

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A/Mira de Béjaïa
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : polymères et composites

Thème

L'influence de la Cloisite 30B sur les propriétés physiques, mécaniques et morphologiques des composites à base de polypropylène et le papier journal désencré

Présenté par :

M^{elle} SAAOUI Dalila

M^{elle} IZRAREN Zouina

Soutenu devant le jury composé de :

Président *P_r* A. BOUKEROU

Promoteur *P_r* H. DJIDJELLI

Copromoteurs *D_r* NA.CHIBANI et CH.IHAMOUCHEN

Promotion 2013/2014

Dédicaces

Je dédie ce travail,

A mes chères Parents qui mon toujours soutenues durant toutes mes années d'études.

A mon frère Rafik et mes sœurs (Djaouida, Ines et Dahia).

A nadir et sa famille.

A mes grands-mères.

A mes amies particulièrement (Souad ryma et Djamila)

A mon binôme et toute sa famille

Dalila

Dédicaces

Tout d'abord, louange à " Allah " qui m'a guidé sur le chemin droit tout au long du travail et m'a inspiré les bons pas et les justes réflexes. Sans sa miséricorde, ce travail n'aura pas abouti

À mes très chers frères NADIR, HAFID, OUAHAB et mon cher père MAHMOUD qui ont toujours été à mes cotés durant toutes ces années et que Dieu les bénissent et les protèges de tout mal.

A la mémoire de mes grands parents. A tout mes oncles surtout ALLAOUA qui est toujours à mes coté.

A ma binôme DALILA et sa famille surtout sa sœur DJAOUIDA merci pour ton aide. Mes amies et mes camarades, Mes enseignants et mes collègues d'étude. Et à mes copines de chambres.

A la gentillesse des personnes qui nous ont aidés.

A tous ceux qui m'ont illuminé la voie de la science.

A ma mère que dieu l'accueil dans son vaste paradis.

Rosa

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés de L'Université A. MIRA de Béjaïa. On tient à remercier son Directeur, le Professeur M. KACI, pour nous avoir accueillie dans son laboratoire.

Nos sincères remerciements vont à notre promoteur le professeur H. DJIDJELLI. On tient à lui exprimer notre profonde gratitude pour avoir proposé et encadré ce travail, sa disponibilité, son aide, surtout sa gentillesse et son soutien tout au long de ce travail, Merci Monsieur.

On tient à remercier Monsieur A. BOUKEROU, Professeur à l'université A. Mira de Béjaïa de nous avoir fait l'honneur de présider le jury. Nos remerciements vont également aux membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce travail. Nous remercions également nos deux co-promotrices Mme. Nacera CHIBANI et Mme. Chadia IHAMOUCHEM pour leurs aides et leurs encouragements.

On tient également à remercier l'ensemble du personnel des entreprises BATELEC et ALL PLAST (akbou) et CATEL (Alger), laboratoire de l'Université de Sétif pour leur accueil et leur aide précieuse durant la réalisation de nos tests.

Nous remercions toute l'équipe du labo9 en particulier Mme NEDJEMA Samira. On tient aussi à remercier tous les techniciens des Laboratoire de Génie des Procédés de l'université de Béjaïa particulièrement "khadidja et Wahiba".

Table des matières

Table des Matières	1
Liste des Abréviations	11
Introduction générale	13
1 Généralités sur les Matériaux Composites	15
1.1 Historique	15
1.2 Qu'est ce qu'un composite?	16
1.3 Constitution d'un matériau composite	17
1.3.1 Matrice	17
1.3.2 Les renforts	21
1.4 Le papier journal	25
1.4.1 Les grandes familles de papier	25
1.4.2 Procèdes de fabrication de la pâte à papier et du papier	26
1.5 Avantages et limites des charges lignocellulosiques	28
1.5.1 Avantages des charges lignocellulosiques	28
1.5.2 Limites des charges lignocellulosiques	28
1.6 Les arguments en faveur du recyclage	28
2 Les nanocomposites	30
2.1 Minéraux argileux	31
2.1.1 argiles	31
2.1.2 Les types de minéraux argileux	31

2.1.3	La montmorillonite	32
2.2	Nanocomposites	34
2.2.1	Définition des nanocomposites	34
2.2.2	Intercalation/exfoliation de la montmorillonite	34
2.2.3	Morphologies des nanocomposites	36
2.2.4	Méthodes de préparation des nano composite à base d'argile	37
2.3	Propriétés et applications des Nanocomposites	39
2.3.1	Comportements mécaniques	40
2.3.2	Propriétés barrières	40
2.4	Composites polymères/fibres naturelles/argile	40
3	Rappels bibliographiques sur les composites et nanocomposites à base de polypropylène	42
4	Présentation des matériaux utilisés et techniques expérimentales	46
4.1	Matériaux utilisés	46
4.1.1	Le polypropylène	46
4.1.2	La Charge	47
4.1.3	Hydroxyde de sodium	48
4.1.4	Peroxyde d'hydrogène	48
4.1.5	Nanocharge (Cloisite 30B)	49
4.2	Techniques expérimentales	50
4.2.1	Désencrage du papier de journal	50
4.2.2	Elaboration des composite PP/PJD et nanocomposite PP/PJD/MMT	51
4.3	Techniques de caractérisation	53
4.3.1	Difraction des rayons X (DRX)	53
4.3.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)	55
4.3.3	Propriétés physiques	56
4.3.4	Caractérisation mécanique par traction	59
4.3.5	Propriétés thermiques	61
5	Resultats et discussions	64
5.1	Partie I : Caractérisation de la fibre	65

5.1.1	Analyse spectroscopique (IR-TF)	65
5.1.2	La diffraction des rayons X (DRX)	66
5.1.3	Microscopie électronique à balayage	67
5.1.4	Aanalyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	68
5.2	Partie II : l'effet de désencrage sur les propriétés des composites	71
5.2.1	La diffraction des rayons X (DRX)	71
5.2.2	Etude morphologique	72
5.2.3	Test de densité	73
5.2.4	Indice de fluidité (Melt flow index " MFI ")	73
5.2.5	Absorption d'eau	74
5.2.6	Caractérisation mécanique des composites par traction	75
5.3	Partie III : Influence de la Cloisite 30B sur les propriétés des composites PP/PJD	78
5.3.1	Diffraction des rayons X des nanocomposite PP/PJD/Cloisite 30B	78
5.3.2	Caractérisation morphologique	80
5.3.3	Le test de densité	81
5.3.4	Indice de fluidité (MFI)	82
5.3.5	Test d'absorption d'eau	83
5.3.6	Caractérisation mécanique des nanocomposites par traction	84
	Conclusion générale	88
	Perspectives	89
	Bibliographie	90
	Annexes	97
	Résumé	105

Table des figures

1.1	Schéma d'un composite idéal.[6]	16
1.2	Synthèse du polypropylène.[4]	19
1.3	Structure chimique du polypropylène isotactique.[4]	20
1.4	Les différents types de fibres naturelles.[8]	22
1.5	Structure chimique de la cellulose.[13]	22
1.6	Représentation structurale de la cellulose dans une fibre. [4]	23
1.7	Structure chimique de l'hémicellulose. [6]	24
1.8	Structure chimique de lignine.[12]	25
1.9	Recyclage de différents matériaux. [18]	29
2.1	Organisation multi-échelles de la montmorillonite.[23]	32
2.2	Structure de la montmorillonite.[25]	33
2.3	Structure idéalisée de tensioactifs intercalés entre les feuillets d'un phyllosilicates. a) monocouche, b) bicouche, c) pseudotrimoléculaires, d) paraffiniques. [28]	34
2.4	Microcomposite, b) Nanocomposite intercalé,c) anocomposite exfolié.[1]	35
2.5	Modification de l'argile par un échange d'ion (l'ion Mn^+ est remplacé par un ion alkylammonium).[27]	36
2.6	Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites .[28]	36
2.7	Schéma d'élaboration de nanocomposite polymère/Argile par voie in-situ.	37
2.8	Schéma d'élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ	38
2.9	Schéma d'élaboration de nanocomposite par mélange à l'état fondu [29]	39
2.10	Schématisation de la tortuosité au sein d'un nanocomposite à charge lamellaire et du cheminement probable des particules de gaz.	40

4.1	Photographies de la fibre brut et desencré (a) PJB et (b) PJD	47
4.2	Structure de l'ion quaternaire utilisé pour préparer la Cloisite 30B.[45]	49
4.3	Les montages de désencrage et de la filtration du papier de journal.	50
4.4	Composition massique des différentes formulations.	51
4.5	Photographie de la micro - extrudeuse bi-vis utilisée	52
4.6	(1) :Vue de face de l'éprouvette dans le moule, (2) : Présentation du fourreau.	53
4.7	Diffractogramme type de la fibre de papier journal désencrée entre 10 et 70°. Iam correspond à l'intensité diffractée à $2\theta = 18$; I002 est l'intensité diffractée à $2\theta = 22,4^\circ$	55
4.8	Photographie de la machine de DRX expert prof panalytical.	55
4.9	Photographie du densimètre.	57
4.10	Photographie du densimètre.	58
4.11	photographie du montage du test d'absorption d'eau.	58
4.12	Forme des éprouvettes utilisées pour les essais de traction.	60
4.13	Courbe de traction	61
4.14	Photographie de l'appareil (MEB)	63
5.1	Spectre (IRTF) de la fibre de papier journal brut et desencré (PJB et PJD).	65
5.2	Spectres de diffractions des rayons X de la fibre papier journal brut et desencré.	67
5.3	Analyse morphologique de la a)FPJB et b) FPJD	68
5.4	Thermogrammes ATG de la fibre de papier journal brut et desencré.	69
5.5	Thermogrammes DTG de la fibre de papier journal brut et desencré.	70
5.6	Spectres DRX des composites PP/PJD et PP/PJB	71
5.7	Micrographie en MEB de la surface fracturée du PP/PJB(A) et PP/PJD(B).	72
5.8	Evolution de la densité du PP/PJD et du PP/PJB.	73
5.9	Evolution de l'indice de fluidité des composites PP/PJ en fonction de type de charge.	74
5.10	Evolution du taux d'absorption d'eau des composites PP/PJD et PP/PJB.	75
5.11	Evolution de la contrainte à la rupture des composites PP/FPJ en fonction du Type de charge.	76
5.12	Evolution de l'allongement à la rupture des composites PP/FPJ en fonction du type de charge	77
5.13	Evolution de le modul d'Yong à la rupture des composites PP/FPJ en fonction du type de charge.	78

5.14 Spectres DRX des nanocomposites PP/PJD/C30B à 3 et 5%.	79
5.15 Spectres DRX du composite PP/PJD et nanocomposites PP/PJD/C30B à 3% et 5% . . .	80
5.16 Micrographie en MEB de la surface fracturée des nanocomposites.	81
5.17 Evolution de la densité des nanocomposites en fonction du taux d'argile	81
5.18 Evolution de l'indice de fluidité et le Taux de cristallinité en fonction du taux d'argile. . .	82
5.19 Taux d'absorption d'eau des différents échantillons.	84
5.20 Evolution de la contrainte à la rupture des nanocomposites en fonction du taux de la C30B.	85
5.21 Evolution de l'allongement à la rupture des nanocomposites en fonction du taux de la C30B.	86
5.22 Evolution du module d'Young des nanocomposites en fonction du taux de la C30B. . . .	87

Liste des tableaux

1.1	Propriétés du polypropylène [10]	20
4.1	Propriétés du polypropylène utilisé 100-GA03.	47
4.2	Principales caractéristiques de la fibre de papier journal.	48
4.3	Principales caractéristiques de l'hydroxyde de sodium.	48
4.4	Principales caractéristiques de l'hydroxyde de sodium	48
4.5	Caractéristiques principales de la Cloisite 30B.[44]	49
5.1	Valeurs de taux de cristallinité des différentes formulations	72

- PP** : Polypropylène.
- PVC** : Polychlorure de vinyle
- PE** : Polyéthylène.
- PLSN** : Polymer Layered Silicate nanocomposite.
- PEHD** : Polyéthylène haute densité.
- WPC** : Wood Plastic Composite.
- FPJD** : Fibre de papier journal désencrée.
- POE** : Polyoxyde d'éthylène.
- PJB** : Papier journal brut.
- PJDT** : Papier journal désencré traité.
- PP-g-Ma** : Anhydride maléique greffé polypropylène.
- PEHD_r** : Polyéthylène haute densité recyclé
- PLA** : Poly acide lactique
- PP/FC** : Polypropylène/ fibre de coco.
- CI** : Cellulose industrielle.
- C15A** : Cloisite 15A.
- F0** : PP vierge.
- F2** : PP/PJD.
- F4** : PP/PJD/5C30B.
- ATG** : Analyse thermogravimétrique.
- IRTF** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
- MEB** : Microscope électronique à balayage.
- MET** : Microscopie électronique à transmission.
- m_i : Masse initiale.
- Abs** : Taux d'absorption d'eau.
- CMO** : Composites à matrices organiques.
- CMC** : Composites à matrices céramiques.
- CMM** : Composites à matrices métalliques.
- PEBD** : Polyéthylène basse densité.
- MMT** : La montmorillonite.
- PVA** : Polyvinylalcool.

FPJB : Fibre de papier journal brut.

PJD : Papier journal désencré.

MAPP : L'anhydride maléique.

C30B : Cloisite 30B.

C20A : Cloisite 20A.

F1 : PP/PJB.

F3 : PP/PJD/3C30B.

DTG : Dérivée de la thermogravimétrie (vitesse de perte de masse).

DRX : Diffraction des rayons X.

m_f : Masse finale.

Introduction générale

L'amélioration de la qualité de notre vie quotidienne constitue depuis toujours une des préoccupations majeures. C'est dans ce cadre que s'inscrit la recherche de produire de nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement.

