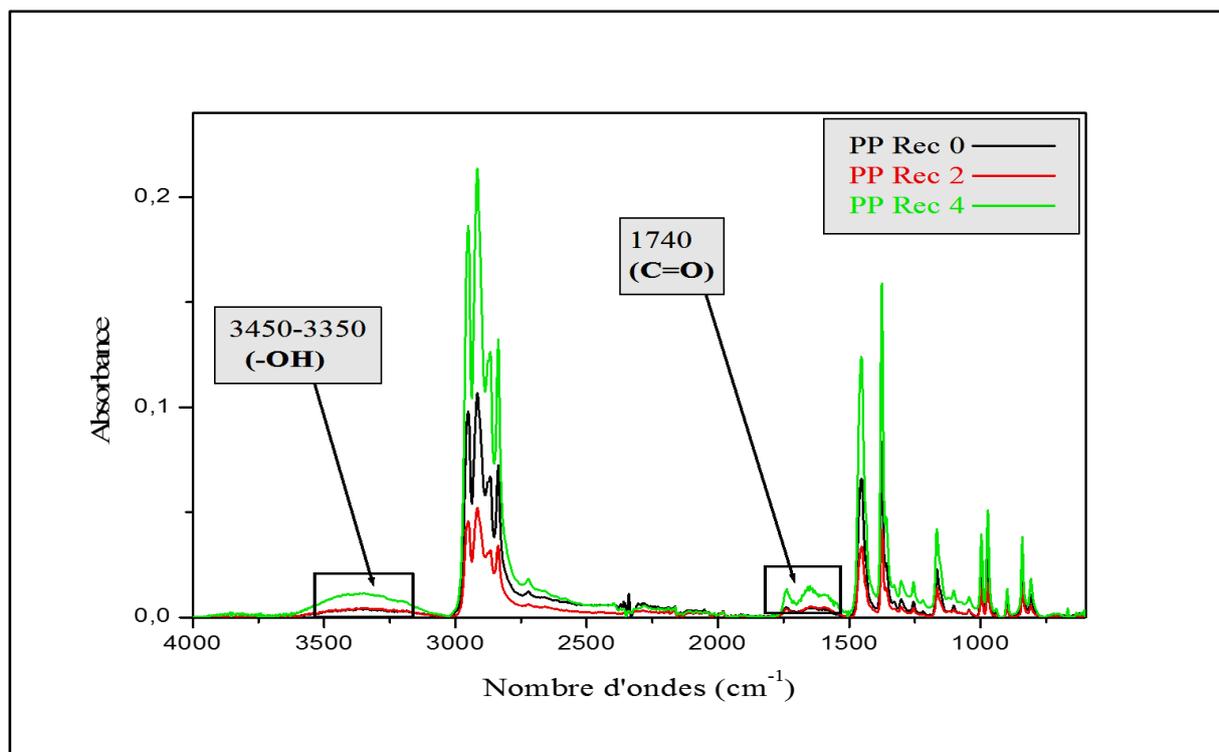
**Figure IV. 3.** Spectres IRTF du PP vierge enregistrés avant et après 2 et 4 cycles d'extrusion dans la région spectrale des carbonyles.

A partir de la figure IV.4, qui montre les spectres IRTF du PP vierge enregistrés dans la zone des hydroxyles, on observe une évolution des absorbance à 3450-3350  $\text{cm}^{-1}$  et l'apparition d'un épaulement à 3550  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont caractéristiques des vibrations d'élongation des groupements -OH dans les alcools, les hydroperoxydes et les acides carboxyliques. L'intensité de ces bandes est moins importante que celle des carbonyles, ceci peut être dû à la vitesse de décomposition des composés intermédiaires qui se forment d'un processus d'oxydation.

L'augmentation de l'absorbance des carbonyles montre clairement la propagation de mécanisme d'oxydation par scission des chaînes macro radicaux alkoxyles formé après décomposition des hydroperoxydes, ce qui conduit à la formation des produits contenant des instauration des groupements carbonyles.

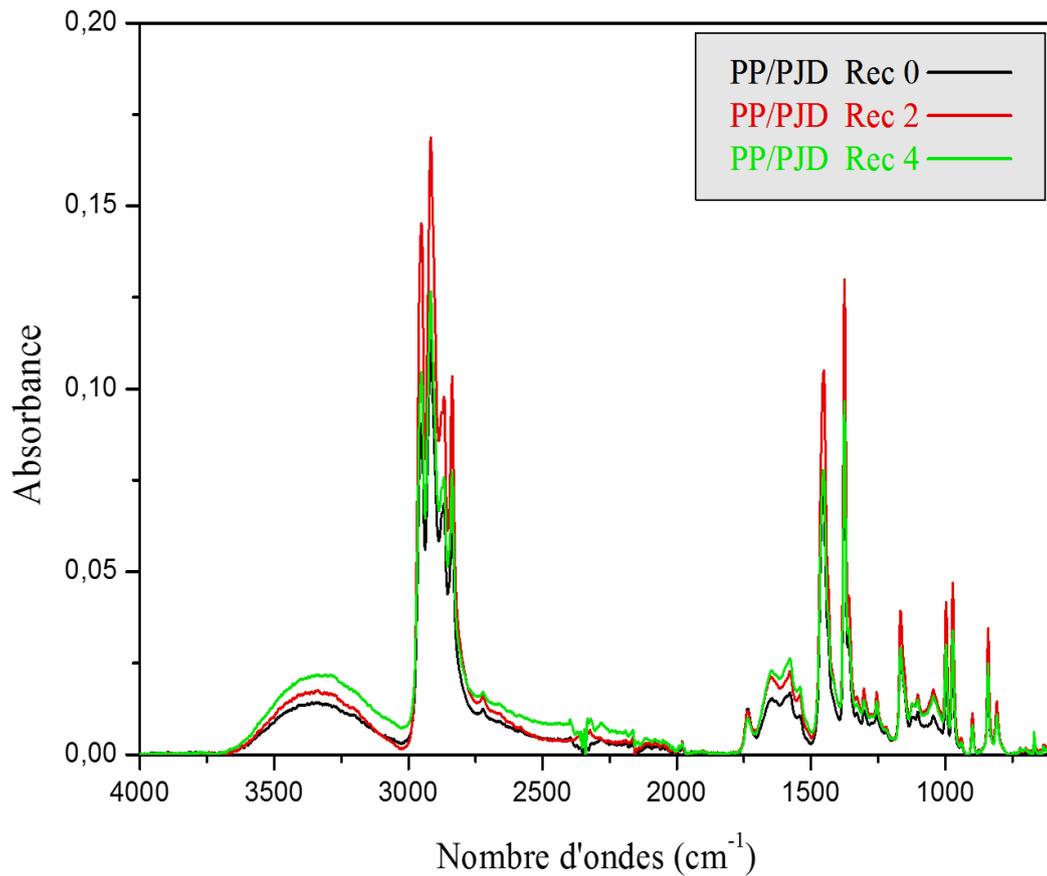


L'ensemble des spectres IRTF du PP vierge, et les deux régions spectrales des groupements carbonyles et hydroxyles sont illustrés sur la figure IV.5 :



**Figure IV. 5.** Spectres IRTF du PP vierge enregistrés avant et après 2 et 4 cycles d'extrusion dans les deux régions spectrale des carbonyles et hydroxyles.

Concernant le composite la figure IV.6 montre les spectres IRTF des composites PP/PJD avant et après 2 et 4 cycles d'extrusion. D'après ces résultats, aucun changement notable n'a été observé dans la structure moléculaire du composite même après 4 Cycles d'extrusion.



**Figure IV. 6.** Spectres IRTF des composites PP/PJD avant et après 2 et 4 cycles d'extrusion.

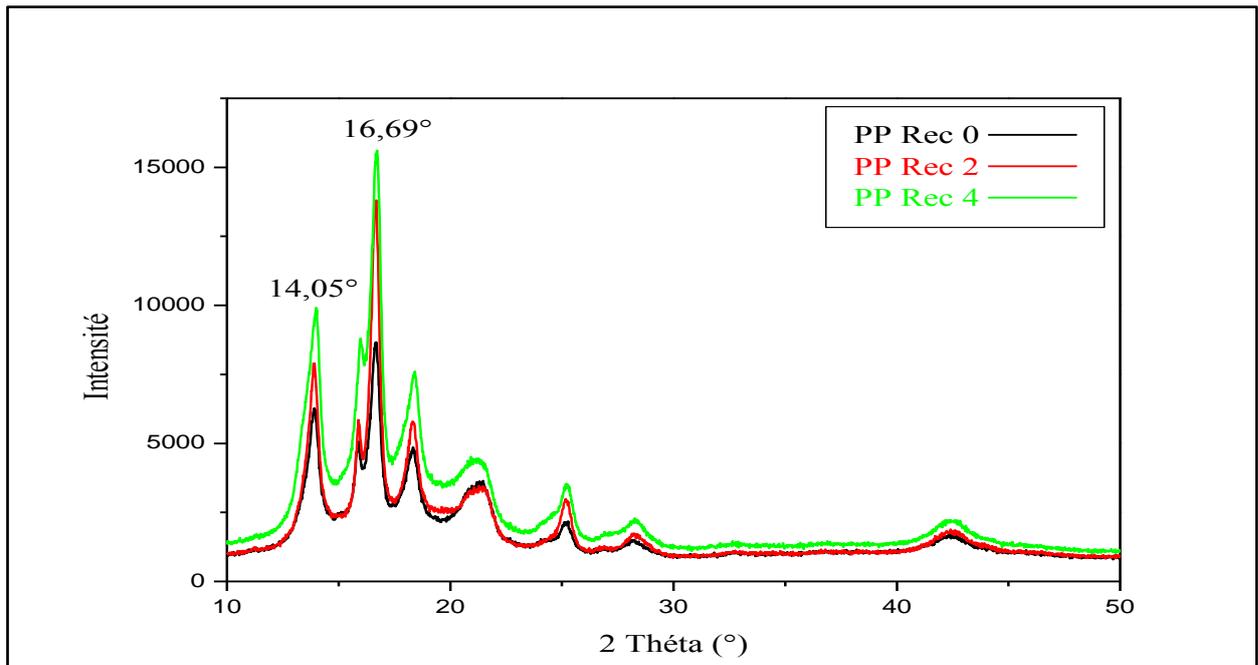
#### IV.1.2.2 Diffraction de rayons X (DRX)

##### ➤ Effet du recyclage thermomécanique et l'ajout du PJD sur la cristallinité du composite PP/PJD

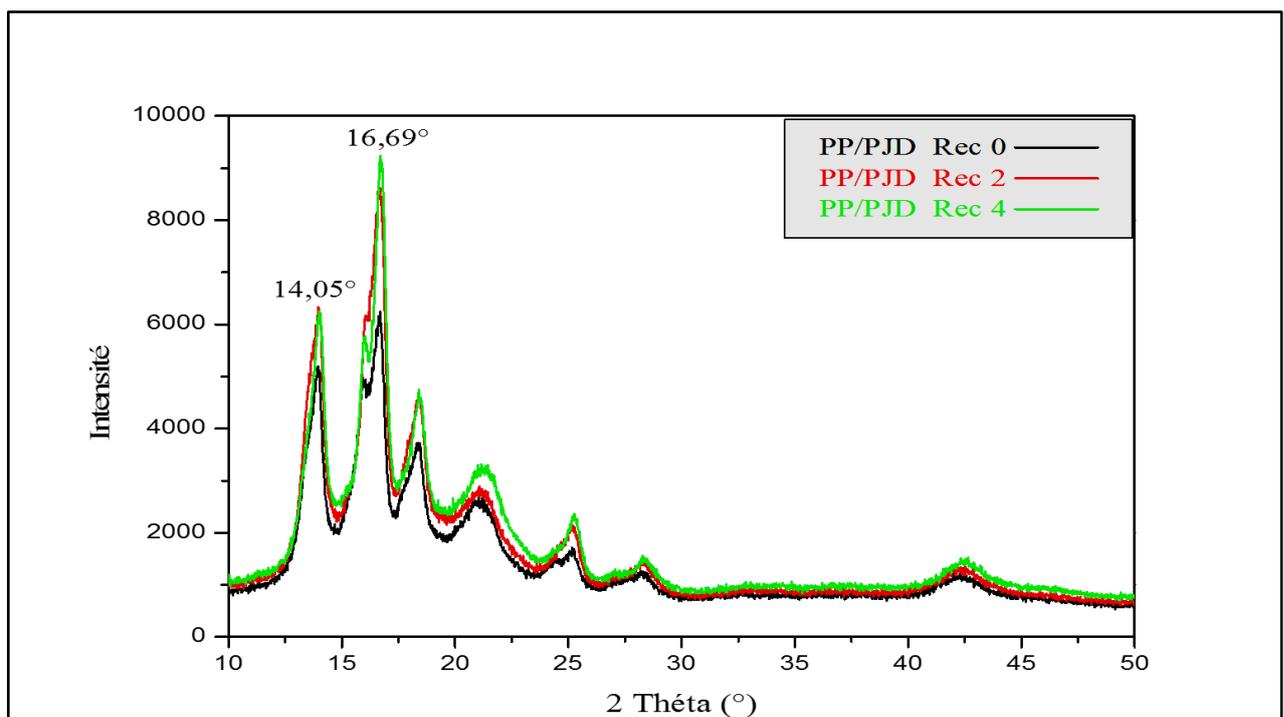
D'après les figures IV.7 et IV.8 représentant les diffractogrammes du PP vierge et PP/PJD avant et après 2 et 4 cycles d'extrusion, on constate l'apparition d'un pic large aux environs de  $16,69^\circ$ , et qui continue son accroissement en intensité avec l'augmentation du nombre de cycles, pour le PP vierge et le PP/PJD.

D'autres pics apparaissent aux environs de  $14,05^\circ$ , ayant une intensité remarquablement grande et croissante avec le nombre d'extrusion et cela est observé pour le PP, et cette élévation d'intensité est également observée pour le PP/PJD, mais d'une importance moindre.

Ceci peut être expliqué par une diminution de la partie amorphe dans la structure de la matrice après l'introduction de la charge.



**Figure IV. 7.** Diffractogrammes du PP vierge avant et après 2 et 4 cycles d'extrusion



**Figure IV. 8.** Diffractogrammes des PP/PJD avant et après 2 et 4 cycle d'extrusion

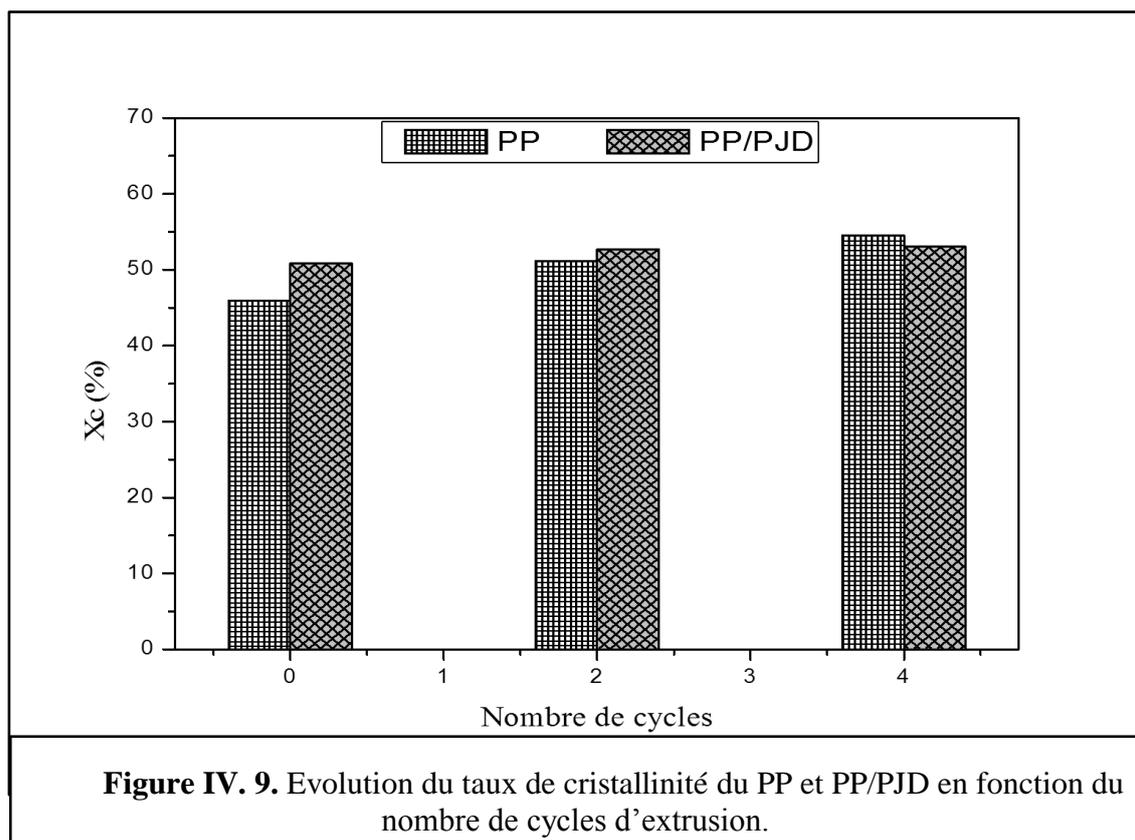
Le traitement des spectres de diffraction des rayons X du PP et PP/PJD respectivement des figures IV.7 et IV.8, nous a permis de suivre l'avancement du taux de cristallinité au cours des différents cycles d'extrusion.

L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau ci-après:

**Tableau IV.2.** Valeurs du taux de cristallinité du PP et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion.

| Echantillon  | Xc (%) |
|--------------|--------|
| PP Rec 0     | 45,95  |
| PP Rec 2     | 51,17  |
| PP Rec 4     | 54,57  |
| PP-PJD Rec 0 | 50,84  |
| PP-PJD Rec 2 | 52,71  |
| PP-PJD Rec 4 | 53,11  |

La figure IV.9 représente les histogrammes du taux de cristallinité du PP et PP/PJD en fonction du nombre de cycles d'extrusion.



La cristallinité du PP vierge augmente d'une manière significative avec l'augmentation du nombre de cycles d'extrusion. Ce phénomène est lié directement aux mécanismes de dégradation thermomécanique du matériau, en effet, un passage répété dans l'extrudeuse engendre une scission des chaînes macromoléculaires réduisant ainsi leurs longueurs, ce qui augmente leur mobilité et par conséquent, facilite leur réarrangement lors de la cristallisation.

Cependant, l'incorporation de la charge semble favoriser encore plus la cristallisation, ce qui voudrait dire que la fibre cellulosique agit comme agent de nucléation.

Les valeurs du taux de cristallinité obtenues par la DRX sont proches de celles de la DSC comme le montre le tableau suivant :

**Figure IV.3.** Valeurs du taux de cristallinité du PP et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion obtenues par DSC

| Paramètres<br>Matière | Tc (°C) | Tm (°C) | $\Delta H_c$ (J/g) | $\Delta H_m$<br>(J/g) | Xc (%)      |
|-----------------------|---------|---------|--------------------|-----------------------|-------------|
| PP Rec 0              | 118,91  | 165,09  | 90,24              | 91,26                 | <b>44</b>   |
| PP Rec 2              | 118,85  | 166,76  | 102,32             | 102,84                | <b>49,7</b> |
| PP Rec 4              | 118,05  | 167,87  | 105,3              | 105,5                 | <b>51</b>   |
| PP/PJD Rec 0          | 118,67  | 166,76  | 86,56              | 90,34                 | <b>43,6</b> |
| PP/PJD Rec 2          | 122,03  | 165,34  | 93,35              | 93,18                 | <b>45</b>   |
| PP/PJD Rec 4          | 118,05  | 167,87  | 105,4              | 106,6                 | <b>51,5</b> |

**CHIBANI et al.**, ont étudié l'effet de l'introduction des fibres du papier journal désencré sur la cristallinité du PVC, et leurs résultats affirment que l'introduction de la fibre de papier journal désencré favorise la cristallisation, elle peut générer au niveau de l'interface des sites sur lesquels vont pouvoir s'initier la cristallisation : ce phénomène de nucléation hétérogène permet d'avoir une meilleure organisation des fibres dans la matrice polymère pour une bonne dispersion qui se traduit par un meilleur taux de cristallinité. [52]

En accord avec **Suryanegara et al. (2009)** lors de leur étude sur quelques propriétés des composites PLA/microfibrilles de cellulose ont constaté que le PLA n'exhibait aucun pic caractéristique montrant une nature amorphe, cependant l'incorporation de 10 % de la fibre

cellulosique, l'analyse par DRX a révélé la présence d'un pic entre 16 et 19° indiquant une structure cristalline provoquée par l'ajout de la fibre cellulosique. [56]