L'utilisation des matériaux composites dans les applications industrielles tend à augmenter depuis plusieurs années, et cela dans toutes les industries : automobile, aéronautique, spatiale, marine, ferroviaire ou encore sportive, médicale et nucléaire. Les performances en termes de gain massique, de propriétés mécaniques et de fabrication offrent de nombreuses possibilités d'applications, parfois très complexes. Les activités de recherche propres à ces matériaux sont également très présentes dans les laboratoires du monde entier pour permettre de mieux comprendre le comportement des structures composites à travers de nombreux thèmes d'études, dans le but d'optimiser leur utilisation et leur adéquation avec l'application industrielle. [1]

Les études montrent que les décharges sont constituées d'environ 32% de papier avec les plus importantes composantes de ces déchets provenant de vieux journaux imprimés, la possibilité d'employer ces déchets de papier dans le développement des composites est très attrayante, particulièrement en ce qui concerne la grande quantité de journal produite. Le renforcement des polymères par les fibres végétales tel que le papier présentent des propriétés mécaniques spécifiques importantes. Ces fibres peuvent se substituer aux fibres de verre dans de nombreux domaines ou permettre d'atteindre de nouveaux marchés. [2]

Les phénomènes à l'interface fibre/matrice sont particulièrement importants : par exemple, il existe un problème récurrent de compatibilité, à priori, entre les fibres végétales hydrophiles et la plupart des matrices qui sont généralement hydrophobes. Les propriétés rhéologiques et mécaniques des composites étant fortement liées aux propriétés à l'interface, une mauvaise interface aura des conséquences néfastes sur les performances du matériau. Pour modifier et contrôler cette interface. [3]

Plusieurs études dans le passé ont déjà étudié les modifications des propriétés de surface des fibres de cellulose afin d'améliorer leur adhésion avec une matrice polymérique et réduire l'absorption d'humidité.

L'introduction de la nanocharge offrent de nouvelles possibilités d'améliorer les propriétés des composites. Les nanocomposites fibres lignocellulosiques/polymères/nanocharges pourraient être une nouvelle approche prometteuse pour obtenir des produits efficaces avec de meilleures propriétés physiques, thermiques et mécaniques. En général, dans les nanocomposites classiques, si l'argile est bien intercalé/exfolié et dispersé dans la matrice, les propriétés mécaniques sont très nettement améliorées. Peu de tentatives ont cependant été accomplies à cet égard.[4]

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'effet de l'ajout d'argile (Cloisite 30B) sur les propriétés physico-mécaniques et morphologiques du composite PP/Fibre de papier journal désencré.

L'étude bibliographique présentée dans **Le 1^{er} et 2^{eme} chapitre** est consacrée principalement à l'état d'art sur les micro-nanocomposites, aux généralités sur la matrice polypropylène, les matériaux composites et les nanocomposites.

Dans le **Le 3^{eme} chapitre** sont synthétisés quelques travaux de référence sur ce sujet.

Le 4^{eme} chapitre concerne la présentation des matériaux et des techniques expérimentales, le procédé de mélangeage et de transformation ainsi que, les techniques de caractérisations utilisées.

Le 5^{eme} chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus et il subdivisé en trois parties : la première partie concerne la caractérisation de la fibre et la deuxième partie pour l'effet de désencrage sur les propriétés des composites et la dernière présente l'effet de la Cloisite 30B sur les propriétés des composites PP/PJD.

Enfin, une conclusion générale reprendra les principaux résultats obtenus dans cette étude et les perspectives pour donner une suite à ce travail.

Généralités sur les Matériaux Composites

Introduction

De nombreuses technologies modernes font appel à des matériaux composites dotés de propriétés que ne peuvent pas offrir les matériaux traditionnels (métaux, céramiques et polymères). Ces technologies trouvent une application dans des domaines tels que l'industrie aérospatiale, la construction automobile, la fabrication d'appareils de plongée ou d'objets sportifs, ou des matériaux de construction légers, robustes, rigides et capables de résister aux chocs, à l'abrasion et à la corrosion.

Le but de la fabrication d'un matériau composite est de profiter des propriétés reconnues de chaque composant afin d'en constituer un qui sera mieux adapté à certaines applications. Un composite est un matériau qui essaie de combiner les propriétés de ses composants (généralement une matrice polymérique et un renfort) pour permettre d'améliorer certaines caractéristiques comme la résistance à la rupture, ou la rigidité, pour des composites à usages mécaniques. Auparavant, les matériaux composites étaient le plus souvent des matrices thermoplastique ou thermodurcissable renforcées de fibres de carbone, de verre, Toutefois, ces dernières années, les matériaux composites renforcés avec des fibres naturelles attirent l'attention des chercheurs parce qu'ils pourraient être une solution efficace pour résoudre les problèmes d'environnement, de biodégradabilité et d'épuisement du pétrole.[4]

1.1 Historique

Les matériaux composites sont vieux comme le monde. Il y a plusieurs millénaires, les artisans de l'Égypte ancienne augmentaient déjà les propriétés mécaniques des briques par une adjonction de paille courte à l'argile fraîche. Certains matériaux naturels comme le bois (fibre de cellulose dans une matrice

de lignine) et l'os (mélange complexe de collagène et de phosphate de calcium) sont des matériaux composites.[4]

D'ailleurs, en 1823, Charles Macintosh créa l'imperméable avec du caoutchouc sur des tissus comme le coton, François Hennebique dépose le brevet du béton armé, en 1892. En effet, les composites bois-plastique (WPCs) ont apparus en Italie en 1970, puis popularisés en Amérique du Nord au début des années 1990. Les matériaux composites à base des fibres végétales sont largement utilisés dans divers domaines d'application, Aéronautique, automobile, construction et ameublement. [5]

1.2 Qu'est ce qu'un composite ?

C'est un assemblage d'au moins deux matériaux. Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés que les éléments seuls ne possèdent pas. Il est constitué de renfort qui assure la tenue mécanique et d'une protection appelée matrice (voir **la figure 1.1**). Une interphase se crée entre les deux constituants et aura le rôle de transmettre les contraintes de l'un à l'autre d'où l'établissement d'une bonne adhérence.[4]

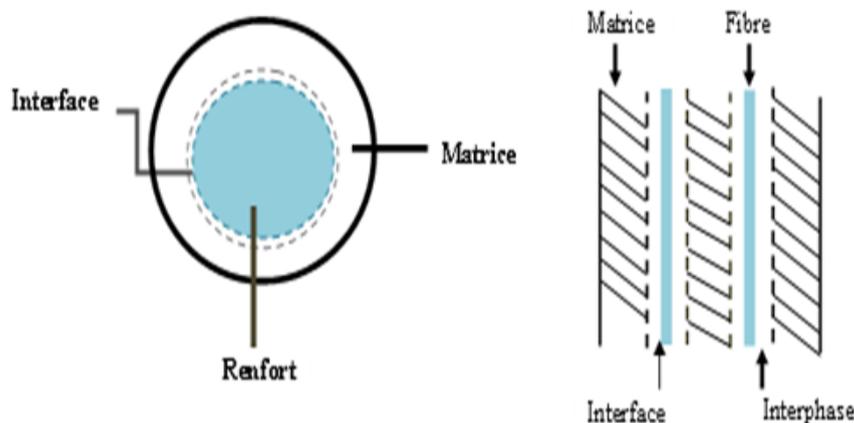


FIGURE 1.1 – Schéma d'un composite idéal.[5]

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice :

- les composites à matrices organiques (CMO) qui constituent les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle (90% des volumes)
- les composites à matrices céramiques (CMC) réservés aux composites travaillant à haute température comme le spatial, le nucléaire et le militaire. Ils peuvent être utilisés au delà de $1000^{\circ}C$

- les composites à matrices métalliques (CMM) qui sont utilisés jusqu'à 600°C .

les composites à matrices métalliques (CMM) qui sont utilisés jusqu'à 600°C . Les matériaux composites disposent d'atouts par rapport à des produits concurrents. Ils apportent de nombreux avantages : grande résistance à la fatigue, de la chaleur et de la corrosion, insensibles aux produits chimiques comme les graisses, huiles, liquides hydrauliques, peintures, solvants, pétrole.[4]

1.3 Constitution d'un matériau composite

1.3.1 Matrice

La matrice et l'un des constituants de base des matériaux composites qui revêt trois fonctions principales : la répartition de la charge mécanique sur tout le renfort, la cohésion des fibres par une meilleure homogénéisation de l'ensemble et la protection des renforts vis à vis du milieu extérieur (chocs mécaniques ou thermiques).

Les plus grandes catégories de polymères les plus utilisées pour élaborer des composites WPCs sont : les élastomères, les matériaux polymères réticulés dits thermodurcissables (époxy, polyuréthane, colles phénoliques) et les thermoplastiques qui contrairement aux précédents ont la capacité d'être moulés, mis en forme une fois leurs températures suffisamment élevées (PP, PE, PVC). [5]

1.3.1.1 Les élastomères (caoutchouc)

Les élastomères se placent entre les deux autres catégories. Ils sont moins rigides que les thermodurcissables grâce à un plus faible degré de polymérisation. Les liaisons transverses y sont moins nombreuses. Comme les thermodurcissables ils ne peuvent être fondus. Ces liaisons chimiques forcent les molécules à revenir immédiatement à leur configuration originale après une déformation et on dit qu'ils ont un comportement caoutchouteux. Parmi les élastomères on trouve le polyisoprène ou caoutchouc naturel, le polybutadiène, le polyisobutylène, et les polyuréthanes.[7]

1.3.1.2 Les thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables ont été largement utilisés en tant qu'adhésifs de haute performance et aussi comme matrices pour la fabrication et l'obtention de composites grâce à leurs propriétés mécaniques et thermiques. Un matériau thermodurcissable peut être défini comme une structure dans laquelle un réseau tridimensionnel (irréversible) est formé par liaisons chimiques. Le réseau thermodur obtenu ne peut pas être dissous par des solvants, il présente aussi une bonne stabilité thermo - mécanique. Cependant leur fragilité (faible résistance à l'impact et à la fissuration) en limite l'emploi. L'incorporation et

la dispersion d'une seconde phase (thermoplastique ou élastomère), sont une alternative pour améliorer cette situation. Cette deuxième phase joue le rôle de concentrateur de contraintes et de régulateur de la déformation avant l'apparition de fissures et pendant la propagation des fissures. [2]

1.3.1.3 Les 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. En effet, une partie des macromolécules se replie sur elle-même à des températures adéquates et s'assemble avec des chaînes voisines. C'est ainsi que se forme un réseau ordonné sous forme de cristallites. Une partie des macromolécules appartient donc à une ou plusieurs cristallites, mais aussi à la phase amorphe voisine. Il est à noter que ces structures ordonnées améliorent considérablement les propriétés mécaniques de ces 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. 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. Par refroidissement, le thermoplastique peut donc être solidifié en épousant la forme souhaitée. [9]

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. Même d'une manière indéfinie, il n'en résulte que très peu de modifications chimiques qui viennent altérer les propriétés. S'il y a lieu, il s'agirait plutôt d'une modification de l'agencement intermoléculaire (volume libre). Cette aptitude à être recyclés distingue les thermoplastiques des thermodurcissables. 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 cellulosiques ayant fait l'objet de modification chimique, comptent parmi les thermoplastiques comme les acétates de cellulose.[8]

1.3.1.3.1 Le polypropylène

Pour ce présent travail nous nous sommes intéressés à une matrice thermoplastique qui est le Polypro-

pylène, du fait qu'il possède d'excellentes propriétés. Le polypropylène est largement utilisé dans diverses industries telles que l'automobile, construction, emballage alimentaire et même dans le domaine médical. La diversité d'application du polypropylène n'est pas du tout un hasard, mais elle résulte du fait, qu'il possède de très bonnes résistances chimiques, basse densité, un point de fusion relativement élevé. Le polypropylène se présente de nos jours 22 % en masse dans la production mondiale des thermoplastiques.

Le polypropylène (PP) est une polyoléfine linéaire obtenue par polymérisation du propène via une catalyse stéréospécifique (voir la figure 1.2). Ce type de catalyse autorise la synthèse de polypropylène iso tactique qui présente les propriétés requises à un usage structural.[9]

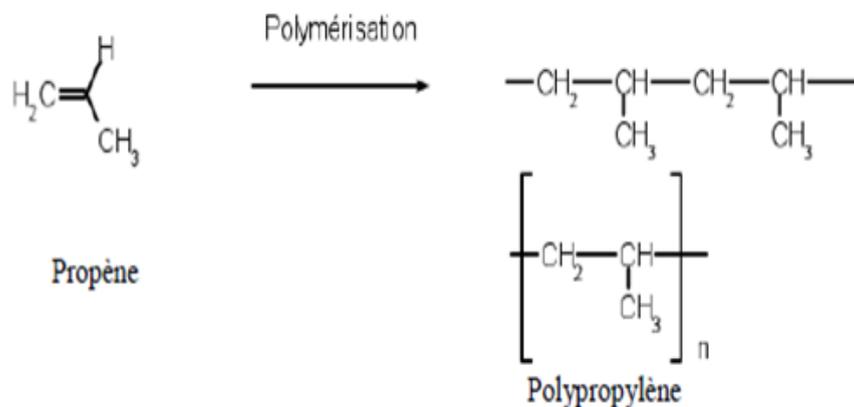


FIGURE 1.2 – Synthèse du polypropylène.[4]

A. Propriétés générales du Polypropylène

Les propriétés des polypropylènes, qu'ils soient des homopolymères ou des copolymères, dépendent de leur cristallinité, de leur masse moléculaire, de leur distribution moléculaire [10] dont certaines sont résumées sur le **tableau 1.1**.

TABLE 1.1 – Propriétés du polypropylène [10]

Propriétés	Valeurs (Unité)
Masse volumique moyenne	0.905 (g/cm^3)
Indice de fluidité à chaud : 230 C°, 2.16 Kg	2-3 (g/10min)
Le taux de cristallinité	60 et 70 (%)
Température de fusion	165-170 (°C)

Il est largement utilisé pour de nombreuses applications grâce notamment à sa faible densité, sa stabilité thermique et sa résistance à la corrosion. De plus, il peut être modifié de nombreuses manières. Le PP est un polymère très souple. Ses propriétés mécaniques, comme la rigidité et la ductilité, sont fortement affectées par son degré de cristallinité. Cette dernière peut être influencée par son histoire thermique et sa tacticité. Selon l'organisation des groupes CH_3 le long du squelette carboné, trois configurations peuvent être distinguées : isotactique, syndiotactique et atactique. [10]

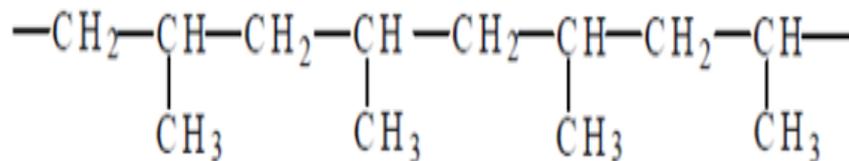


FIGURE 1.3 – Structure chimique du polypropylène isotactique.[4]

(Dans le PP syndiotactique, les groupements CH_3 sont situés alternativement de part et d'autre de la chaîne, tandis que pour le PP atactique la répartition se fait de façon aléatoire),(voir **la figure 1.3**).

B. Utilisation et les avantages du polypropylène

Il est utilisé à la fois en tant que matériau matrice et en tant que fibre. Sous sa forme massique, il sert à fabriquer, par exemple les emballages alimentaires des bouchons de bouteilles, des tiges des stylos, des boîtes à bijoux, des canettes de bière, des flacons de médicaments, des films d'emballage, des tuyaux. ...Comme fibre, le polypropylène est utilisé pour les revêtements extérieurs parce qu'il est très facile à colorer, et parce qu'il est hydrophobe. Il est aussi utilisé dans de nombreux applications tels que les matelas, les chaussures, les masques, les vêtements chirurgicaux et de laboratoire.

Avec tous les avantages décrits ci-dessus (auxquels on peut encore ajouter une haute stabilité thermique, une résistance aux substances chimiques, un prix peu élevé et la possibilité d'être recyclé) le polypropylène est un bon candidat comme matrice pour la production de composites thermoplastiques renforcés avec les fibres naturelles. Toutefois, le principal inconvénient de l'utilisation des fibres naturelles pour renforcer le PP est leur caractère hydrophile, ce qui crée une incompatibilité d'interfaces entre les fibres et le PP à caractère fortement hydrophobe. Compte tenu de cette incompatibilité et des problèmes qui en découlent, il est apparu nécessaire de mettre au point des solutions, via l'usage de traitements ou d'additifs. [12]

1.3.2 Les renforts

Le renfort est le squelette supportant les efforts mécaniques, il contribue à améliorer la résistance mécanique et la rigidité des matériaux composites. Il se présente sous forme filamentaire (organique ou inorganique comme les fibres de verre, carbone, aramide et les fibres naturelles (le lin, le sisal, le rami, le jute, le chanvre, l'abaca, le grignon d'olive). [12]

1.3.2.1 Les fibres naturelles

Les fibres naturelles sont classées généralement en fonction de leurs origines : animale, végétale et minérale. Les fibres d'origine végétale sont constituées majoritairement de cellulose et possèdent des propriétés mécaniques supérieures à celles d'origine animale. Ces dernières, telles que la laine et la soie, sont largement utilisées dans le domaine du textile. Les fibres d'origines végétales peuvent être classées en sous familles selon d'où elles ont été extraites ; graines, fruits, écorce, feuilles, bois, tiges ou canne. Les fibres naturelles ont réussi à acquérir un intérêt croissant en tant que renfort dans les composites. Cela est dû à leurs propriétés mécaniques, leurs densités particulièrement faibles et les coûts de production bas. Les rendements de plantes en fibres sont assez hauts. [13]

D'autre part, la valorisation des fibres végétales permet la réduction des impacts environnementaux par rapport à des composites conventionnels puisque ce sont des matières premières renouvelables, biodégradables, neutres vis-à-vis des émissions de CO_2 et demandant peu d'énergie pour être produites [14]. Les différents types de fibres naturelles sont présentés sur **la Figure 1.4.**

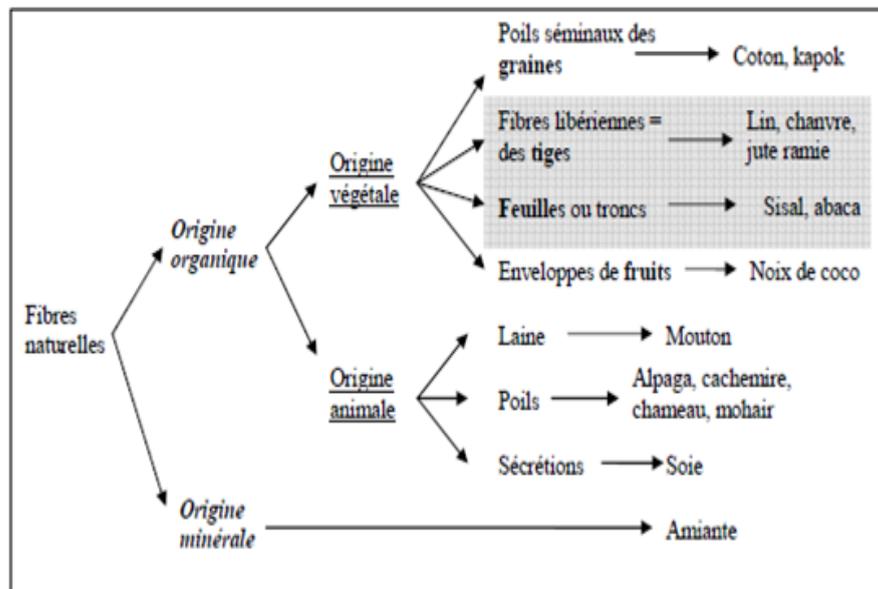


FIGURE 1.4 – Les différents types de fibres naturelles.[8]

1.3.2.2 Structure anatomique des fibres lignocellulosiques

1.3.2.2.1 Cellulose

La cellulose constitue le matériau le plus abondant sur notre planète. Il s'agit d'un polysaccharide homopolymère linéaire $(C_6H_{10}O_5)_n$ constitué de successions d'unités D-anhydroglucose reliées entre elles par des liaisons β -1,4-glycosidiques. L'unité structurale de la cellulose est appelée cellobiose.[13]

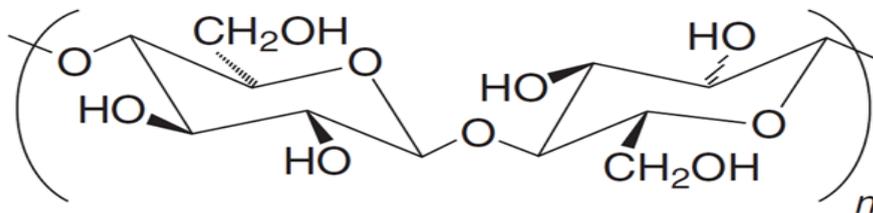


FIGURE 1.5 – Structure chimique de la cellulose.[13]

La cellulose obtenue directement à partir des plantes est dite cellulose naturelle et une fois dissoute dans différents solvants, elle est dite régénérée. La cellulose peut contenir des successions de zones cristallines et des zones amorphes. Le taux de cristallinité généralement constaté dans la cellulose est de l'ordre de 80%. Cette valeur n'est pas fixe et dépend de la zone de récolte, de la méthode d'extraction des fibres de la plante et des traitements thermiques et chimiques appliqués. Les groupes hydroxyles (OH) sont susceptibles d'être impliqués dans la formation de liaisons intra et inter chaînes de cellulose

et confèrent à celle-ci ses propriétés mécaniques (rigidité et résistance). La forte densité de liaisons hydrogènes entre les chaînes permet une orientation des zones cristallines et empêche la pénétration de solvants. Cependant, les zones amorphes possèdent moins de liaisons hydroxyles inter-chaînes et peuvent réagir avec les molécules de l'eau. Les zones cristallines possèdent des densités plus élevées que celles amorphes. La cellulose résiste fortement aux solutions basiques (17,5% en masse) et relativement faible aux agents oxydants mais, facilement hydrolysable par les solutions acides en sucres solubles dans l'eau.[13]

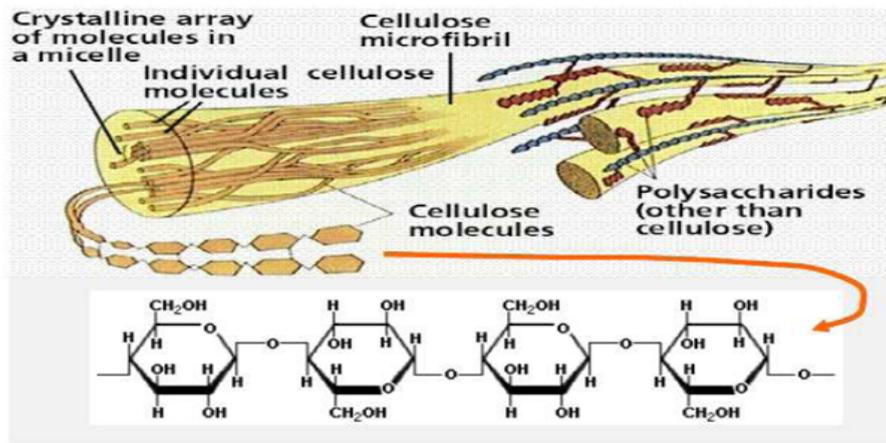


FIGURE 1.6 – Représentation structurale de la cellulose dans une fibre. [4]

1.3.2.2 Les hémicelluloses

Polysaccharides plus courts que la cellulose, ramifiés, amorphes, et présentant également un caractère hydrophile. Ces molécules représentent environ 30% du bois, et sont constitués de différents sucres (xylose, galactose, mannose,...). Leur composition, donnant différentes familles de molécules (xylanes, galactanes ou encore mannanes, selon la nature des sucres qui les constituent majoritairement), varie entre les essences : les feuillus sont majoritairement composés de xylose alors que chez les résineux, les hémicelluloses ont une proportion de galactoglucomannanes plus importante. Les hémicelluloses sont des polysaccharides non cellulosiques. Les chaînes présentent un degré de polymérisation moyen de 200, elles sont plus courtes que celles de la cellulose et sont souvent ramifiées (amorphes), par conséquent facile à fonctionnaliser. Elles sont présentes dans les parois primaires et secondaires des cellules, intimement associées à la cellulose par des liaisons hydrogène, alors qu'elles peuvent l'être à la lignine par des liaisons covalentes. Elles correspondent à un polymère dont l'unité est un sucre et leur température de décomposition est située entre $270^{\circ}C$ - $330^{\circ}C$. La structure chimique de l'hémicellulose est donnée par le schéma de **la figure 1.7**. [6]

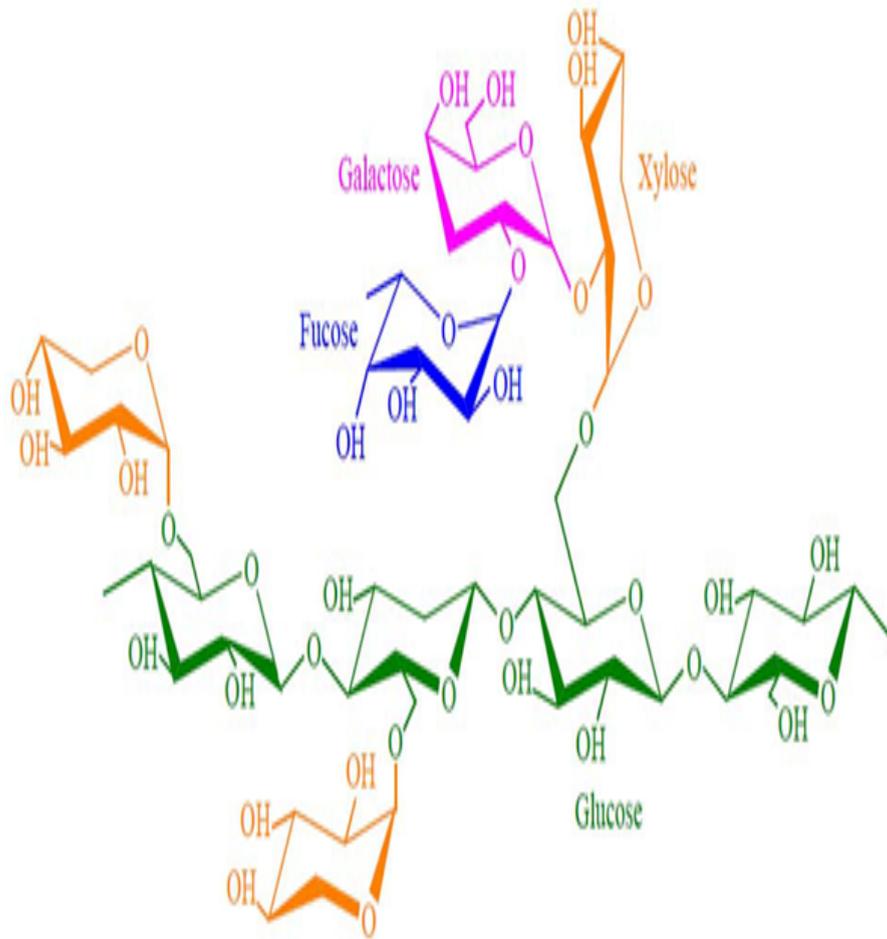


FIGURE 1.7 – Structure chimique de l'hémicellulose. [6]

1.3.2.2.3 Lignine

La lignine est après la cellulose, la matière organique renouvelable la plus abondante. Elle est constituée de polymères phénoliques tridimensionnels et ne possède pas de motifs répétitifs. La structure complexe de la lignine comprenant de nombreuses fonctions phénoliques, hydroxyles et éthers, explique sa grande réactivité. Cependant leur accessibilité est limitée par la conformation tridimensionnelle de réseau moléculaire. La lignine n'a pas de point de fusion, elle se ramollit entre 100 et 200°C. Elle se décompose à partir de 270°C. [11] La structure chimique de la lignine est donnée en Schéma de **la figure 1.8**.