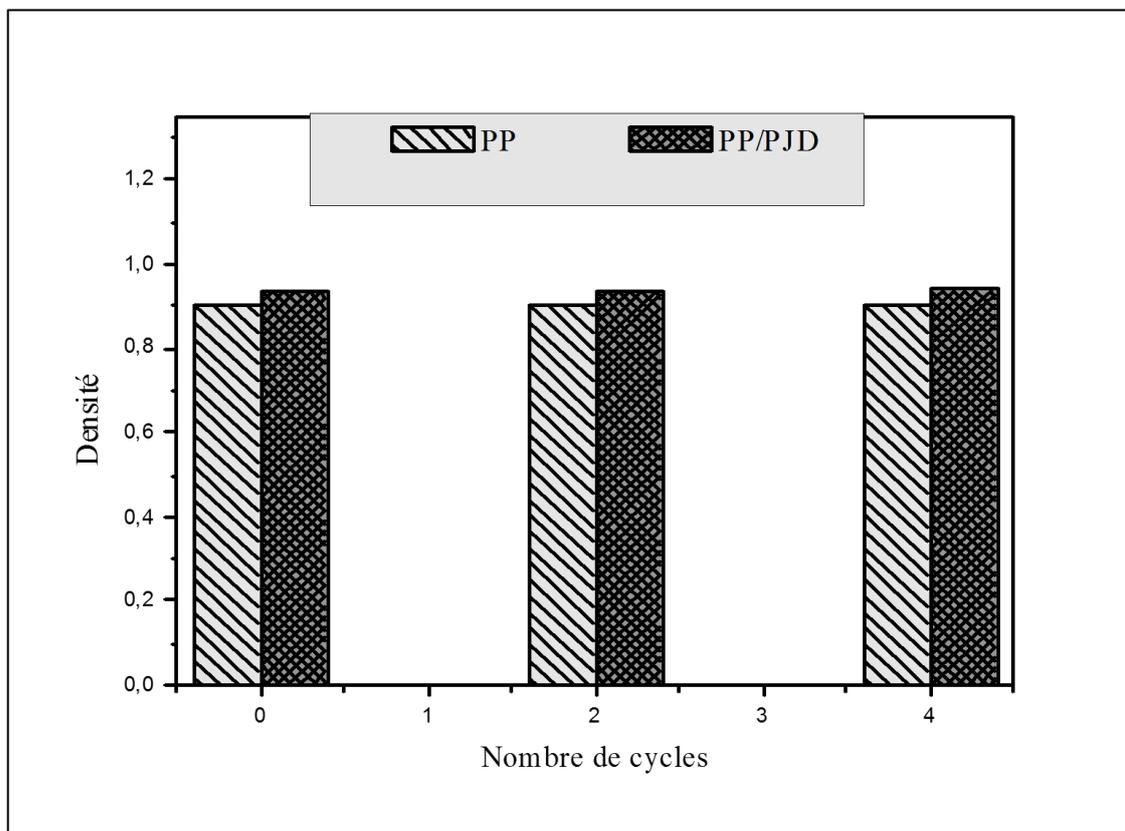
## IV.2 Caractérisation physique

### IV.2.1 L'effet du recyclage thermomécanique sur la densité du PP et PP/PJD

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau suivant:

**Tableau IV.4.** Valeurs de densité du PP et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion.

| Echantillon | PP<br>Rec00 | PP<br>Rec02 | PP<br>Rec04 | PP/PJD<br>Rec00 | PP/PJD<br>Rec02 | PP/PJD<br>Rec04 |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Densité     | 0,90        | 0,90        | 0,90        | 0,93            | 0,93            | 0,93            |

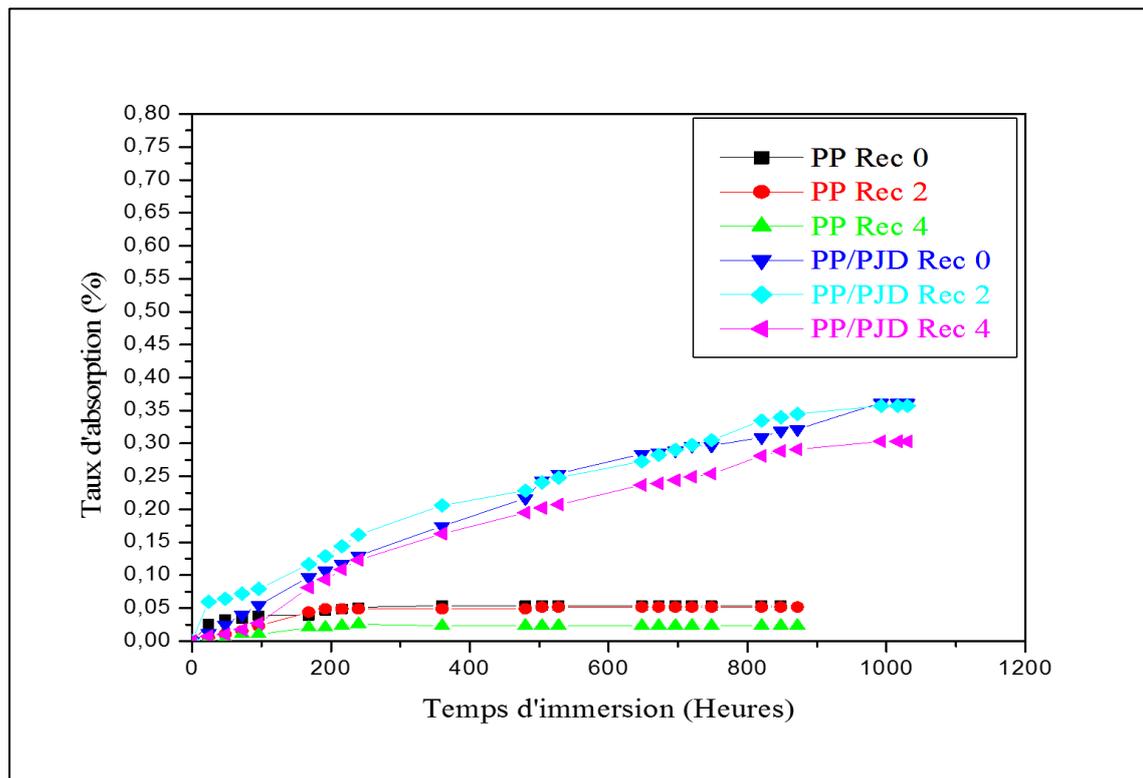


**Figure IV. 10.** Evolution de densité du PP vierge et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion.

Mise à part la faible augmentation de la densité avec l'introduction de la fibre, cette dernière reste quasiment inchangée avec l'augmentation du nombre de cycle d'extrusion, ce qui nous permet de dire que le recyclage n'a pas trop effet sur la densité du polymère.

#### IV.2.2 L'effet du recyclage thermomécanique sur le taux d'absorption d'eau du PP et PP/PJD

L'effet de cycles répétés de recyclage thermomécanique sur le comportement d'absorption d'eau du PP/PJD et PP vierge a été suivi en effectuant une immersion des matériaux dans une eau distillée pendant environ 1000 heures, et les résultats sont illustrés sur la figure suivante :



**Figure IV. 11.** Evolution du taux d'absorption d'eau du PP et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion en fonction du temps d'immersion.

On remarque, que pendant toute la durée de l'immersion du PP vierge le taux d'absorption d'eau reste faible ne dépassant pas les 0,053% pour le PP non recyclé et la valeur

de ce dernier diminuera jusqu'à 0,023% pour le PP recyclé 4 fois. Cependant le composite connaît un taux d'absorption un peu plus important prenant une valeur de 0,361% pour le PP/PJD non recyclé et diminuant à 0,303% pour le PP/PJD ayant été recyclé 4 fois.

Le taux d'absorption d'eau élevé du composite est dû au caractère hydrophile de la fibre lignocellulosique. Quant à sa diminution avec la re-transformation, elle peut être expliquée par la dégradation de la fibre dans le composite étant exposée continuellement à une température élevée. Ajoutons aussi que l'augmentation de la cristallinité dans la matrice avec le recyclage, comme il a été illustré précédemment, diminue du taux d'absorption car il est généralement admis que l'eau ne pénètre pas dans le réseau cristallin mais plutôt dans les microvides de la structure amorphe.

#### IV.2.3 L'effet de recyclage thermomécanique sur l'évolution de l'indice de fluidité du PP et PP/PJD

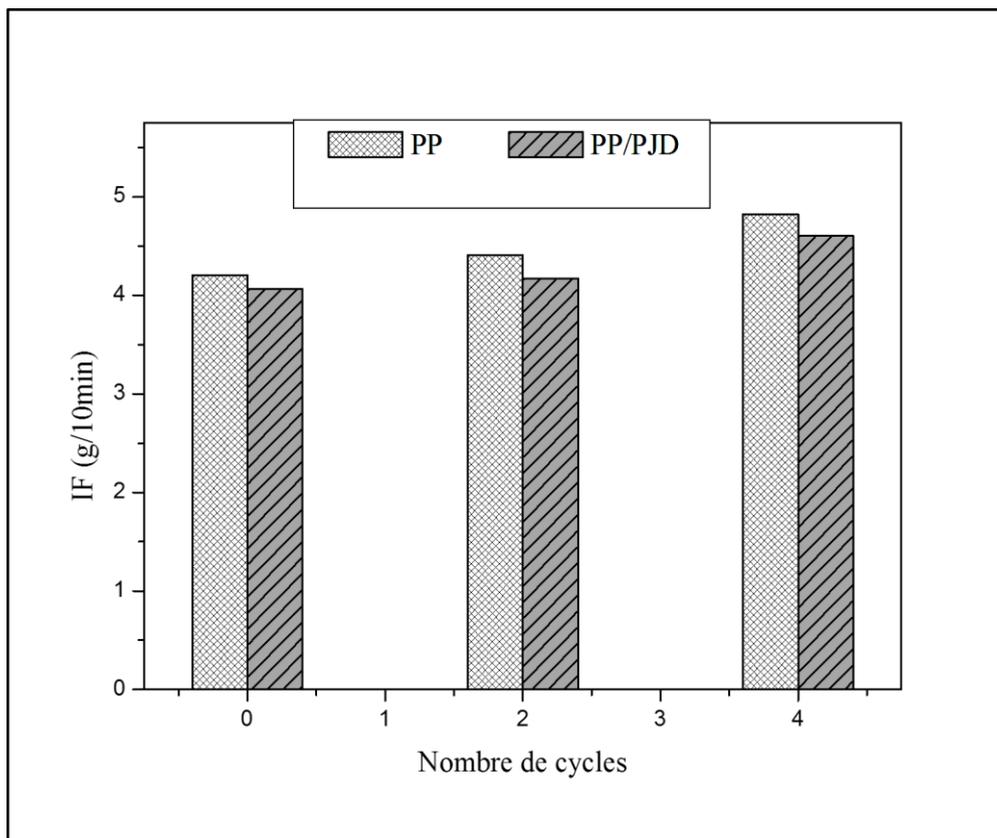
La variation de l'indice de fluidité de la matrice polypropylène et du composite PP/PJD est présentée dans la figure IV.12 :

**Tableau IV.5.** Valeurs de l'indice de fluidité du PP et du PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion.

| Echantillon  | IF (g/10 min) |
|--------------|---------------|
| PP Rec 0     | 4,20          |
| PP Rec 2     | 4,41          |
| PP Rec 4     | 4,82          |
| PP-PJD Rec 0 | 4,06          |
| PP-PJD Rec 2 | 4,17          |
| PP-PJD Rec 4 | 4,60          |

Les résultats montrent clairement que l'indice de fluidité du PP vierge augmente rapidement dès les premiers cycles d'extrusion avec une progression continue au cours du processus de recyclage passant de 4,2 pour le PP non recyclé à 4,82 pour le PP recyclé 4 fois. Le composite PP/PJD, ne faisant pas exception à la règle, connaît lui aussi une augmentation de l'indice de fluidité allant de 4,06 pour le composite non recyclé à 4,60 pour le composite recyclé 4 fois. Cet accroissement remarqué de l'indice de fluidité est attribué à la réduction de la

masse moléculaire de la matrice résultant de la scission des chaînes. Ce phénomène est ralenti dans le composite après ajout de fibres de PJD.