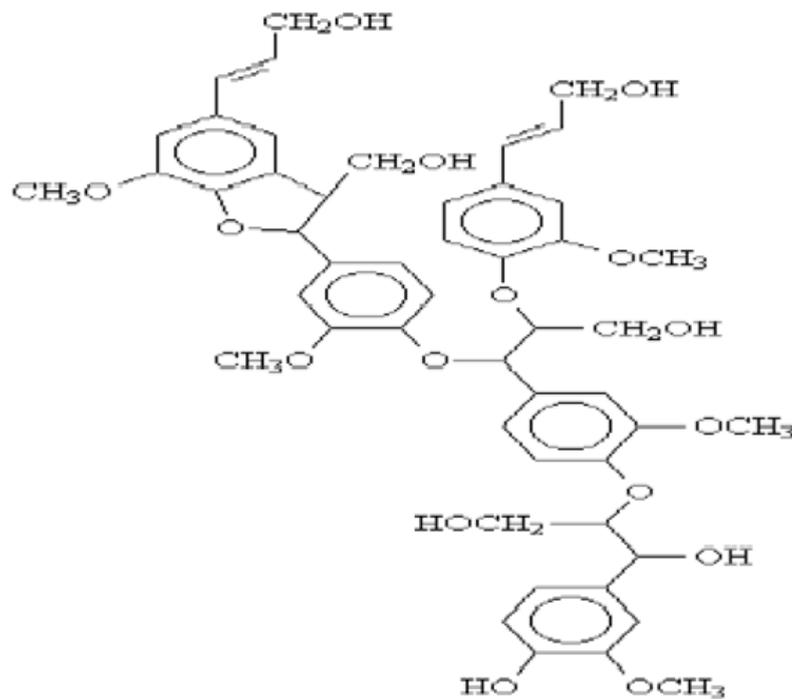


FIGURE 1.8 – Structure chimique de lignine.[12]

1.4 Le papier journal

Le mot "**papier**" est issu du mot latin "**papyrus**" lui-même issu du mot grec "**papuros**". cette matière est fabriquée à partir de fibres de cellulose végétale sous forme de feuille mince . La base du processus de fabrication du papier est composé de deux étapes : la désintégration de la matière première dans l'eau afin d'obtenir des fibres individuelles en suspension, et la formation de la feuille et/ou être évaporé après l'évaporation de l'eau.

1.4.1 Les grandes familles de papier

1.4.1.1 Papier à usage graphique (39.5%) : Support de la communication de la littérature de la connaissance et de l'information, il existe deux grandes catégories : le papier journal et magazine d'une part, et les papiers d'impression-écriture d'autre part (utilisé dans l'édition, la publicité, la bureautique, la correspondance...)

1.4.1.2 Papier et cartons d'emballage et de conditionnement (46.8%) : Utilisés pour la protection et la conservation des produits de grande consommation. Il existe trois grandes catégories :

les papiers pour onduler (fabrication du carton ondulé), les papiers d'emballage souple et les et les cartons récupérés. Les emballages sont recyclables et largement recyclés. Ils constituent donc eux-mêmes une matière première. [15]

1.4.1.3 Papier à usage sanitaire et domestique (8.8%) : la ouate de cellulose, également appelée "tissus", est le papier le plus couramment utilisé dans la fabrication du papier de toilette, de l'essuie-tout, des produits d'essuyage industriel, des mouchoirs et serviettes à démaquiller...destiné à l'hygiène de la personne comme au maintien de la propreté, les papiers d'hygiène sont à usage unique.

1.4.1.4 Papier industriels et spéciaux (4.9%) : Ils font appel à des techniques de fabrication de pointe pour différents types d'usage, tels les usages fiduciaires (papier d'identité, billets de banque...), les usages graphiques (papier transfert..), les usages industriels (papier pour stratifié, papiers abrasifs...), et d'autres usages spécifiques (papiers à cigarette, filtres...).

1.4.2 Procèdes de fabrication de la pâte à papier et du papier

1.4.2.1 Procèdes mécaniques de production de pâte à papier

a. Pate mécanique

La pâte mécanique est obtenue en déchiquetant les rondins de bois écorcés sur des meules abrasives. La pate sera alors une pâte mécanique de défibreur (à pression atmosphérique ou sous pression). Un autre procédé est le déchiquetage de plaquette de bois entre deux plaques rainurées en acier (tournantes ou l'une des deux stationnaires). La pâte obtenue est appelée pâte mécanique de raffineur. Cependant ces procédés endommagent les fibres et n'extraient pas la lignine de la pâte. Ce type de pâte est donc généralement utilisé pour la fabrication de produit qui nécessitent moins de résistance, comme le papier journal ou certains papiers hygiéniques.

b. Pâte thermomécanique

Pâte thermomécanique est obtenue en traitant à la vapeur les plaquettes de bois avant et pendant le raffinage sous pression. Ce procédés améliore la qualité de la pâte en préservant les fibres et permet de minimiser l'ajout de pâte chimique lors de la fabrication du papier journal. [15]

1.4.2.2 Procédés chimique de production de pâte à papier

a. Pâte chimique

La pâte chimique est obtenue par le mélange de plaquettes de bois et de réactifs chimique sous des conditions de haute température et de la pression. La libération des fibres de bois se fait par dissolution de la lignine sous l'action de la chaleur et des produits chimiques. La solution obtenue est appelée liqueur de cuisson. Les deux principaux procédés sont le procédé au sulfate (pour la production de papier kraft) et le procédé au bisulfate. Les pâtes chimiques servent à la production de produits nécessitant une grande résistance, comme par exemple les papiers d'impression, les papiers fins, ou encore les papiers et cartons d'emballage. [15]

b. Pâte désencrée

Les papiers récupérés doivent subir un procédé de désencrage composé de plusieurs étapes :

► **séparation de l'encre et les fibres par trituration** : Il consiste à remettre en suspension dans de l'eau tous les composants des papiers récupérés (encre, contaminant et fibres), et à décrocher l'encre des fibres à l'aide de produits chimique. Cela permet aussi d'éliminer les refus de trituration comme le plastique, le bois et la ferraille.

► **L'élimination de l'encre** : L'élimination de l'encre et des contaminants peut se faire par une combinaison de procédés reposants sur des différentes caractéristiques des composants : différence de taille, différence de densité, ou encore différence des propriétés de surface des particules. Les procédés se basant sur la différence de taille sont le lavage (élimination des particules plus petites que les fibres, comme les charges et les petites particules d'encre) et le classage (élimination des particules les plus grosses que les fibres).

► **La dispersion des particules non éliminées** : Elle permet de réduire la taille de celles-ci afin qu'elles ne soient visibles à l'œil dans le produit fini.

► **Le blanchiment de la pâte** : Il sera nécessaire suivant les caractéristiques du produit fini. Les agents de blanchiment sont variés : peroxyde d'hydrogène, ozone, dithionite de sodium, FAS (acide formamide sulfonique).[15]

1.5 Avantages et limites des charges lignocellulosiques

1.5.1 Avantages des charges lignocellulosiques

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, les propriétés mécaniques de composite polypropylène chargé avec 50% de fibres de kénaif ou avec 40% de fibres de verre sont comparables.[16]

1.5.2 Limites des charges lignocellulosiques

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. Elle peut conduire à leur gonflement et affecter la stabilité dimensionnelle des composites. L'encapsulation du matériau lignocellulosique par la matrice va réduire l'absorption d'humidité. De même, le greffage sur les groupements hydroxyle va aussi diminuer la quantité d'eau absorbée. Cependant, ce traitement entraîne une augmentation du coût de production du composite. Cet inconvénient peut dans certains cas limiter l'utilisation de tels composites à l'extérieur.[16]

1.6 Les arguments en faveur du recyclage

De nos jours, la qualité de l'environnement se veut de plus en plus une préoccupation de premier ordre dans l'opinion publique et les médias de l'information. Le papier journal est souvent cité en exemple comme étant un bien de consommation à recycler, afin de réduire les quantités de déchets et diminuer d'autant la quête de fibres vierges en forêt. De même, tout en protégeant les forêts, il serait également possible de contribuer à la diminution de l'effet de serre [17]. Recyclage de différents matériaux sont présentes sur **la figure 1.9**.

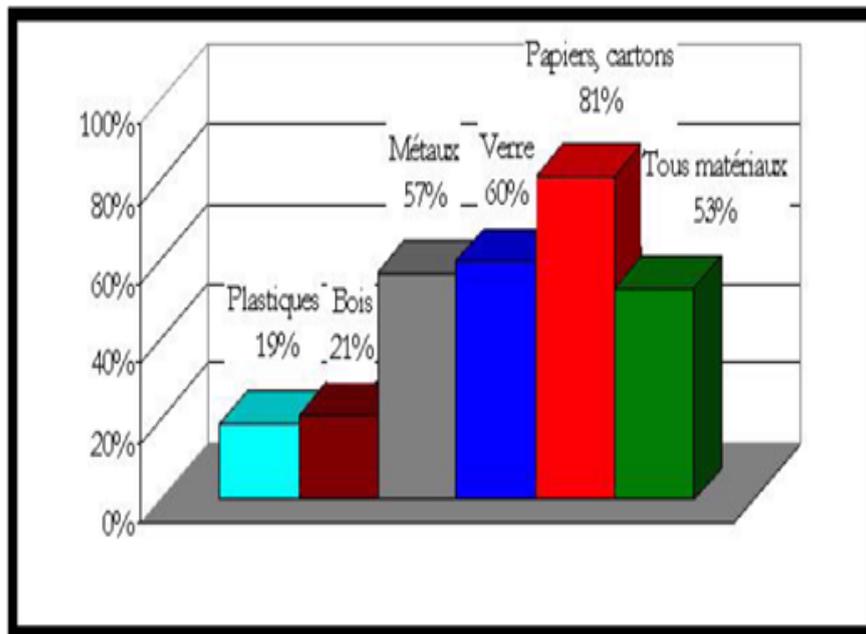


FIGURE 1.9 – Recyclage de différents matériaux. [18]

Le recyclage est un procédé de traitement des déchets (déchet industriel ou ordures ménagères) qui permet de réintroduire, dans le cycle de production d'un produit, des matériaux qui composaient un produit similaire arrivé en fin de vie, ou des résidus de fabrication. L'un des exemples qui illustre ce procédé est celui de la fabrication de bouteilles neuves avec le verre de bouteilles usagées, Le recyclage à deux conséquences écologiques majeures :

- ▶ La réduction du volume de déchets, et donc de la pollution qu'ils causeraient.
- ▶ La préservation des ressources naturelles, puisque la matière recyclée est utilisée à la place de celle qu'on aurait dû extraire. La quantité de déchets générés par an est liée au taux de croissance de la population.[19]

Chapitre 2

Les nanocomposites

Introduction

A l'instar des composites polymères, le terme nanocomposites polymères désignent la dispersion de charges nanométriques dans une matrice polymère. L'échelle nanométrique se réfère à au moins une dimension de la charge qui est de l'ordre du milliardième de mètre. Les nanoparticules peuvent avoir plusieurs natures chimiques (organiques, inorganiques ou encore hybrides) et aussi plusieurs tailles et formes : sphériques, cylindriques, bâtonnets, coniques, cubiques, lamellaires, etc. Plusieurs types de charges ont été utilisés comme les nanotubes de carbone, le graphène, les oxydes métalliques, les nano celluloses cristallines. Les nanocomposites polymère-argile, dans lesquels les silicates en feuillets sont utilisés comme phase de renforcement de la matrice du polymère, sont aujourd'hui une des classes de matériaux hybrides parmi les plus importantes. Depuis les travaux sur la synthèse du composite de nylon-6, l'intérêt des scientifiques et des industriels pour ces matériaux n'a cessé de croître. Cette attention est liée à l'amélioration des propriétés mécaniques, barrières, optiques et thermiques des produits nanocomposites en comparaison avec ceux des polymères dont ils dérivent. [20]

Depuis, une vingtaine d'années, un certain nombre d'études a montré un effet barrière des nano-charges lamellaires au sein d'une matrice polymère. Cet effet est généralement attribué à un phénomène de tortuosité dû à la présence des nanocharges ; celles-ci étant considérées comme imperméables aux molécules diffusantes puisqu'il s'agit de structures cristallines. Cet effet est d'autant plus important en présence de charges de dimensions nanométriques que de charges plus conventionnelles. Plusieurs auteurs ont également mis en avant que l'affinité entre nanocharges inorganiques et matrice polymère devait être prise en compte pour que l'état de dispersion de ces nanocharges soit amélioré. [21]

2.1 Minéraux argileux

2.1.1 argiles

L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles. Les minéraux argileux, sont des silicates en feuillets (ou phyllosilicates) plus ou moins. [22]

2.1.2 Les types de minéraux argileux

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles selon :