**Figure IV. 12.** Evolution de l'indice de fluidité du PP et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion

Ces résultats sont confirmés par ceux obtenus par :

**Kui WANG** [6], qui a travaillé sur l'effet du recyclage sur l'évolution de l'indice de fluidité de composite PP/talc comparé à celui du PP vierge. Les résultats ont révélé que la masse moléculaire moyenne des matériaux recyclés diminue après six recyclages successifs.

La diminution de la masse moléculaire est peut être attribuée au mécanisme de coupures des chaînes de polymères. Ceci peut être dû aux températures élevées et au cisaillement intense subi par les matériaux pendant le processus d'extrusion.

Cette diminution de la masse moléculaire a entraîné une diminution de la viscosité des matériaux. Par conséquent, une augmentation continue de l'indice de fluidité avec le nombre de cycles d'extrusion.

La réduction de la longueur des chaînes du PP peut accroître leur mobilité et donc faciliter leur réarrangement au cours de la cristallisation. Cette augmentation de mobilité des chaînes du PP accrue a entraîné une légère augmentation de la cristallinité avec la retransformation successive.

Il a aussi constaté qu'une légère diminution de IF du composite PP/talc comparé à celui PP, est peut-être dû à une augmentation progressive de la dispersion des particules ou des agglomérés du talc pendant l'extrusion successive. Ce mécanisme aurait comme conséquence un plus grand nombre de particules avec une dimension diminuée, gênant l'écoulement des segments de chaîne de la matrice polymère ce qui diminue l'indice de fluidité du composite par rapport au PP vierge.

### IV.3 Caractérisation mécanique

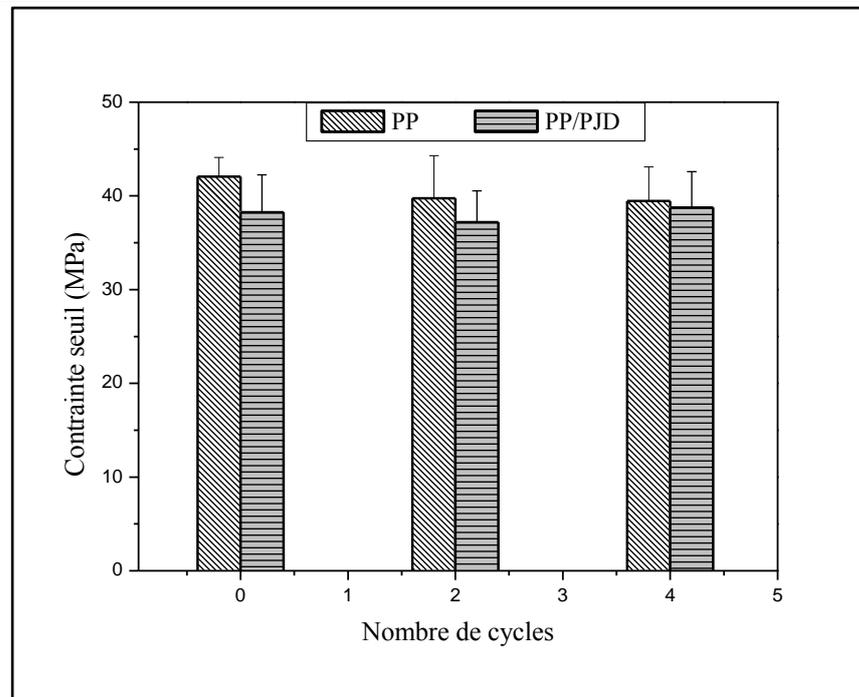
La dégradation des matériaux polymères se manifeste sous plusieurs aspects aux deux échelles micro et macroscopique. Ceci se répercute sur les propriétés de ces derniers, notamment les propriétés mécaniques. Le suivi de l'évolution de ces caractéristiques nous renseigne sur l'état de dégradation qu'a subi le matériau par un quelconque vieillissement. Une série de tests a été réalisée sur un polypropylène et son composite renforcé par des fibres de papier journal désencré pour évaluer l'impact que pourrait bien avoir le recyclage sur les propriétés mécaniques de ces deux matériaux.

#### IV.3.1 Contrainte seuil

D'après les résultats de la figure IV.13, la contrainte seuil enregistrée pour le PP est de 42MPa cette valeur a diminué d'environ 10% avec l'incorporation de 10% de fibres de papier journal désencré. Ceci pourrait être expliqué par une mauvaise dispersion du renfort dans la matrice PP qui a engendré un affaiblissement de l'adhésion interfaciale des constituants du composite et un déchaussement de la fibre. Cette adhésion est indispensable pour le transfert des contraintes de la matrice à la charge [59].

Ce qui voudrait dire que l'ajout d'un agent compatibilisant ou une modification chimique sont nécessaires pour augmenter l'affinité entre la matrice et le renfort.

Avec l'augmentation du nombre de cycles de transformation, la contrainte seuil du PP vierge montre une légère diminution passant de 42MPa à 39,75MPa puis celle-ci se stabilise. Le composite, quant à lui, ne semble pas être affecté par la re-transformation. En effet, il a été remarqué que les valeurs des contraintes restent quasi-constantes après plusieurs recyclages.



**Figure IV. 13.** Evolution de la contrainte seuil du PP et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion.

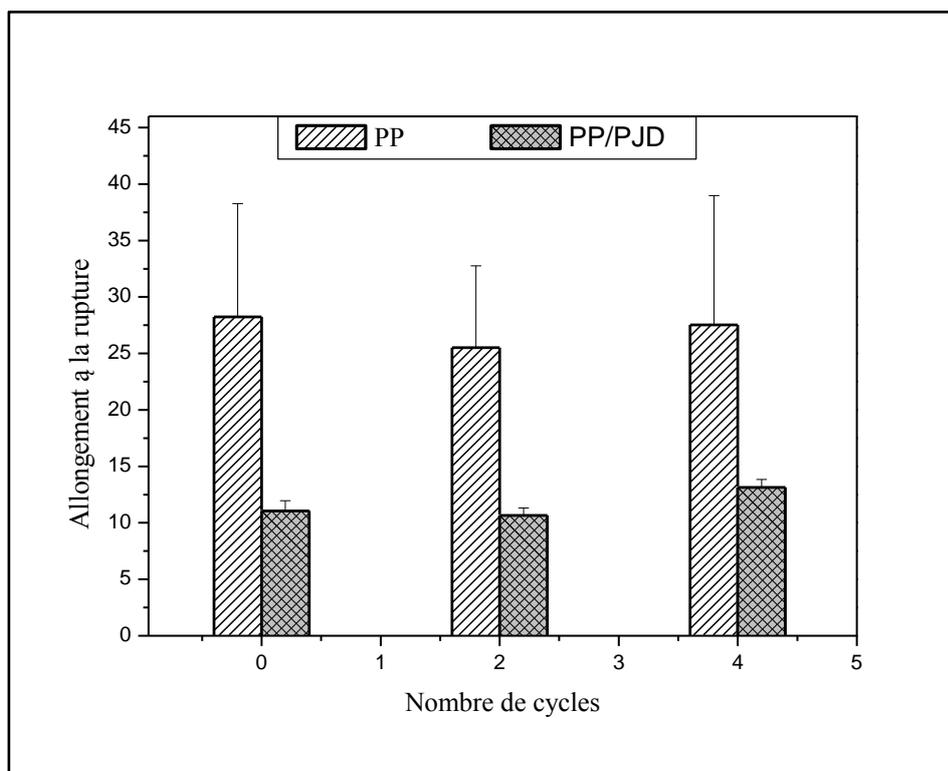
V.Srebrenkoska et al [58], rapportent que le recyclage de composites polymère/fibre, induit fréquemment une diminution des propriétés physiques de ces derniers. Cette diminution est entraînée par la baisse de la masse moléculaire de la matrice. Néanmoins, cette diminution possible de la masse moléculaire semble ne pas affecter les propriétés mécaniques des composites notamment ceux chargés pas des fibres de kenaf ou de coques de riz.

### IV.3.2 Allongement à la rupture

On remarque de la figure (IV.14) que l'ajout de la charge cellulosique réduit considérablement l'allongement à la rupture de la matière.

En effet, on a enregistré une déformation à 28,24 % pour la matrice vierge et cette valeur diminuera jusqu'à 11,06 % pour le composite. Cette diminution attendue de la déformation à la rupture est due à la rigidité de la fibre, ce qui engendre une faible mobilité des chaînes macromoléculaires.

Cependant le nombre de cycles ne semble pas affecter d'une manière significative l'allongement de la matrice, en effet, le taux de ce dernier est de 28,24% la matière n'ayant pas été recyclée, puis diminue à 25,51% au deuxième cycle, pour enfin prendre la valeur de 27,52% après 4 cycles de recyclage.



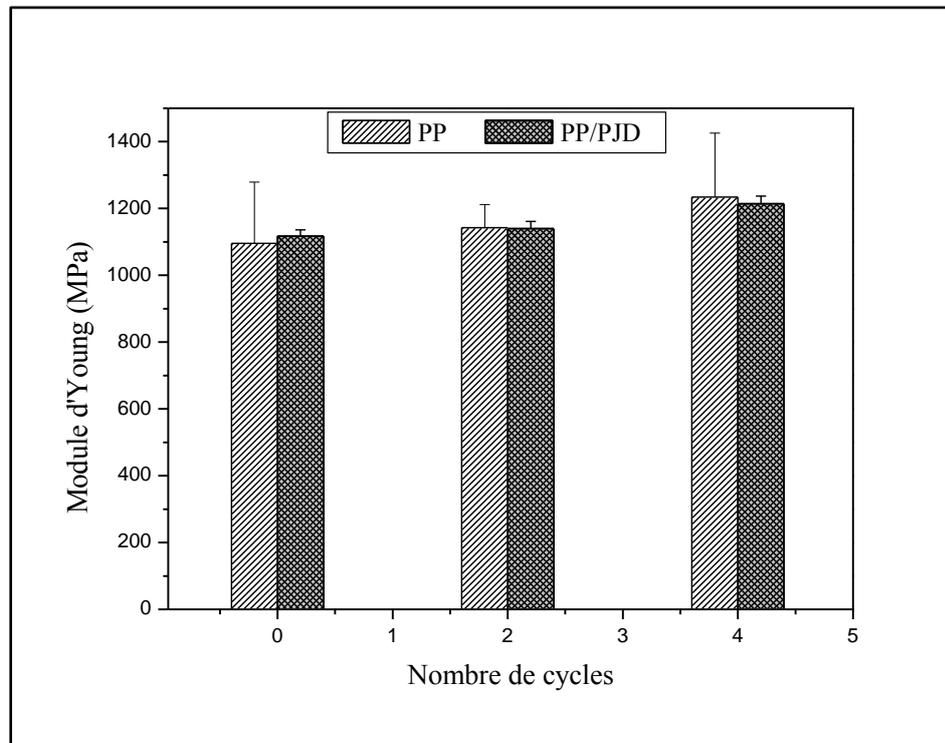
**Figure IV. 14.** Evolution de l'allongement à la rupture du PP et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion.