- **Les minéraux de type 1 :1 (ou T-O)**, ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ $7,1\text{\AA}$. Ce type correspond aux groupes de la kaolinite.
- **Les minéraux de type 2 :1 (ou T-O-T)**, ont une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de $9,4$ à 15\AA , et cela est selon le contenu de l'interfeuillet. Ce type correspond aux groupes du talc, des smectites, et celui des micas.
- **Les minéraux de type 2 :1 :1 (ou T-O-T-O)**, ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14\AA ; à ce type correspond le groupe du chlorite. Enfin, les nanofeuillets ont également la particularité de pouvoir s'organiser à différentes échelles. On parle alors de structuration dans **la figure 2.1**. [23]

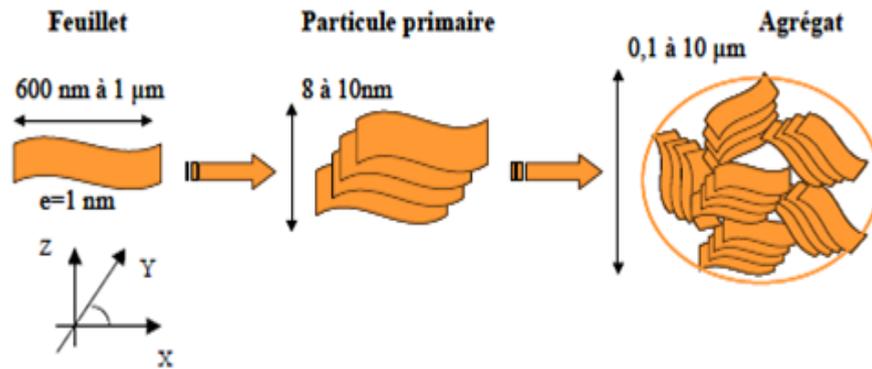


FIGURE 2.1 – Organisation multi-échelles de la montmorillonite.[23]

L'échelle la plus fine est le feuillet, décrit ci-dessus, assimilable à un disque ou une plaquette. La particule primaire, d'une épaisseur comprise entre 8 et 10 nm, est constituée d'un empilement d'une dizaine de feuillets dont les forces les reliant sont de type Van der Waals. L'organisation au sein de cette particule est turbostratique, dans le sens où les feuillets présentent un désordre orientationnel dans le plan (x :y) mais forment un empilement relativement ordonné selon un axe vertical z, perpendiculaire aux feuillets. Enfin l'agrégat, de forme plus sphérique, est formé d'un assemblage de particules primaires dans toutes les directions. Sa taille est alors généralement comprise entre 0,1 et 10 micromètres, définissant la granulométrie de la poudre initiale. Cette organisation multi-échelles joue un rôle important, notamment en ce qui concerne la Rhéologie. [24]

2.1.3 La montmorillonite

2.1.3.1 Définition Les montmorillonites sont des phyllosilicates de type smectite formés de particules dont les unités de base sont des feuillets bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches octaédriques composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre. Sa structure est donnée dans **la Figure 2.2**. [25]

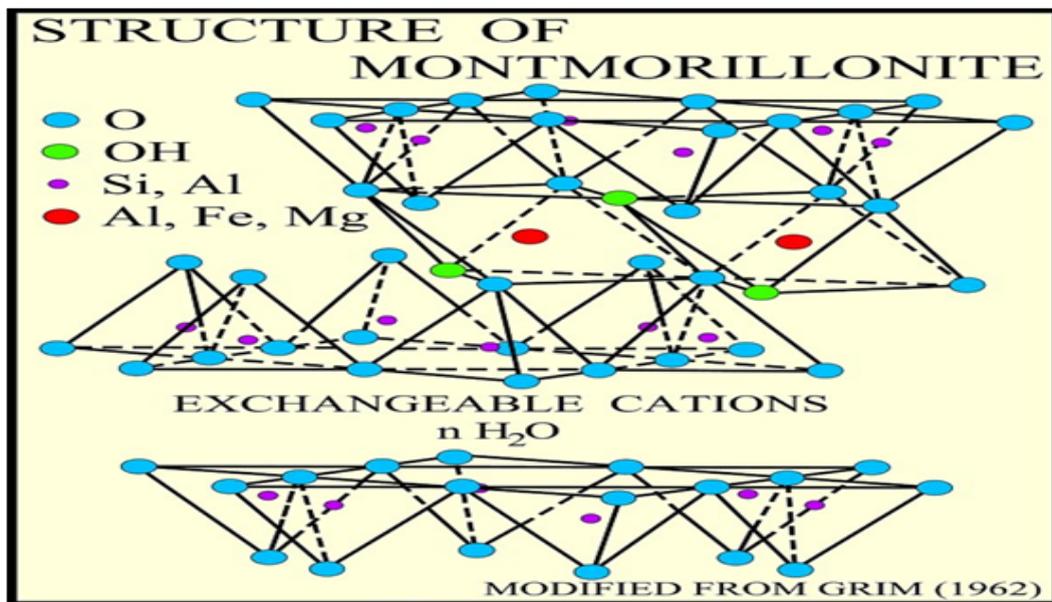


FIGURE 2.2 – Structure de la montmorillonite.[25]

2.1.3.2 Modification organophile de la montmorillonite

Différentes méthodes sont utilisées pour la modification organophile de la montmorillonite, nous exposerons ici quelques-unes.

◇ Echange cationique :

L'échange cationique est la méthode de modification des phyllosilicates la plus répandue. Elle consiste à échanger les cations de compensation interfoliaires (Ca^{2+} , Na^+) par des cations porteurs de chaînes alkyles ammoniums quaternaires. Cet échange se fait en milieu aqueux, car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkyles ammoniums au sein des galeries interfoliaires. Comme schématisé sur la **figure 2.3** [26]. Les travaux d'Aranda et al. ont montré la possibilité d'intercaler un polymère hydrophile tel que le polyoxyde d'éthylène (POE) entre les feuillets de la montmorillonite.

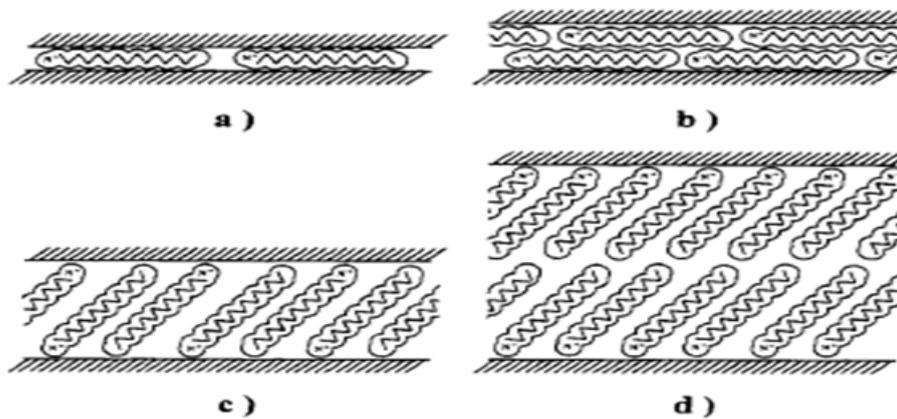


FIGURE 2.3 – Structure idéalisée de tensioactifs intercalés entre les feuillets d'un phyllosilicates. a) monocouche, b) bicouche, c) pseudotrimoléculaires, d) paraffiniques. [28]

2.2 Nanocomposites

2.2.1 Définition des nanocomposites

Les nanocomposites font partie de la famille des composites classiques, à savoir, une combinaison de renforts avec une matrice polymère. La nuance réside au niveau de la taille du renfort qui est à l'échelle nanométrique ($10^{-9}m$), soit 100 à 100,000 fois plus petite que les charges des matériaux conventionnels. De nombreuses études montrent, en effet, que la préparation des nanocomposites 'polymère/argile' se base sur les interactions interraciales entre les nanoparticules argileuses et les chaînes du polymère à l'échelle nanométrique. Ainsi, et dans des conditions particulières, l'obtention de la structure exfoliée (la dispersion des nanoparticules d'argile dans la matrice polymère d'une façon individuelle), confère à ces matériaux une amélioration globale des propriétés comme la tenue au choc, la résistance à la chaleur et aux UV, les propriétés barrières, la stabilité dimensionnelle, les propriétés de surface en termes de finition et d'aptitude à la coloration et dans certaines des propriétés mécaniques.[27]

2.2.2 Intercalation/exfoliation de la montmorillonite

2.2.2.1 Différents états d'intercalation des molécules dans l'argile

Selon la nature des composants utilisés (silicate lamellaire, cations organiques et matrice polymère) et la méthode de préparation, trois principaux types de composites polymère/argile sont obtenus quand

l'argile est associée avec un polymère. Lorsque le polymère n'est pas capable de s'intercaler entre les feuillets de silicate (voir la **figure 2.4 a**), les propriétés du composite obtenu restent équivalentes à celles des microcomposites traditionnels.

Un nanocomposite intercalé est un matériau dans lequel des molécules sont intercalées entre les feuillets de silicate (voir la **figure 2.4 b**), résultant en une morphologie multicouche bien ordonnée construite avec une alternance de couches de polymère et de couches d'argile. Quand les couches de silicate sont complètement et uniformément dispersées dans la matrice polymère, une structure exfoliée (voir la **figure 2.4 c**). [1]

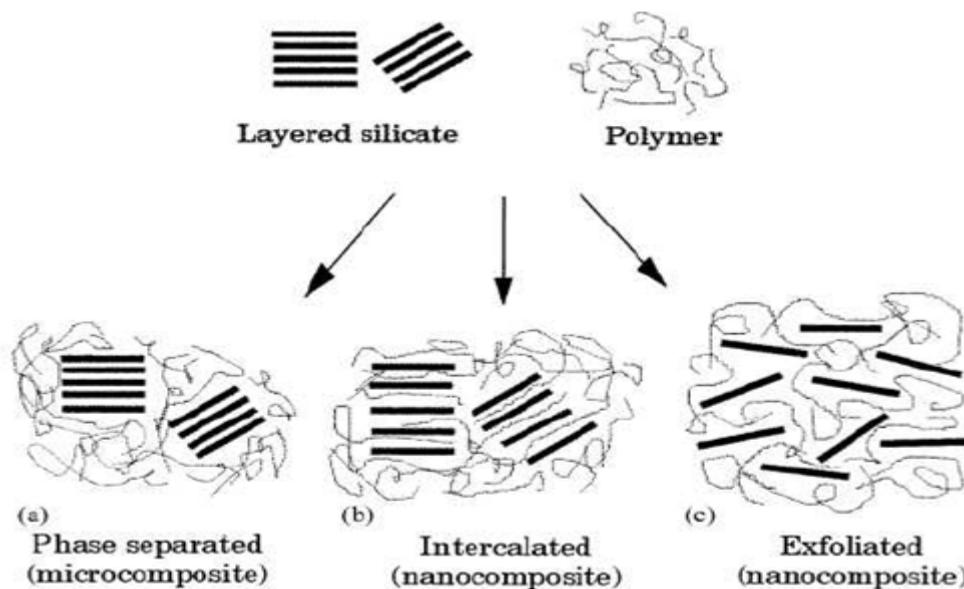


FIGURE 2.4 – Microcomposite, b) Nanocomposite intercalé,c) anocomposite exfolié.[1]

2.2.2.2 Comment intercaler/exfolier l'argile

Les phyllosilicates ne sont compatibles qu'avec des polymères hydrophiles, tels le Polyoxyde d'éthylène (POE) ou le polyvinylalcool (PVA). Pour les rendre compatibles avec d'autres matrices polymères, il faut convertir leur surface normalement hydrophile en une surface organophile, ce qui rend alors l'intercalation de polymères possible. En général, cela peut être fait par des réactions d'échange d'ions avec tensioactifs cationiques notamment des alkylammonium ou alkylphosphonium. Cette réaction d'échange d'ions est illustrée sur la **Figure 2.5**. Une telle modification organique de l'argile sert à élargir les galeries de l'argile et, en même temps, à accorder les polarités de surface de l'argile avec la polarité du polymère. De cette manière, il est possible de favoriser l'insertion des chaînes de polymère à l'intérieur

des galeries de silicate. [27]

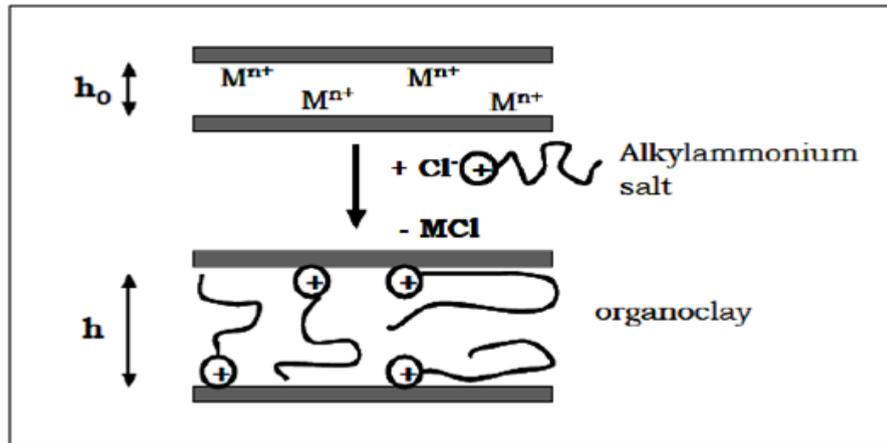


FIGURE 2.5 – Modification de l'argile par un échange d'ion (l'ion Mn^{2+} est remplacé par un ion alkylammonium).[27]

2.2.3 Morphologies des nanocomposites

La figure 2.6 montre la dispersion de la nanocharge au sein de la matrice qui traduit le niveau d'agglomération des renforts, tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon. Une des limitations au développement des nanocomposites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène et reproductible des nano-renforts. [8]

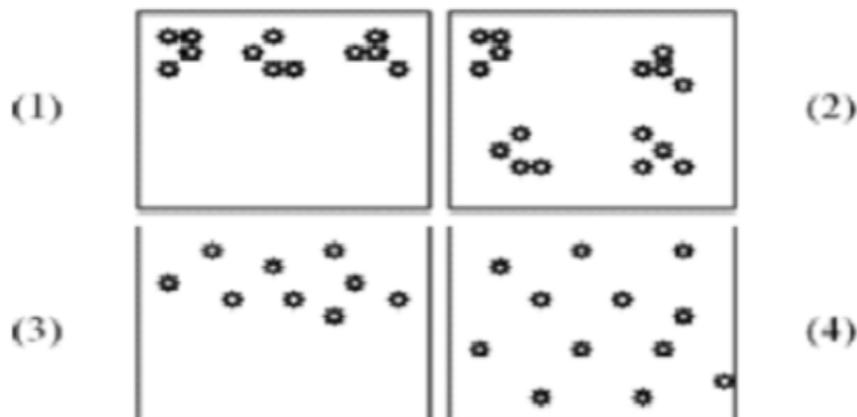


FIGURE 2.6 – Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites .[28]

1. Mauvaises dispersion et distribution.
2. Mauvaise dispersion et bonne distribution.
3. Bonne dispersion et mauvaise distribution.
4. Bonnes dispersion et distribution.

Plusieurs stratégies ont été envisagées pour préparer des nanocomposites polymère/argile. Elles comprennent trois principaux processus qui s'effectuent généralement après avoir modifié l'argile par échange d'ion

2.2.4 Méthodes de préparation des nano composite à base d'argile

2.2.4.1 Polymérisation in situ

Le monomère polymérisable est d'abord intercalé dans le phyllosilicate puis une technique adéquate de polymérisation est utilisée pour induire la polymérisation du monomère. Cette méthode est très appropriée avec les polymères thermodurcissables.[29]

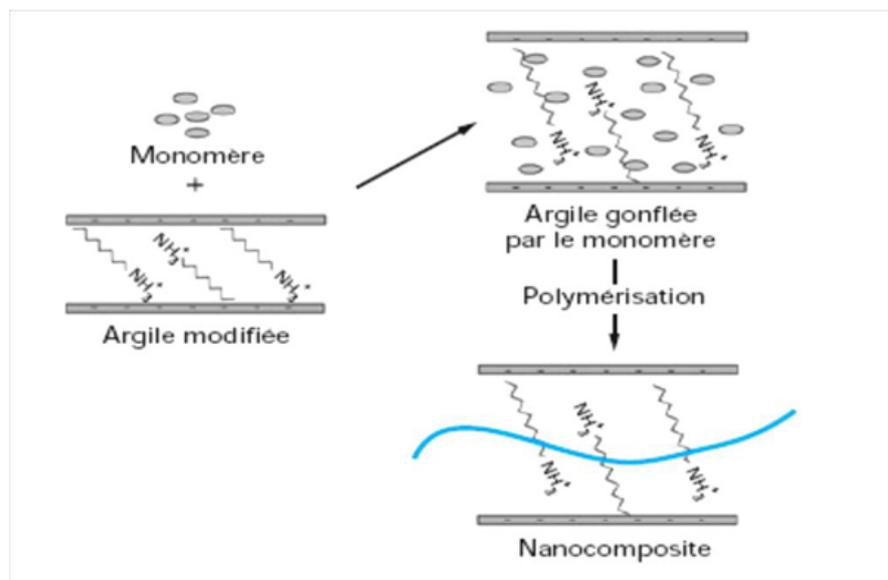


FIGURE 2.7 – Schéma d'élaboration de nanocomposite polymère/Argile par voie in-situ.

2.2.4.2 Dispersion en solution

On utilise ici un solvant dans lequel le polymère et l'argile modifiée ou non sont dispersables. Les solvants couramment utilisés sont l'eau, l'acétone, le chloroforme, ou le toluène. Le polymère est alors ad-

sorbé sur les feuillets délamérés de l'argile. Le solvant est ensuite évaporé pour obtenir le nanocomposite. Cette synthèse a pour étape critique, l'évaporation du solvant. [29]

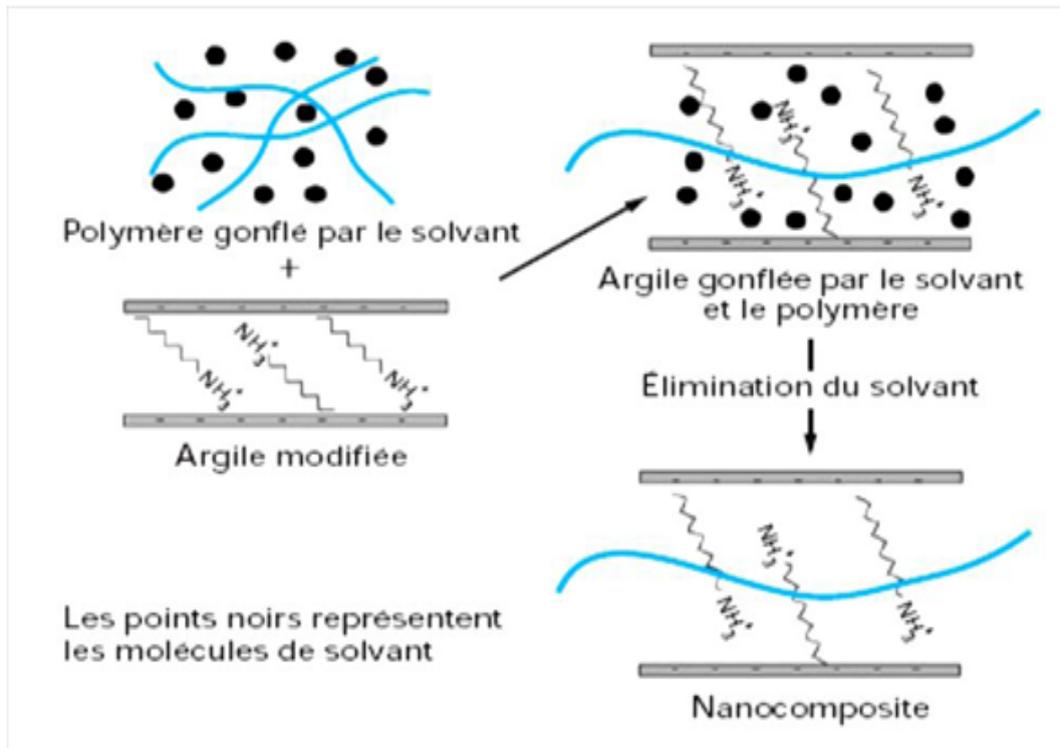


FIGURE 2.8 – Schéma d'élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ .

2.2.4.3 Dispersion en milieu fondu

L'argile est mélangée au polymère fondu. Le mélange est fait soit par voie mécanique, soit par extrusion ou malaxage. L'ensemble polymère fondu-argile est ensuite refroidi à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère pour obtenir le nanocomposite. Ce type de procédé présente un grand intérêt pour l'industrie car compatible avec les techniques industrielles d'élaboration des plastiques telles que l'extrusion ou le calandrage. [29]

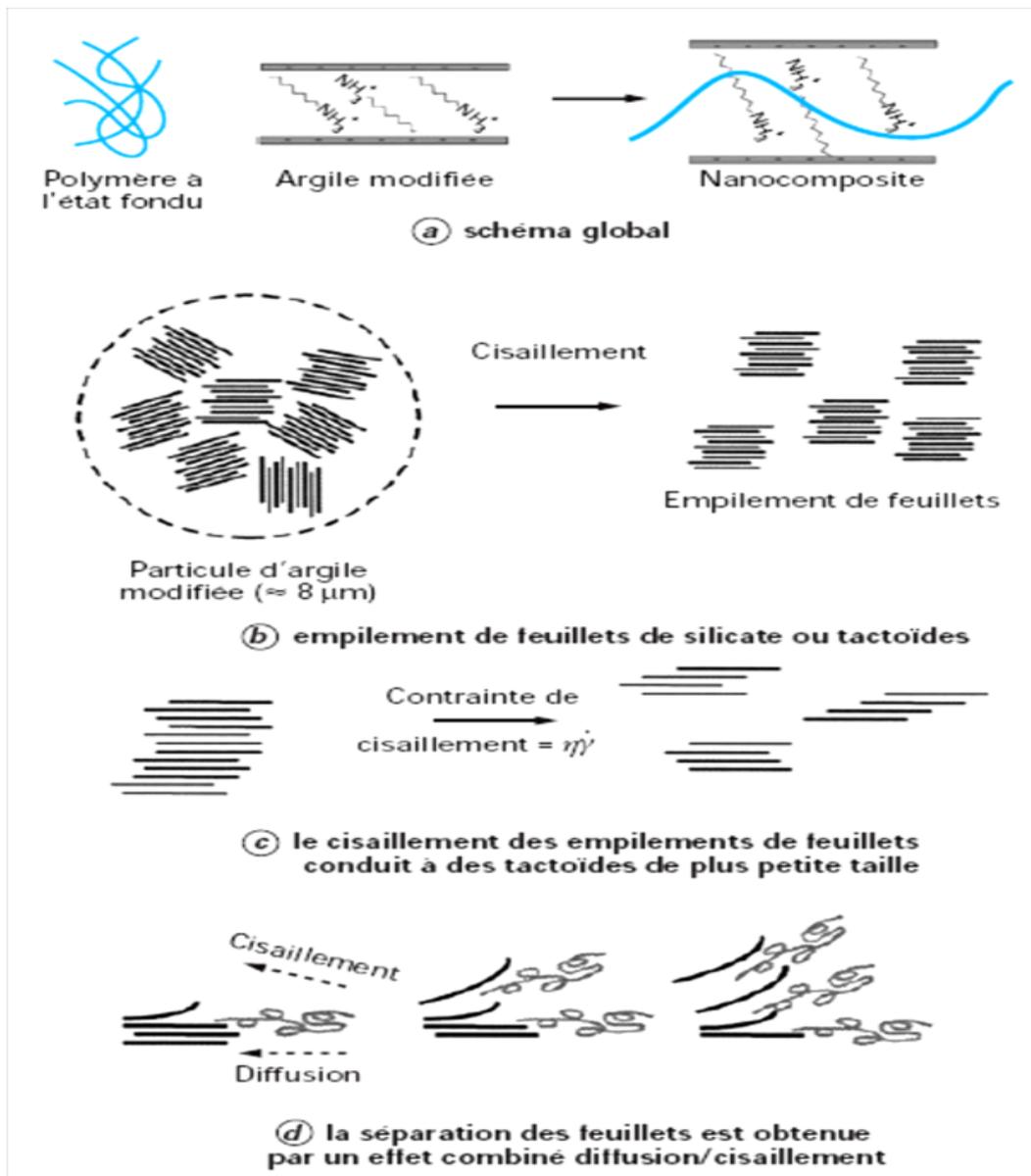


FIGURE 2.9 – Schéma d'élaboration de nanocomposite par mélange à l'état fondu [29]

2.3 Propriétés et applications des Nanocomposites

Les analyses effectuées sur les nanocomposites ont montré l'incroyable potentiel que ces matériaux peuvent présenter. Le large éventail d'applications envisageables pour le marché fait que l'industrie a très vite intégré ces nouveaux matériaux et principalement dans l'automobile ou l'emballage. [29]

2.3.1 Comportements mécaniques

Les nanocomposites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels. Le principal avantage est l'obtention de résultats comparables pour des concentrations plus faibles permettant de diminuer considérablement le poids total. On observe principalement en présence de charges lamellaires une augmentation du module d'Young et de la limite élastique. Les travaux montrent qu'il est préférable d'avoir un système exfolié, ce qui permet d'avoir une plus grande interface et d'optimiser l'effet du facteur de forme. [31]

2.3.2 Propriétés barrières

Les propriétés sont liées à la longueur du chemin parcouru par des gaz diffusants. En raison du grand facteur de forme (L/W) feuillet de la MMT, la tortuosité du chemin des gaz est fortement augmentée par rapport à la matrice non chargée. Ainsi, plus la perméabilité à la matrice ne diminue. Une autre propriété de ces nanocomposites, qui est liée aux propriétés barrières est la résistance aux solvants. [31]

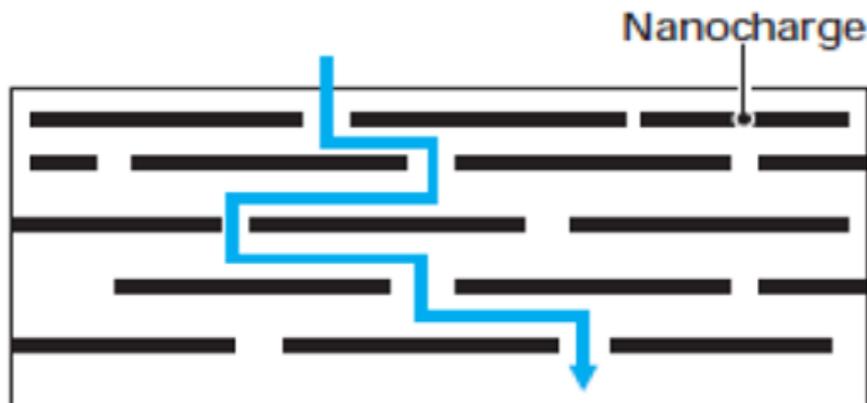


FIGURE 2.10 – Schématisation de la tortuosité au sein d'un nanocomposite à charge lamellaire et du cheminement probable des particules de gaz.