Pour le composite l'allongement à la rupture se voit presque inchangé pendant les deux premiers cycles, puis augmente légèrement (d'environ 2%) au quatrième cycle de recyclage et c'est probablement dû à la diminution de la taille des fibres après passage répété dans l'extrudeuse, notons que ces fibres sont la principale cause réduisant l'élasticité de la matrice en entravant la mobilité des chaînes.

### IV.3.3 Module d'Young

La figure (IV.15) nous montre que le module d'Young augmente avec l'incorporation de la fibre lignocellulosique passant de 1095,37MPa pour la matrice vierge à 1117,25MPa pour le composite (les deux matériaux n'ayant pas subi de recyclage), cette augmentation est attribuée à la charge, laquelle, non seulement rend le composite plus rigide mais aussi restreint la mobilité et la déformabilité des chaînes de la matrice PP.

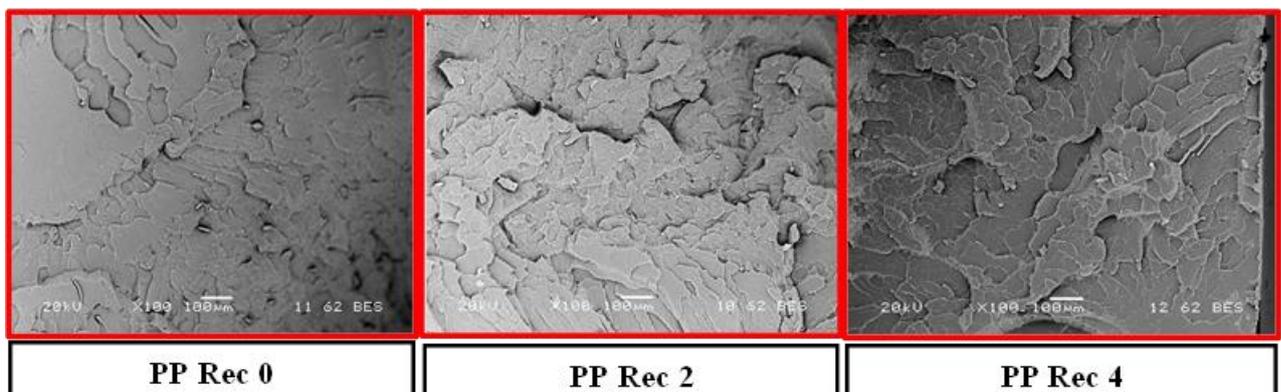
Aussi il est constaté que le module d'Young de la matrice et du composite est quelque peu affecté par le recyclage, on remarquera qu'il a subi un accroissement en augmentant le nombre de cycles d'extrusion, ce phénomène pourrait être expliqué par l'augmentation de la cristallinité du matériau après sa dégradation.



**Figure IV. 15.** Evolution du module de Young du PP et PP/PJD au cours des différents cycles d'extrusion.

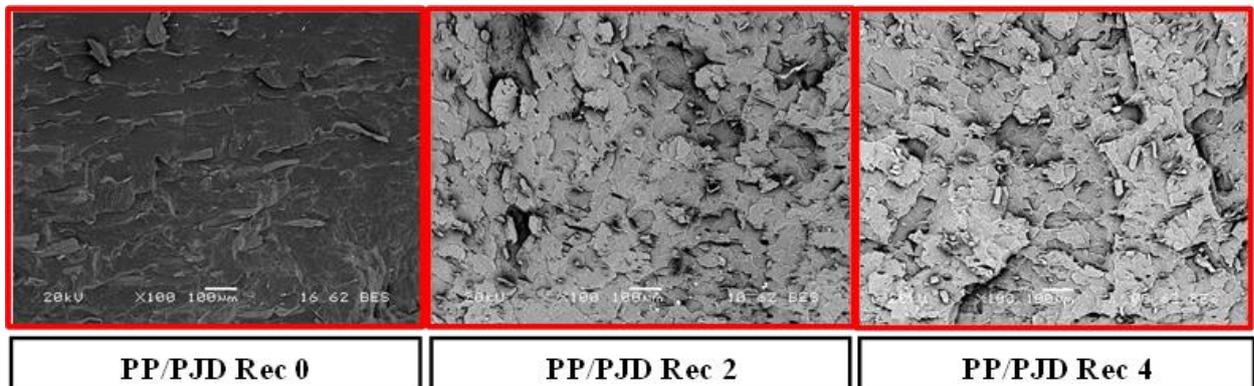
#### IV.4 Analyse morphologique (MEB)

La figure IV.16 représentant le micrographe de la surface fracturée du PP vierge, montre un état de surface plus ou moins homogène avec une présence de quelques microvides dus aux bulles d'air issues de la re-transformation [68]. Le nombre et la taille de ces derniers augmentent avec le nombre de cycles d'extrusion.



**Figure IV. 16.** Micrographie en MEB de la surface fracturée du PP vierge.

L'ajout de la charge cellulosique à la matrice polypropylène provoque l'apparition de deux phases distinctes, comme le montre la figure IV.17. Il semble qu'aucune interaction n'est développée entre ces deux phases ce qui révèle une faible affinité entre la fibre et la matrice polypropylène de caractères antagonistes [69]. Cela est clairement mis en évidence, effectivement, la microstructure de ce composite exhibe la présence de microvides et d'agrégats à la surface de la matrice ce qui suggère une faible résistance au cisaillement interfaciale [70].



**Figure IV. 17.** Micrographie en MEB de la surface fracturée du composite.

Plusieurs paramètres peuvent expliquer ce déchaussement de la fibre, citons comme exemple la tension superficielle, en effet un liquide (matrice) de faible tension superficielle mouillera plus aisément un solide (fibre) dont cette dernière est élevée.

Les mêmes remarques que celles de la matrice vierge peuvent être données après 2 et 4 cycles d'extrusion (figure IV.17), mais il semble que la taille des fibres soit cependant quelque peu réduite après 4 recyclages et c'est probablement dû au passage répété de la matière dans l'extrudeuse.

*Conclusion  
Générale*

## Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons réalisé une étude sur l'élaboration et la caractérisation d'un composite à matrice polypropylène chargé à 10% de fibres de papier journal désencré.

Dans la première partie de l'étude expérimentale, plusieurs familles de molécules (soude, eau oxygénée) ont été utilisées pour le désencrage de la fibre de papier journal. Cette dernière a été caractérisée avant et après réaction de désencrage. Des techniques d'analyse de surface (DRX), d'Infrarouge et Microscopie Electronique à Balayage ont été utilisées. Elles ont permis de mettre en évidence l'efficacité du procédé de désencrage.

Les résultats ont montré :

Augmentation du taux de cristallinité après désencrage de la fibre de papier journal ;

Les résultats de l'analyse IRTF ont permis de confirmer la réaction de désencrage par la diminution de la bande d'absorption à  $3354\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des groupements hydroxyles (-OH) et aussi une diminution des bandes caractéristiques de la lignine qui apparaît à  $1728\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la liaison non conjuguée C=O.

La seconde partie du travail consiste à élaborer les matériaux composites à matrice polypropylène renforcés par des fibres de papier journal désencré comme il a été cité précédemment, pour ensuite étudier l'effet qu'a le recyclage sur la structure, la morphologie et les propriétés mécaniques de ces matériaux.

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

L'étude par spectroscopie IRTF du composite PP/PJD ne révèle aucun changement notable au niveau de sa structure après 4 cycles d'extrusion, contrairement au PP vierge qui montre une augmentation considérable de l'intensité de la bande des carbonyles et des hydroxyles. Une apparition de nouvelles bandes est également enregistrée à  $1680$  et  $1640\text{ cm}^{-1}$  pour le PP. Ceci indique que la matrice vierge est plus vulnérable à l'oxydation que le composite et c'est dû à l'effet antioxydant de la lignine qui agit comme inhibiteur de radicaux.

Les tests mécaniques de traction confirment les résultats trouvés par IRTF et montrent une quasi-stabilité des propriétés mécaniques en traction (module d'Young, contrainte et allongement à la rupture) pour le composite, à l'inverse de celles du PP vierge qui enregistrent un certain changement.

D'une autre part, le suivi de l'évolution de la cristallinité a révélé un taux un plus élevé dans le composite comparé à la matrice vierge, en effet, l'introduction de la fibre favorise la

cristallisation. Cependant, le recyclage semble affecter beaucoup plus le PP vierge, lequel a connu une augmentation importante de cristallinité. Le composite a lui aussi marqué une hausse mais relativement faible. Cet accroissement est le résultat de la réduction des longueurs des chaînes macromoléculaires par scission lors de la re-transformation, ceci a bien évidemment affecté l'indice de fluidité qui se voit augmenter avec le nombre de cycles d'extrusion.

Les tests d'absorption d'eau ont montré que, contrairement à la matrice vierge, un taux très élevé est enregistré pour le composite PP/PJD. Ceci est le résultat du caractère hydrophile de la fibre cellulosique. L'effet du recyclage s'est manifesté par une diminution du taux d'absorption pour les deux matériaux, et ces observations sont tout à fait logiques vu l'augmentation de leurs cristallinités avec la re-transformation.

Tous ces résultats tendent à confirmer une meilleure stabilisation du composite par les fibres PJD par rapport à la matrice seule, ce qui est très intéressant du point de vue performance, protection de l'environnement et préservation des ressources limitées.

### **Perspectives**

En guise de perspective, il serait intelligent d'élargir d'avantage cette étude, en effet, la modification chimique de la fibre ou l'ajout d'agents compatibilisant seront, sans doute, d'une aide non négligeable pour l'optimisation des propriétés physico-chimiques des composites.

Aussi, il est intéressant d'aller encore plus loin dans la re-transformation et augmenter le nombre de cycles d'extrusion. Ceci nous renseignera sûrement sur la limite de recyclabilité de ces matériaux, ce qui sera d'un intérêt capital pour l'industrie.