2.4 Composites polymères/fibres naturelles/argile

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à des composites originaux alliant des renforts macroscopiques (fibres naturelles) et des renforts nanoscopiques (montmorillonite). Nous avons donc décidé de centrer la bibliographie sur ce type de composites même si il n'y a encore que très peu de travaux

publiés sur ce sujet. Pour que la montmorillonite puisse jouer son rôle de renfort il faut qu'elle soit à l'état de particules primaires ou encore mieux de feuillets. Il faut donc intercaler voir exfolier les feuillets et voir aussi l'influence de la montmorillonite modifiée sur les composites PP/charge lignocellulosique.

[27]

Chapitre 3

Rappels bibliographiques sur les composites et nanocomposites à base de polypropylène

Introduction

De nombreux travaux ont déjà été réalisés sur les nanocomposites. Généralement l'incorporation de nanocharges dans un polymère conduit à des propriétés mécaniques élevées, une résistance à l'humidité et au feu accrue par rapport aux composites fibreux. On peut donc supposer qu'en alliant d'un macrorenfort à une nanocharge, les propriétés apportées par les 2 renforts se combineront dans le matériau et créeront éventuellement une synergie. Cette idée commence à apparaître depuis les 8 dernières années mais encore peu de littérature existe sur ce sujet.

Nedjma et al. (2012) [32] Ont élaboré des composites PVC/fibre de papier journal, le papier journal est désencré puis traité chimiquement par l'anhydride acétique et comparé avec les composites renforcés avec des fibres de cellulose industrielle. la densité, le test d'absorption d'eau et les propriétés de traction des composites à 20% en fibre (papier journal brut, désencré, traité et la cellulose industrielle) ont été étudiés. Les résultats suivants ont été tirés de cette étude : La contrainte et l'allongement à la rupture des composites diminuent par comparaison au PVC non chargé, alors que le module d'élasticité croit. Après l'acétylation le module d'Young augmentent. Les micrographies MEB des différents échantillons analysés indiquent clairement que le traitement améliore l'adhésion interfacial.

F VilasEca et al. (2010) [33] Ont étudié les propriétés mécaniques des composites PP / fibres de bananier (20, 30 et 40 %) en utilisant un agent de couplage PP-g-MA (2,4 et 8%). Les résultats révèlent que les propriétés mécaniques des composites à fibres traitées sont meilleures que celles des composites à fibres non traitées.

Andréia et al. (2012) [34] Ont préparé des composites PP/fibre de coco avec l'incorporation de la lignine en présence et en absence de PP-g-MA. Les résultats ont montré que l'ajout de la lignine pour le composite PP/FC n'a pas modifié la résistance à la traction lorsque la teneur totale du matériau lignocellulosique (lignine et de coco) a été maintenu à 30%. L'ajout de PP-g-MA a donné lieu à une augmentation de la résistance à la traction et à la réduction du pourcentage d'allongement. L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) indique que les fibres de coco ont été recouvertes avec la lignine, ce qui les rend moins rugueuse. Et cela se traduit par une meilleure adhésion interfaciale entre le PP et les fibres. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré que l'addition de lignine au composite PP/FC entraîne une augmentation marquée à la fois dans leur première température de début de décomposition et de temps d'induction d'oxydation.

Ali Reza Asgary et al. (2013)[35] Ont réalisé une étude sur la préparation et la caractérisation des composites polypropylène/ vieux journaux/nanotube de carbone. L'effet des nanotubes de carbone comme agent de renforcement sur les propriétés mécaniques, physiques et morphologiques a également été étudiée. Afin d'augmenter l'adhésion interfaciale, PP-g-MA a été ajouté comme un agent de couplage. Les résultats des tests mécaniques ont indiqué que lorsqu'on a ajouté 1 et 5% de nanotubes de carbone une amélioration de la résistance au choc tandis que les propriétés de traction et de flexion ont atteint le maximum lorsque 2 et 5% de nanotubes de carbone ont été utilisés. Les propriétés physiques ont été améliorées lorsque 3% de PP-g-MA a été incorporé. Les résultats du MEB ont montré que le traitement des composites avec 3 % de PP-g-MA, favorise une meilleure interaction fibre-matrice.

W. Chanprapanon et al. (2013)[36] Les composites de PP/fibre de sisal /nanoargile ont été préparés à l'état fondu dans un mélangeur interne. Deux nanoargiles (Cloisite ® 20A et Cloisite ® 30B) ont été introduites dans les composites PP/FS avec un taux de nanocharge variant de 3% à 5% et 30 % de PP-g-MA. L'analyse DRX du composite de PP/FS/C20A a montré une structure intercalée par contre le composite PP/FS/C30B a donné une structure exfoliée. Le composite PP/SF/C30B a enregistré de meilleures résistances mécaniques et au feu attribué à sa structure exfoliée.

Behzad Kord et al. (2011) [37] Ont étudié les propriétés des composites à base de polypropylène (PP)/farine de bois/Cloisite 30B dans un mélangeur interne de type. Les propriétés physiques et mécaniques des composites PP/ farine bois ont été étudiées. Les résultats ont indiqué que la force de flexion, la résistance à la traction et le module ont été augmenté par l'addition de 3% de la C30B, en revanche, elles subissent une diminution avec l'incorporation de 6% de la C30B. l'absorption d'eau des nanocomposites ont diminué avec l'augmentation de la C30B. L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) a montré que les nanocomposites formés sont de structure intercalée. La microscopie électronique à transmission (MET) montré que les échantillons contenant 3% de la C30B présentent un meilleur ordre structural.

Mohammad et al. (2007)[61] Ont étudié des composites polypropylène/fibres de kraft l'utilisation de PP-g-MA à 3% semble etre la contité optimale pour obtenir de meilleurs propriétés mécaniques.

Biplab et al. (2013)[38] Les composites polymères /farine de bois ont été développés en utilisant un mélange du polyéthylène haute densité, polyéthylène basse densité, polypropylène et le poly (chlorure de vinyle). L'effet de l'addition de nano-argile et SiO_2 sur les propriétés des composites a été examinée par la DRX et par microscopie électronique à transmission. L'amélioration de la miscibilité entre les polymères et la farine de bois était étudiée par microscopie électronique à balayage. les résultats de la spectroscopie infrarouge montrent qu'avec 3% d'argile et de SiO_2 . les propriétés mécaniques et thermiques sont meilleures. Par ailleurs l'incorporation de nano-argile et SiO_2 dans le composite a réduit considerablement l'absorption d'eau.

H Khanjanzadeh et al. (2011) [39] Ont étudie l'influence de la Cloisite 15A sur les propriétés mécaniques des composites polypropylènes/farine de bois. Les résultats montrent que les propriétés de traction et de flexion des composites ont augmenté avec l'addition de 3% de la Cloisite 15A et ont diminué ensuite avec 5%. L'analyse de diffraction des rayons X a révélé que le degré d'intercalation des nanocomposites contenant 3% de nano-argile était plus élevé que dans celles contenant 5%. Sur la base de ces résultats.

Amir Hoomanils et al. (2011)[40] Ont étudié l'influence de la Cloisite 30B sur les propriétés physiques des composites à base de polyéthylène haute densité recyclé (PEHDr) et la farine de bagasse. avec l'ajout de 2 et 4% de nanoargile, l'absorption de l'eau a diminué de manière significative et les matériaux deviennent stable du point de vue dimensionnelle.

Alamari et al. (2012)[41] Ont mené une étude sur les propriétés thermiques des nanocomposites Epoxyde /Fibre de cellulose/C30B. Ils ont constaté que l'addition de nanocharge au composites Epoxyde/Fibre de cellulose réduit la température de décomposition maximale des composites.

Chapitre 4

Présentation des matériaux utilisés et techniques expérimentales

Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part, les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude, l'étape de désencrage de la fibre, et, d'autre part les diverses techniques utilisées pour caractériser les composites ainsi que les changements induits par l'addition de la nanocharge (C30B) avec les composites Polypropylène/PJD

4.1 Matériaux utilisés

4.1.1 Le polypropylène

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à l'étude des composites à base d'une matrice en polypropylène. Le choix de cette matrice est justifié par le fait que le polypropylène est un polymère de grand tonnage et présente d'excellentes propriétés en raison de ses bonnes propriétés et de son importante production mondiale. Le polypropylène utilisé est un homopolymère de structure isotactique fourni par la société **ALL PLAST** de la zone industrielle **Taharacht Akbou (Bejaïa)** , dont les propriétés sont résumées dans le tableau ci-dessous :

newpage

TABLE 4.1 – Propriétés du polypropylène utilisé 100-GA03.

Propriétés	Caractéristiques	Valeur nominale	Méthode de test
Aspect	Granulés blancs	–	–
Propriétés physique	Indice de fluidité à chaud à (230°C/2.16Kg)	3.0 g/10 min	ISO 1133
Propriétés mécanique	• Résistance à la traction	35.0 MPa	ISO 527-1,-2
	• Module de flexion à (23°C)	1450 MPa	ISO 178
	• Résistance au choc	4.00KJ/m ²	ISO 18/1A
Propriétés thermiques	• Température de ramollissement	156°C	ISO 306
	• Température de fusion	163°C	-

4.1.2 La Charge

Dans notre étude, la charge utilisée est le papier journal brut, le papier journal désancré,



FIGURE 4.1 – Photographies de la fibre brut et desencré (a) PJB et (b) PJD

La composition chimique de la fibre de papier de journal a été tirée des travaux d'**Cheng et al. (2002)[42]** et **kuhad et al. (2010)[43]** les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

TABLE 4.2 – Principales caractéristiques de la fibre de papier journal.

Molécule	Composition (%)
Cellulose	40-55
Lignine	25-40
Hémicellulose	18-13

4.1.3 Hydroxyde de sodium

Hydroxyde sodium utilisé a été produit par "**BIOCHEM chemopharma analytical Reagent**" dont les principales caractéristique sont resumées dans le tableau ci-dessous :

TABLE 4.3 – Principales caractéristiques de l'hydroxyde de sodium.

Formule chimique	Masse moleculaire	Pureté
NaOH	40 g/mole	98%

4.1.4 Peroxyde d'hydrogène

Peroxyde d'hydrogène utilisé a été produit par "**BIOCHEM chemopharma analytical Reagent**" dont les principales caractéristique sont résumées dans le tableau ci-dessous :

TABLE 4.4 – Principales caractéristiques de l'hydroxyde de sodium

Formule chimique	Masse moleculaire	Pureté
H_2O_2	34.02 g/mole	30%

4.1.5 Nanocharge (Cloisite 30B)

La Cloisite 30B est une montmorillonite naturelle et organophile qui appartient à un groupe de plusieurs types de Cloisites (6A, 15A, 20A, 10A, 25A) commercialisées par la société Southern Clay Product (Texas, USA). La différence entre ces types d'argiles vient du cation ammonium localisé dans les galeries de l'argile. Avec deux longues chaînes alkyles, les ions ammonium dans les Cloisites 6A, 15A, et 20A sont peu polaires, tandis que les Cloisites 10A (qui comprend un groupement benzyle), 30B (qui présente deux courts groupements de type hydroxyéthyle) sont plus polaires.

Les principales caractéristiques principales caractéristiques de la Cloisite 30B sont présentes dans le tableau ci dessous :

TABLE 4.5 – Caractéristiques principales de la Cloisite 30B.[44]

Type	Cloisite 30B
Fournisseur	Southern Clay Product
Échange cationique	Ammonium quaternaries, methyl tallow bis-2-hydroxyethyl
Densité de poudre (g/cm_3)	1,66 - 1,98
Taux d'humidité (% en poids)	<2%
Surface spécifique (m^2/g)	750

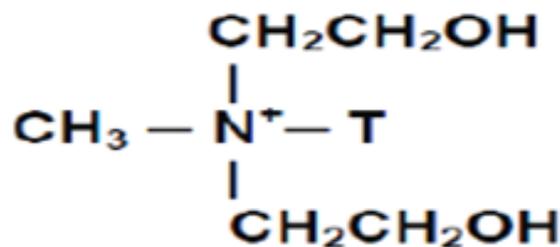


FIGURE 4.2 – Structure de l'ion quaternaire utilisé pour préparer la Cloisite 30B.[45]

T : Représente une chaîne hydrocarbonée. Sa composition en pourcentage en masse de chaînes hydrocarbonées (Tallow) est de : 65% C18, 30% C16 et 5% C14.

4.2 Techniques expérimentales

4.2.1 Désencrage du papier de journal

Le désencrage de la fibre de papier de journal a été effectuée selon le protocole expérimental suivant : En premier lieu, le papier de journal a été coupé en de petits carrés d'environ de 5mm de longueur puis une quantité de 10g on été pesée et incorporées dans de l'eau distillée pendant 24h , après filtration le **PJ** a été imprégné dans une solution aqueuse à :

- ▶ 2% massique de NaOH ;
- ▶ 1% massique en H_2O_2 ;
- ▶ 0.6% massique d'un agent de dispersion ;

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 a été lavé ensuite de l'eau distillé, séché a l'air libre pour être enfin broyé.



FIGURE 4.3 – Les montages de désencrage et de la filtration du papier de journal.

4.2.2 Elaboration des composite PP/PJD et nanocomposite PP/PJD/MMT

4.2.2.1 Formulations

Différentes formulation à base de PP/PJ brute, désencré et Cloisite 30B ont été préparées et la composition massique est résumée dans le tableau ci dessous :

	Vierge	PP/PJB	PP/PJD		
formulation	F ₀ (%)	F ₁ (%)	F ₂ (%)	F ₃ (%)	F ₄ (%)
produits					
PP	100	90	90	87	85
C30B	0	0	0	3	5
PJD	0	0	10	10	10
PJB	0	10	0	0	0

FIGURE 4.4 – Composition massique des différentes formulations.

PJD : papier de journal désencré.

PJB : papier de journal brut.

C30B : cloisite 30B.