*Références  
bibliographiques*

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Vézeau B. (2010). « Caractérisation mécanique de composites LMDPE/bois en vue d'une application en rotomoulage » (Mémoire M.Sc.), Université Laval, Québec, 152 p.
- [2] Bourai K. (2010). « Étude du comportement thermique d'un composite bois-polymère pour une application en rotomoulage », (Mémoire M.Sc.), Université Laval, Québec, 128 p.
- [3] Bourban P-É., Carlsson L., Mercier J.P., Manson, J.-A.E. (2004). « Matériaux composites à matrice organique: constituants, procédés, propriétés », Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 233 p.
- [4] Prundus G.C. (2009). « R résines époxydes renforcées avec des fibres naturelles » (Mémoire M.Sc.), Université Laval, Québec.
- [5] Clyne T.W., Hull D. (1996). “An Introduction to Composite Materials, 2e Ed”, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- [6] Kui Wang, (2013), “Characterization and modeling of the thermo-mechanical behavior of polypropylene-based composites: Effect of recycling filler content”, University of Strasbourg (edmsii), Strasbourg, 105-110 p.
- [7] Michaud F. (2003). « Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique: aptitude au postformage », (thèse de Ph.D.), Université Laval/Université de Bordeaux 1, 256 p.
- [8] Rowell R.M, Young R.A, Rowell J.K : “Paper and composites from agro-based resources”. Ed Rowell R.M , Lewis publishers, Boca Raton, USA, (1997)
- [9] Bledzki, A.K., Gassan, J., “Composite reinforced with cellulose based fibers.” Progress in Polymer Science, (1999). 24, p. 221-274.
- [10] Mitra. G.B., Mukherjee. P.S., “X-Ray diffraction study of fibrous polymers /Degree of paracrystallinity a new parameter for characterizing fibrous polymers”, Polymer, (1980), 21, p. 1403-1409.
- [11] Lohani. B.K., Biswas. B., “Examination of the bast fibre of Cannabis sativa, lin (wild variety), The Textile Manufacturer”, (1953), p. 329-332.
- [12] H. Demir, U. Atikler, D. Balköse, F. Tihminlioglu, 2006; “The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene–luffa fiber composites”; Composites: Part A 37, 447-456.
-

- [13] Maya Jacob John, Rajesh D. Anandjiwala, 2008; “Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites”; Polymer composites, 187-207.
- [14] David Sedan; « Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite »; Thèse de doctorat, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges, 2007.
- [15] Gandini, A. and Belgacem, M. N. “Oligomers and their polymerization, in The Polymeric Materials Encyclopaedia” , 10: 8530, 1996.
- [16] Brauns, F. E. and Brauns, D. A. “The Chemistry of Lignin”, Academic Press, New York, 1960.
- [17] Cuq, B., Gontard, N., and Guilbert, S., “Proteins as agricultural polymers for packaging production”, Cereal Chemistry, 75 (1) , 1, 1998.
- [18] Gandini, A. and Belgacem, M. N. “High polymers and their derivatives and composites, in The Polymeric Materials Encyclopaedia” , 10: 8541, 1996.
- [19] Dimitriu, S. Polysaccharides. “Structural diversity and functional versatility, Marcel Dekker, Inc.”, Sherbrooke (Canada)/New York, 1998.
- [20] George J., Sreekala M.S., Thomas S. (2001) “A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic Composites” Polym. Eng. Sci., 41 (9), 1471-1485, 2001.
- [21] Netravali A.N., Chabba S. (2003) “Composites get greener Materialstoday”, Avril 2003.
- [22] Rinaudo M., Reguant J. (2000) « Les fibres lignocellulosiques dans "Initiation à la chimie et physico-chimie macromoléculaires : les polymères naturels : structure, modifications et applications » Ed. GFP, vol 13 (2000).
- [23] MERKHOUI A. « Contribution à l'étude des propriétés et déformations du béton renforcé par les fibres du palmier dattier en climat sec et chaud », mémoire de Magister, Université de Ouargla, 2004, PP69.
- [24] F. Matthews and R. Rawlings, “Composite materials: engineering and science: Wood head” Publishing, 1999.
- [25] S. Buchan and W. Rae, “Chemical nature of the rubber to glass bond,” Trans. Inst. Rubb. Ind, vol. 20, pp. 205-216, 1946.
- [26] J. Cognard, Science et technologie du collage: PPUR, 2000.
- [27] P. E. Bourban, « Matériaux composites à matrice organique: constituants, procédés, propriétés » vol. 15: PPUR, 2004.
-

- [28] J. P. Favre, « Interface dans les composites fibreux », *Technique de l'Ingenieur, Traité Plastiques et Composites*, pp. 1-21, 1992.
- [29] ( Ashby Micheal, Brechet Yves, Salvo Luc, « Sélection des matériaux et des procédés de mise en œuvre », *presse polytechnique et universitaire romande*, 21-23, 2001.
- [30] Gosselin R. (2005). « Injection de mousses composites bois-plastiques d'origine post-consommation », *Mémoire M.Sc., Université Laval, Québec*.
- [31] Kasliwal S.G., Jones J.W. (2004). “Gentle compounding of natural fiber filled PVC composites. Annual Technical Conference (ANTEC)”, *Society of Plastics Engineers, Brookfield, CT, USA*, 283-287.
- [32] Boulechfar Chérifa, Magister, *Université mentouri Constantine, Faculté des sciences exactes, Département de chimie Magister*, 2007.
- [33] Mohammad Dalour Hossen Beg; “The Improvement of Interfacial Bonding, Weathering and Recycling of Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites”; *Thèse de doctorat, University of Waikato, Hamilton, New Zealand*, 2007.
- [34] Wulin Qiu, Takashi Endo, Takahiro Hirotsu, 2006; “Structure and properties of composites of highly crystalline cellulose with polypropylene: Effects of polypropylene molecular weight”; *European Polymer Journal* 42, 1059-1068.
- [35] M. P Luda, G Ragosta, P Musto, A. Pollicino, G. Caminom A.Recca et V Nepote, « Natural ageing of automotive polymer components : characterisation of new and used poly(propylene) based car bumpers », *Macromolecular Materials Engineering*, Vol. 287, pp.404-411, 2002.
- [36] G Guerrica-Echevarria, J I Eguiazabal, J Nazabal, ”Effects of reprocessing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene”, *Polymer degradation and stability*, Vol.53, pp.1-8, 1996
- [37] F. Ramasteiner, *F. Acta Polym*, Vol. 42, pp-584, 1991.
- [38] L. D’orazio, R. Greco, E. Martuscelli, G. Ragosta, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 36, pp-2607-2613, 2001.
- [39] Luda, M. P., Ragosta, G., Musto, P, Acierno, D, Di Maio, L., Camino G., Nepote V.: « Regenerative recycling of automotive polymer components: poly (propylene) based car bumpers», *Macromolecular Materials Engineering*, Vol.288, pp.613-411, 2003
- [40] H.M. Da Costa, V.D. Ramos, M.C.G. Rocha, “Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion”, *Polym. Test.*, Vol.24, pp 86-93, 2005.
-

- [41] H.M Da Costa, V.D. Ramos AND M. G. De Oliveira, “Degradation of polypropylene during multiple extrusions: thermal analysis, mechanical properties and analysis of variance”, *Polym. Test.*, Vol. 26, pp. 676-684, 2007.
- [42] Aurrekoetxea J., Sarrionandia M.A., Urrutibeascoa I., & Maspoch, M.L. 2001, “Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene” *J. Mat Sci.* 36, 2607- 2613
- [43] A. BOURMAUD and C. BALEY. “Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composite”. *Polymer Degradation and Stability*, 92:1034\_1045,2007.
- [44] A. Bourmaud, J. Riviere, A. Le Duigou, G. Raj, and C. Baley. “Investigations of the use of a mussel-inspired compatibilizer to improve the matrix-fiber adhesion of a bio composite” *Polymer Testing*, 28 :668\_672, 2009.
- [45] Sanadi A. R. et Young R. A., “Recycled Newspaper Fibers as Reinforcing Fillers in Thermoplastics: Part I–Analysis of Tensile and Impact Properties in Polypropylene”, *Journal of reinforced plastics and composites* 13, 55-67, January 1994.
- [46] Marie-Lise BARTHES. (2010). “Régénération d’ABS et de PC issus de DEEE sous forme d’alliages de polymères techniques ou de nanocomposites”, thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, France, 36-39 p.
- [47] Cyril MARULIER. (2013). « Étude multi-échelles des couplages entre les propriétés hydroélastiques des papiers et leur microstructure », thèse de Doctorat, UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, France, 9-26 p.
- [48] Laure CANDY, (2003), « Étude des conditions de synthèse et des propriétés D’ASA (Anhydrides Alkyles succiniques) d’esters d’huiles végétales-Application à l’industrie papeterie », thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 6-8 p.
- [49] TANGE L., DROHMANN D., ‘Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants – from legislation to separate treatment-thermal process’, *Polymer Degradation and Stability*, 88, 35-40, 2005.
- [50] N.CHIBANI, H. DJIDJELLI, A. BOUKERROU, S.NEDJMA, “Etude du désencrage des déchets de papier journal par un traitement ‘’, Vol. 36, pp. 273-245, 2011.
- [51] H.Hisken, S .Moss, J.R.Pauquet, H.Zeifel, ”Degradation of polyolefins during melt processing”, *Polymer degradation and stability*”, 34 (1991) 279-293

- [52] N.CHIBANI, H. DJIDJELLI, A. BOUKERROU, S.NEDJMA “Utilisation des fibres de papier journal comme charge dans une matrice de polychlorure de vinyle : Etude des propriétés mécaniques et thermiques du composite forme”, Vol. 36(2), pp. 73-86, 2011.
- [53] Le Thai-Hung, « Rhéologie et microstructures des matériaux composites à matrice polymère thermodurcissable chargée minéralement et renforcée par des fibres de verre », thèse de doctorat, université Josef Fourier - Grenoble I, 2008.
- [54] Bouzouita.S, (2011). « Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel », thèse de Doctorat., Ecole centrale de Lyon, France, 5 p.
- [55] Q.Xiang, M.Xanthosb, S.Mitra, SH.Patel, J.Guo, “Effects of melt processing on volatile emission and structural/Reogical charges of unstabilized polyolefins polypropylene”, *Polymer degradation and stability*, 77 (2002) 93-102.
- [56] Suryanegara Lisman, Nakagaito Antonio Norio, Yano Hiroyuki, “The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose reinforced PLA composites”, *Composites Science and Technology* 69, 1187–1192, 2009.
- [57] SINNOT. R. K, COULSON AND RICHARDSON'S *Chemical Engineering* Vol.6, Butterworth-Heinemann, Oxford, p 301, 2000.
- [58] V.Srebrenkoska, G.Bogoeva.Gaceva, « Recycling of PP based eco composite », *Polymer International*, 57 (2008) 1252-1257.
- [59] M.E.Mailinine, M.Mahrouz, A.Dufresne, « Lignocellulosic flour from cladodes of opuntia ficus-indica reinforced poly (propylene) composites », *Macromolecular Materials and Engineering*, 289 (2004) 855-863.
- [60] Shakeri Alireza & Ghasemian Ali, ”Water Absorption and Thickness Swelling Behavior of Polypropylene Reinforced with Hybrid Recycled Newspaper and Glass Fiber”, Springer Science and Business Media B.V., 2009.
- [61] Huda Masud S., Drzal Lawrence T., Mohanty Amar K., Misra Manjusri, “Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: A comparative study, *Composites Science and Technology* 66, 1813-1824, 2006.
- [62] Cheng Jiayang, Sun Ye, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresource Technology* 83, 1–11, 2002.
- [63] Kuhad Ramesh Chander, Mehta Girja, Gupta Rishi, Krishna Kant Sharma, Fed Batch enzymatic saccharification in the hydrolysates and eventually the ethanol fermentation by *saccharomyces cerevisiae*, *Biomass and bioenergy* 34, 1189-1194, 2010.
-

- [64] Bouafif Hassine, Effets des caractéristiques intrinsèques des fibres de bois et des procédés de mise en forme sur la performance des matériaux composites bois/thermoplastique, thèse de doctorat à l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (Agro Paris Tech), 38, 2009.
- [65] Tserki V., Matzinos P., Kokkou S., Panayiotou C., Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour, *Composites: Part A* 36, 965–974, 2005.
- [66] Mulinari Daniella Regina, Voorwald Herman J.C., Cioffi Maria Odila H, da Silva Maria Lúcia C.P., da Cruz Tessie Gouvêa, Saron Clodoaldo, Sugarcane bagasse cellulose/HDPE composites obtained by extrusion, *Composites Science and Technology* 69, 214–219, 2009.
- [67] Durier Anne-Lise, Derrien Katellet et Gilormini Pierre, « Contraintes et saturation en eau dans un composite à matrice polymère », 18ème Congrès Français de Mécanique, Grenoble, 27-31 août 2007.
- [68] J.C.M.Suarez E.E.da Costa Monteiro, E.Biasotto Mano, “Study of the effect of gamma irradiation on polyolefins-low-density polyethylene” *Polymer Degradation and stability* 75 (2002) 143-151.
- [69] S.M.B.Nachtigall, G.S.Cerveira, S.M.L.Rosa, “New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites”, *polymer testing*, 26 (2007) 619-628.
- [70] M.Kaci, S.Cimmino, C.Silvestre, D.Doraccio, A.Benhamida, L.Zaidi “Ethylene Butyl Acrylate Glycidyl Methacrylate Terpolymer as an Interfacial agent for iPP/WF composites”, *Macromolecular Material and Engineering*, 291 (2006) 869-876.
- [71] Bases de données de WEB SCIENCE/ Mots clés : Composite, Natural fiber, Recycling.

# *Annexes*

## A. 1. Résultats du test d'absorption d'eau

## PP Rec 0

| Masse de l'échantillon (g) |        |        |        |            |                |             |
|----------------------------|--------|--------|--------|------------|----------------|-------------|
| Temps (h)                  | 01     | 02     | 03     | Moyenne    | m <sub>0</sub> | Taux        |
| 0                          | 1,2952 | 1,3019 | 1,3051 | 1,30073333 | 1,300733333    | 0           |
| 24                         | 1,2956 | 1,3022 | 1,3054 | 1,30106667 | 1,300733333    | 0,025626595 |
| 48                         | 1,2956 | 1,3024 | 1,3055 | 1,30116667 | 1,300733333    | 0,033314566 |
| 72                         | 1,2956 | 1,3024 | 1,3055 | 1,30116667 | 1,300733333    | 0,033314566 |
| 96                         | 1,2957 | 1,3024 | 1,3056 | 1,30123333 | 1,300733333    | 0,03843988  |
| 168                        | 1,2958 | 1,3022 | 1,3057 | 1,30123333 | 1,300733333    | 0,03843988  |
| 192                        | 1,2959 | 1,3023 | 1,3058 | 1,30133333 | 1,300733333    | 0,046127851 |
| 216                        | 1,2959 | 1,3022 | 1,306  | 1,30136667 | 1,300733333    | 0,048690508 |
| 240                        | 1,296  | 1,3022 | 1,306  | 1,3014     | 1,300733333    | 0,051253165 |
| 360                        | 1,296  | 1,3023 | 1,306  | 1,30143333 | 1,300733333    | 0,053815822 |
| 480                        | 1,296  | 1,3023 | 1,306  | 1,30143333 | 1,300733333    | 0,053815822 |
| 504                        | 1,296  | 1,3023 | 1,306  | 1,30143333 | 1,300733333    | 0,053815822 |
| 648                        | 1,296  | 1,3023 | 1,306  | 1,30143333 | 1,300733333    | 0,053815822 |
| 672                        | 1,296  | 1,3023 | 1,306  | 1,30143333 | 1,300733333    | 0,053815822 |
| 696                        | 1,296  | 1,3023 | 1,306  | 1,30143333 | 1,300733333    | 0,053815822 |
| 720                        | 1,296  | 1,3023 | 1,306  | 1,30143333 | 1,300733333    | 0,053815822 |
| 748                        | 1,296  | 1,3023 | 1,306  | 1,30143333 | 1,300733333    | 0,053815822 |
| 820                        | 1,296  | 1,3023 | 1,306  | 1,30143333 | 1,300733333    | 0,053815822 |
| 848                        | 1,296  | 1,3023 | 1,306  | 1,30143333 | 1,300733333    | 0,053815822 |
| 872                        | 1,296  | 1,3023 | 1,306  | 1,30143333 | 1,300733333    | 0,053815822 |

## PP Rec 2

| Masse de l'échantillon (g) |        |        |        |            |                |            |
|----------------------------|--------|--------|--------|------------|----------------|------------|
| Temps (h)                  | 21     | 22     | 23     | Moyenne    | m <sub>0</sub> | Taux       |
| 0                          | 1,296  | 1,2962 | 1,2963 | 1,29616667 | 1,29616667     | 0          |
| 24                         | 1,296  | 1,2963 | 1,2964 | 1,29623333 | 1,29616667     | 0,00514311 |
| 48                         | 1,296  | 1,2964 | 1,2965 | 1,2963     | 1,29616667     | 0,01028649 |
| 72                         | 1,2961 | 1,2965 | 1,2965 | 1,29636667 | 1,29616667     | 0,01542986 |
| 96                         | 1,2962 | 1,2966 | 1,2966 | 1,29646667 | 1,29616667     | 0,02314491 |
| 168                        | 1,2964 | 1,297  | 1,2968 | 1,29673333 | 1,29616667     | 0,0437184  |
| 192                        | 1,2965 | 1,2971 | 1,2968 | 1,2968     | 1,29616667     | 0,04886177 |
| 216                        | 1,2966 | 1,2971 | 1,2967 | 1,2968     | 1,29616667     | 0,04886177 |
| 240                        | 1,2967 | 1,2971 | 1,2966 | 1,2968     | 1,29616667     | 0,04886177 |
| 360                        | 1,2968 | 1,297  | 1,2966 | 1,2968     | 1,29616667     | 0,04886177 |

|     |        |        |        |            |            |            |
|-----|--------|--------|--------|------------|------------|------------|
| 480 | 1,2967 | 1,2971 | 1,2966 | 1,2968     | 1,29616667 | 0,04886177 |
| 504 | 1,2967 | 1,2972 | 1,2966 | 1,29683333 | 1,29616667 | 0,05143346 |
| 528 | 1,2967 | 1,2972 | 1,2966 | 1,29683333 | 1,29616667 | 0,05143346 |
| 648 | 1,2967 | 1,2972 | 1,2966 | 1,29683333 | 1,29616667 | 0,05143346 |
| 672 | 1,2967 | 1,2972 | 1,2966 | 1,29683333 | 1,29616667 | 0,05143346 |
| 696 | 1,2967 | 1,2972 | 1,2966 | 1,29683333 | 1,29616667 | 0,05143346 |
| 720 | 1,2967 | 1,2972 | 1,2966 | 1,29683333 | 1,29616667 | 0,05143346 |
| 748 | 1,2967 | 1,2972 | 1,2966 | 1,29683333 | 1,29616667 | 0,05143346 |
| 820 | 1,2967 | 1,2972 | 1,2966 | 1,29683333 | 1,29616667 | 0,05143346 |
| 848 | 1,2967 | 1,2972 | 1,2966 | 1,29683333 | 1,29616667 | 0,05143346 |
| 872 | 1,2967 | 1,2972 | 1,2966 | 1,29683333 | 1,29616667 | 0,05143346 |

## PP Rec 4 :

| Temps (h) | Masse de l'échantillon (g) |        |        |            |                | Taux       |
|-----------|----------------------------|--------|--------|------------|----------------|------------|
|           | 41                         | 42     | 43     | Moyenne    | m <sub>0</sub> |            |
| 0         | 1,2948                     | 1,2952 | 1,2966 | 1,29553333 | 1,29553333     | 0          |
| 24        | 1,2948                     | 1,2953 | 1,2966 | 1,29556667 | 1,29553333     | 0,00257294 |
| 48        | 1,2948                     | 1,2953 | 1,2966 | 1,29556667 | 1,29553333     | 0,00257294 |
| 72        | 1,2949                     | 1,2954 | 1,2967 | 1,29566667 | 1,29553333     | 0,01029177 |
| 96        | 1,2949                     | 1,2954 | 1,2967 | 1,29566667 | 1,29553333     | 0,01029177 |
| 168       | 1,295                      | 1,2956 | 1,2968 | 1,2958     | 1,29553333     | 0,02058354 |
| 192       | 1,295                      | 1,2956 | 1,2968 | 1,2958     | 1,29553333     | 0,02058354 |
| 216       | 1,295                      | 1,2957 | 1,2968 | 1,29583333 | 1,29553333     | 0,02315649 |
| 240       | 1,2951                     | 1,2957 | 1,2968 | 1,29586667 | 1,29553333     | 0,02572943 |
| 360       | 1,295                      | 1,2957 | 1,2968 | 1,29583333 | 1,29553333     | 0,02315649 |
| 480       | 1,295                      | 1,2957 | 1,2968 | 1,29583333 | 1,29553333     | 0,02315649 |
| 504       | 1,295                      | 1,2957 | 1,2968 | 1,29583333 | 1,29553333     | 0,02315649 |
| 528       | 1,295                      | 1,2957 | 1,2968 | 1,29583333 | 1,29553333     | 0,02315649 |
| 648       | 1,295                      | 1,2957 | 1,2968 | 1,29583333 | 1,29553333     | 0,02315649 |
| 672       | 1,295                      | 1,2957 | 1,2968 | 1,29583333 | 1,29553333     | 0,02315649 |
| 696       | 1,295                      | 1,2957 | 1,2968 | 1,29583333 | 1,29553333     | 0,02315649 |
| 720       | 1,295                      | 1,2957 | 1,2968 | 1,29583333 | 1,29553333     | 0,02315649 |
| 748       | 1,295                      | 1,2957 | 1,2968 | 1,29583333 | 1,29553333     | 0,02315649 |
| 820       | 1,295                      | 1,2957 | 1,2968 | 1,29583333 | 1,29553333     | 0,02315649 |
| 848       | 1,295                      | 1,2957 | 1,2968 | 1,29583333 | 1,29553333     | 0,02315649 |
| 872       | 1,295                      | 1,2957 | 1,2968 | 1,29583333 | 1,29553333     | 0,02315649 |

## PP/PJD Rec 0

| Temps (h) | Masse de l'échantillon (g) |        |        |            |                | Taux       |
|-----------|----------------------------|--------|--------|------------|----------------|------------|
|           | 01                         | 02     | 03     | Moyenne    | m <sub>o</sub> |            |
| 0         | 1,3422                     | 1,3274 | 1,3408 | 1,3368     | 1,3368         | 0          |
| 24        | 1,3423                     | 1,3276 | 1,341  | 1,33696667 | 1,3368         | 0,01246758 |
| 48        | 1,3425                     | 1,3278 | 1,3411 | 1,33713333 | 1,3368         | 0,02493517 |
| 72        | 1,3427                     | 1,3282 | 1,3411 | 1,33733333 | 1,3368         | 0,03989627 |
| 96        | 1,343                      | 1,3284 | 1,3412 | 1,33753333 | 1,3368         | 0,05485737 |
| 168       | 1,3438                     | 1,329  | 1,3415 | 1,3381     | 1,3368         | 0,09724716 |
| 192       | 1,344                      | 1,3292 | 1,3415 | 1,33823333 | 1,3368         | 0,10722122 |
| 216       | 1,3442                     | 1,3293 | 1,3416 | 1,33836667 | 1,3368         | 0,11719529 |
| 240       | 1,3444                     | 1,3295 | 1,3417 | 1,33853333 | 1,3368         | 0,12966288 |
| 360       | 1,3453                     | 1,3299 | 1,3422 | 1,33913333 | 1,3368         | 0,17454618 |
| 480       | 1,3461                     | 1,3305 | 1,3425 | 1,3397     | 1,3368         | 0,21693597 |
| 504       | 1,3463                     | 1,331  | 1,3429 | 1,34006667 | 1,3368         | 0,24436465 |
| 528       | 1,3464                     | 1,3312 | 1,343  | 1,3402     | 1,3368         | 0,25433872 |
| 648       | 1,347                      | 1,3315 | 1,3433 | 1,3406     | 1,3368         | 0,28426092 |
| 672       | 1,347                      | 1,3315 | 1,3434 | 1,34063333 | 1,3368         | 0,28675444 |
| 696       | 1,347                      | 1,3316 | 1,3434 | 1,34066667 | 1,3368         | 0,28924796 |
| 720       | 1,3471                     | 1,3317 | 1,3435 | 1,34076667 | 1,3368         | 0,29672851 |
| 748       | 1,347                      | 1,3318 | 1,3435 | 1,34076667 | 1,3368         | 0,29672851 |
| 820       | 1,3472                     | 1,3319 | 1,3437 | 1,34093333 | 1,3368         | 0,30919609 |
| 848       | 1,3474                     | 1,332  | 1,3438 | 1,34106667 | 1,3368         | 0,31917016 |
| 872       | 1,3475                     | 1,332  | 1,3438 | 1,3411     | 1,3368         | 0,32166367 |
| 992       | 1,3481                     | 1,3323 | 1,3445 | 1,34163333 | 1,3368         | 0,36155994 |
| 1016      | 1,3481                     | 1,3323 | 1,3445 | 1,34163333 | 1,3368         | 0,36155994 |
| 1030      | 1,3481                     | 1,3323 | 1,3445 | 1,34163333 | 1,3368         | 0,36155994 |

## PP/PJD Rec 2

| Temps (h) | Masse de l'échantillon (g) |        |        |            |                | Taux       |
|-----------|----------------------------|--------|--------|------------|----------------|------------|
|           | 21                         | 22     | 23     | Moyenne    | m <sub>o</sub> |            |
| 0         | 1,3449                     | 1,338  | 1,3484 | 1,34376667 | 1,34376667     | 0          |
| 24        | 1,3451                     | 1,34   | 1,3486 | 1,34456667 | 1,34376667     | 0,0595339  |
| 48        | 1,3452                     | 1,3401 | 1,3486 | 1,34463333 | 1,34376667     | 0,06449508 |
| 72        | 1,3453                     | 1,3402 | 1,3487 | 1,34473333 | 1,34376667     | 0,07193684 |
| 96        | 1,3453                     | 1,3403 | 1,3489 | 1,34483333 | 1,34376667     | 0,07937861 |
| 168       | 1,3458                     | 1,3408 | 1,3494 | 1,34533333 | 1,34376667     | 0,11658745 |
| 192       | 1,346                      | 1,341  | 1,3495 | 1,3455     | 1,34376667     | 0,1289904  |
| 216       | 1,3463                     | 1,3411 | 1,3497 | 1,3457     | 1,34376667     | 0,14387394 |
| 240       | 1,3465                     | 1,3414 | 1,3499 | 1,34593333 | 1,34376667     | 0,16123806 |
| 360       | 1,3471                     | 1,3418 | 1,3507 | 1,34653333 | 1,34376667     | 0,20588867 |

|      |        |        |        |            |            |            |
|------|--------|--------|--------|------------|------------|------------|
| 480  | 1,3473 | 1,3421 | 1,3511 | 1,34683333 | 1,34376667 | 0,22821398 |
| 504  | 1,3475 | 1,3422 | 1,3513 | 1,347      | 1,34376667 | 0,24061692 |
| 528  | 1,3476 | 1,3423 | 1,3514 | 1,3471     | 1,34376667 | 0,24805869 |
| 648  | 1,3479 | 1,3426 | 1,3518 | 1,34743333 | 1,34376667 | 0,27286458 |
| 672  | 1,348  | 1,3427 | 1,352  | 1,34756667 | 1,34376667 | 0,28278694 |
| 696  | 1,3481 | 1,3428 | 1,3521 | 1,34766667 | 1,34376667 | 0,29022871 |
| 720  | 1,3482 | 1,3429 | 1,3522 | 1,34776667 | 1,34376667 | 0,29767048 |
| 748  | 1,3483 | 1,343  | 1,3523 | 1,34786667 | 1,34376667 | 0,30511225 |
| 820  | 1,3488 | 1,3434 | 1,3526 | 1,34826667 | 1,34376667 | 0,33487932 |
| 848  | 1,3489 | 1,3434 | 1,3527 | 1,34833333 | 1,34376667 | 0,3398405  |
| 872  | 1,349  | 1,3435 | 1,3527 | 1,3484     | 1,34376667 | 0,34480168 |
| 992  | 1,3491 | 1,3438 | 1,3528 | 1,34856667 | 1,34376667 | 0,35720462 |
| 1016 | 1,3491 | 1,3438 | 1,3528 | 1,34856667 | 1,34376667 | 0,35720462 |
| 1030 | 1,3491 | 1,3438 | 1,3528 | 1,34856667 | 1,34376667 | 0,35720462 |

## PP/PJD Rec 4

| (h)  | 41     | 42     | 43     | Moyenne    | m <sub>0</sub> | Taux       |
|------|--------|--------|--------|------------|----------------|------------|
| 0    | 1,3525 | 1,3537 | 1,3491 | 1,35176667 | 1,35176667     | 0          |
| 24   | 1,3526 | 1,3538 | 1,3492 | 1,35186667 | 1,35176667     | 0,00739748 |
| 48   | 1,3526 | 1,3538 | 1,3493 | 1,3519     | 1,35176667     | 0,00986339 |
| 72   | 1,3527 | 1,3539 | 1,3494 | 1,352      | 1,35176667     | 0,01726112 |
| 96   | 1,3529 | 1,354  | 1,3495 | 1,35213333 | 1,35176667     | 0,02712475 |
| 168  | 1,3536 | 1,3548 | 1,3502 | 1,35286667 | 1,35176667     | 0,08137474 |
| 192  | 1,3538 | 1,355  | 1,3503 | 1,35303333 | 1,35176667     | 0,09370429 |
| 216  | 1,354  | 1,3552 | 1,3505 | 1,35323333 | 1,35176667     | 0,10849974 |
| 240  | 1,3542 | 1,3554 | 1,3507 | 1,35343333 | 1,35176667     | 0,12329519 |
| 360  | 1,3548 | 1,3559 | 1,3512 | 1,35396667 | 1,35176667     | 0,16274973 |
| 480  | 1,3552 | 1,3563 | 1,3517 | 1,3544     | 1,35176667     | 0,19480655 |
| 504  | 1,3554 | 1,3563 | 1,3518 | 1,3545     | 1,35176667     | 0,20220428 |
| 528  | 1,3554 | 1,3564 | 1,3519 | 1,35456667 | 1,35176667     | 0,20713609 |
| 648  | 1,3557 | 1,3569 | 1,3523 | 1,35496667 | 1,35176667     | 0,236727   |
| 672  | 1,3557 | 1,3569 | 1,3524 | 1,355      | 1,35176667     | 0,23919291 |
| 696  | 1,3558 | 1,357  | 1,3524 | 1,35506667 | 1,35176667     | 0,24412473 |
| 720  | 1,3558 | 1,3571 | 1,3525 | 1,35513333 | 1,35176667     | 0,24905654 |
| 748  | 1,3559 | 1,3571 | 1,3526 | 1,3552     | 1,35176667     | 0,25398836 |
| 820  | 1,3563 | 1,3575 | 1,3529 | 1,35556667 | 1,35176667     | 0,28111336 |
| 848  | 1,3564 | 1,3576 | 1,353  | 1,35566667 | 1,35176667     | 0,28851108 |
| 872  | 1,3565 | 1,3576 | 1,353  | 1,3557     | 1,35176667     | 0,29097699 |
| 992  | 1,3567 | 1,3577 | 1,3532 | 1,35586667 | 1,35176667     | 0,30330654 |
| 1016 | 1,3567 | 1,3577 | 1,3532 | 1,35586667 | 1,35176667     | 0,30330654 |
| 1030 | 1,3567 | 1,3577 | 1,3532 | 1,35586667 | 1,35176667     | 0,30330654 |

## A.2. Résultats du test de l'indice de fluidité (IF)

| Echantillon | PP Rec 0 | PP Rec 2 | PP Rec 4 | PP-PJD Rec 0 | PP-PJD Rec 2 | PP-PJD Rec 4 |
|-------------|----------|----------|----------|--------------|--------------|--------------|
| 1           | 0,1224   | 0,0716   | 0,1059   | 0,0985       | 0,133        | 0,1179       |
| 2           | 0,1172   | 0,078    | 0,1152   | 0,0994       | 0,1136       | 0,0985       |
| 3           | 0,149    | 0,0814   | 0,1096   | 0,1054       | 0,107        | 0,1176       |
| 4           | 0,1051   | 0,0908   | 0,1278   | 0,1004       | 0,1106       | 0,1234       |
| 5           | 0,1398   | 0,1044   | 0,1135   | 0,0988       | 0,1195       | 0,1237       |
| Moy         | 0,1267   | 0,08524  | 0,1144   | 0,1005       | 0,11674      | 0,11622      |

## A.3. Résultats du test de la densité

| Echantillon  | Essai 1 | Essai 2 | Moyenne |
|--------------|---------|---------|---------|
| PP Rec 0     | 0,9057  | 0,9067  | 0,9062  |
| PP Rec 2     | 0,9049  | 0,9044  | 0,90465 |
| PP Rec 4     | 0,9046  | 0,9048  | 0,9047  |
| PP/FPJ Rec 0 | 0,934   | 0,9358  | 0,9349  |
| PP/FPJ Rec 2 | 0,9358  | 0,9374  | 0,9366  |
| PP/FPJ Rec 4 | 0,938   | 0,9403  | 0,93915 |

## A.4. Résultats du test de traction mécanique

| Cycle        | Allongement à la Rupture (%) | Module d'Young E (MPa) | Contrainte seuil (MPa) |
|--------------|------------------------------|------------------------|------------------------|
| PP-PJD Rec 0 | 11,06                        | 1117,25                | 38,25                  |
| PP-PJD Rec 2 | 10,66                        | 1139,28                | 37,2                   |
| PP-PJD Rec 4 | 13,13                        | 1214,18                | 38,75                  |
| PP Rec 0     | 28,24                        | 1095,37                | 42,06                  |
| PP Rec 2     | 25,51                        | 1142,46                | 39,75                  |
| PP Rec 4     | 27,52                        | 1234,56                | 39,45                  |