4.2.2.2 Préparation des mélanges par extrusion

Comme une étape préliminaire, le PP et la fibre de papier journal sont préalablement étuvés à 55°C pendant 24heures pour éliminer le maximum d'eau absorbée. Les composites sont préparés par mélange à l'état fondu dans une mini-extrudeuse au niveau du laboratoire des matériaux organiques (LMO) à l'université de Béjaia.

Les mélanges PP/PJD, PP/PJB à 10% massique de papier et PP/PJD/C30B contenant 3 et 5% en masse d'argile sont mélangés manuellement à sec, puis introduits dans une mini-extrudeuse à double vis à de type " 515 Micro Compounder DSM Xplore ", la longueur de la vis est de 135mm. Cet appareil se compose d'une trémie d'alimentation en granulés et de deux vis co-rotative qui entraînent la matière

(voir la figure 4.5).

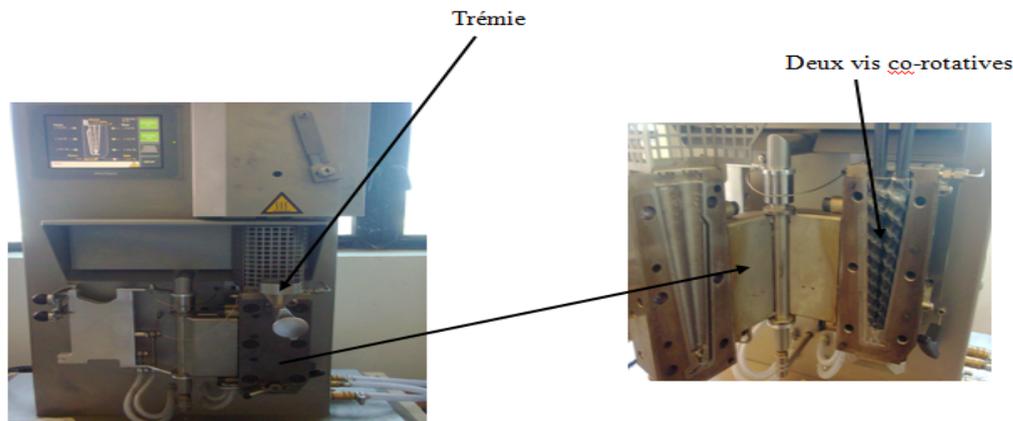


FIGURE 4.5 – Photographie de la micro - extrudeuse bi-vis utilisée

Le profil de la température a été maintenu constant à 180°C afin de permettre à la matrice de fondre, les mélanges ont été effectués avec une vitesse de rotation des vis de 80 tr/min, pendant un temps de séjour de 480s pour créer suffisamment de cisaillement et permettre à l'argile le papier de se disperser dans la matrice.

4.2.2.3 Moulage par injection

Afin de réaliser des tests mécaniques en traction, nous avons besoin de préparer des éprouvettes haltères. La mise en forme des échantillons après leur mise en œuvre est assurée par moulage par injection (voir figure 16). Le mélange à la sortie de l'extrudeuse est placé dans un moule carré (10cm de côté), porté à une température de 180°C .

Le mélange est ensuite injecté sous une faible pression (5 bar) jusqu'au remplissage complet de l'empreinte sous forme d'haltère (voir figure 4.6). Après refroidissement à la température ambiante 31°C , le moule est ouvert et la pièce démoulée. Une même procédure est effectuée pour obtenir des haltères en polypropylène pur.

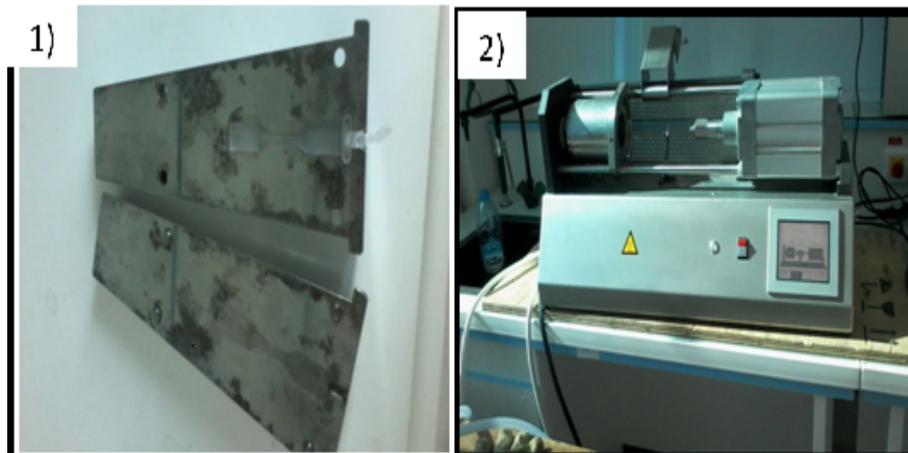


FIGURE 4.6 – (1) :Vue de face de l'éprouvette dans le moule, (2) : Présentation du fourreau.

4.3 Techniques de caractérisation

Pour mettre en évidence la modification chimique de la fibre de grignon d'olive et les performances des matériaux composites élaborés, différents tests ont été utilisés à savoir :

- ▷ Diffraction des rayons X.
- ▷ Analyse spectrale par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).
- ▷ Propriétés physiques : Test de densité et test d'absorption d'eau.
- ▷ Test rhéologique (indice de fluidité).
- ▷ Propriétés mécaniques : tests de traction.
- ▷ Propriétés thermiques : Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).
- ▷ Propriétés morphologiques : Microscope Électronique à Balayage (MEB).

4.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction des rayons X permet la détermination des phases micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches, monocristaux et chaînes de polymères). Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffractée (de longueur d'onde du rayonnement incident λ) selon des angles définis θ dont les valeurs sont directement liées aux distances d entre les plans réticulaires par la loi de Bragg :

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

Avec :

d : Distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques.

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

n : Ordre de diffraction (nombre entier).

λ : Longueur d'onde des rayons X.

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'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 entre 0° et 50° (2λ) avec un pas de $0,01^\circ$.

► Taux de cristallinité

De nombreuses études citent la méthode de **Segal** afin d'estimer le taux de cristallinité des fibres naturelles **Tserki et al. (2005)**[54]. Ce taux T_c , est déterminé d'après l'équation (1), en utilisant les intensités des raies 002 (I_{002} , $2\theta = 22,4$), et 110 (I_{AM} , $2\theta = 18^\circ$) (figure 18). I_{002} représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors qu' I_{AM} représente seulement la partie amorphe. Le taux de cristallinité a été calculé selon la méthode empirique de Segal comme suit :

$$T_c(\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} * 100$$

Où

I_{002} : est l'intensité maximum de la réflexion du plan 002 de la forme cristallographique de cellulose (I) à $2\theta = 22,4^\circ$ **I_{am}** : est l'intensité de la diffraction du matériel amorphe à $2\theta = 18^\circ$.

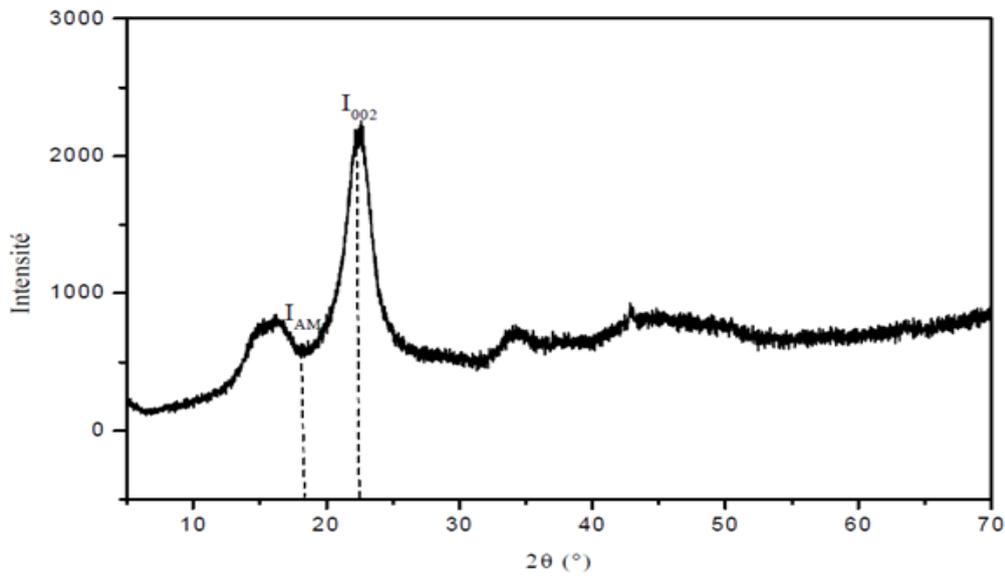


FIGURE 4.7 – Diffractogramme type de la fibre de papier journal désencrée entre 10 et 70°. I_{AM} correspond à l'intensité diffractée à $2\theta = 18$; I_{002} est l'intensité diffractée à $2\theta = 22,4^\circ$.



FIGURE 4.8 – Photographie de la machine de DRX expert prof analytical.

4.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La technique spectroscopique IRTF est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative des matières organiques, est basé sur l'absorption des rayonnements infrarouge par le matériau analyse. Elle est exploitée dans l'identification des groupements fonctionnels, caractérisés par

des bandes de vibration. 'est l'aspect qualitatif et elle permet en outre une mesure quantitative. L'absorption infrarouge étant régie par la loi de B er-Lambert :

$$\rho \text{ échantillon} = \frac{A}{P} * \rho \text{ eau distillée}$$

Avec :

C (mol.M^{-3}) : concentration de l'espèce absorbante.

L (m) : longueur du trajet optique.

ε ($\text{mol}^{-1} : \text{m}^2$) : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Correspond au domaine de l'énergie de vibration des molécules. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les intensités de l'absorbance en fonction des longueurs d'ondes

Les différents spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infra rouge à transformée de Fourier de modèle **SHIMADZU FTIR-8400** piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 cm^{-1} . Des pastilles de mélange KBr-PJ de proportion de 39 et 1 mg respectivement, ont été analysées dans le but vérifier l'élimination de l'encre par le procédé de désencrage.

4.3.3 Propriétés physiques

4.3.3.1 Détermination de la 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-BEJAIA**) 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 (voir la figure 4.9).

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

$$\rho \text{ échantillon} = \frac{A}{P} * \rho \text{ eau distillée}$$

ρ échantillon : La masse volumique de l'échantillon.

ρ eau distillée : La masse volumique de l'eau distillée.

A : La masse de l'échantillon dans l'air.

P : Poussée d'Archimède.



FIGURE 4.9 – Photographie du densimètre.

4.3.3.2 Absorption d'eau

Le test d'absorption d'eau consiste à sécher des échantillons dans une étuve à $50^{\circ}C$ pendant 24h, on les laisse refroidir dans un dessiccateur et on pèse les échantillons en utilisant une balance analytique de précision 0.0001g. Par la suite, les échantillons sont immergés dans l'eau distillée à une température ($\approx 23^{\circ}C$), selon la norme ASTM D570. Puis on fait des prélèvements chaque 24h. Les échantillons prélevés sont pesés (m) et la variation de masse est donnée par la formule suivante :

4.3.3.3 Indice de fluidité

L'indice de fluidité a été réalisé au sein de l'entreprise **BATELEC** (zone industrielle **TAHARACHT-Akbou- Bejaia**) selon la norme : ISO 1133. La fluidité est l'aptitude de la résine à couler dans le moule dans des conditions de températures et de pression bien définies. Il consiste à

$$\Delta m\% = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

FIGURE 4.10 – Photographie du densimètre.



FIGURE 4.11 – photographie du montage du test d'absorption d'eau.

déterminer la quantité de matière qui s'écoule à travers une filière de diamètre et de longueur donnée, placée dans un four, sous un poids spécifique (2.16Kg) pendant un temps de 10 minutes. Pour déterminer l'indice de fluidité " melt flow index, L'indice de fluidité a été déterminé au moyen d'un plastomère d'extrusion (fluidimètre) équipée d'un fourreau chauffé à 230°C. On introduit 03 à 08 g de matière à analyser à l'intérieur du fourreau, la matière fondue est poussée vers la filière à l'aide d'un piston chargé d'un poids de 2.16 Kg, La photo d'un fluidimètre utilisé est illustrée sur la figure 4.11. Le calcul de l'indice de fluidité est donné par la formule suivante :

$$MFI \left(\frac{600 * m}{t} \right) = \text{moyenne * facteur}$$

Temps(s)	facteur
15	40
30	20
60	10
180	3.33
360	1.67



4.3.4 Caractérisation mécanique par traction

Les essais de traction sont des expériences dont le but est de déterminer l'allongement, la contrainte à la rupture et le module d'Young des matériaux. Ces essais permettent d'établir une relation entre les contraintes et les déformations et de déterminer la nature du matériau (rigide ou souple). Le test de traction est réalisé sur des éprouvettes normalisées sous forme d'haltère de type "H". Ces essais ont été réalisés sur une machine de traction de type "Zwick/Roell", pilotée par un microordinateur selon la norme "ISO 527, juin 1993" à la température ambiante et une vitesse de déplacement 250 mm/min . Ce test consiste à soumettre l'éprouvette à un étirement avec une vitesse constante, et on relève la force de traction nécessaire en fonction de l'allongement.

Ces essais permettent de tracer une courbe dite de traction à partir de laquelle les caractéristiques suivantes peuvent être déduites :

- La déformation élastique
- La limite élastique " σ_e "

- La déformation plastique
- La contrainte maximale atteinte (contrainte à la rupture) notée " σ_r "
- Le module d'élasticité "E"

La contrainte à la rupture est définie comme étant le rapport entre l'effort maximal "F" et la section de l'éprouvette "S"

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

Le pourcentage d'allongement à la rupture est calculé par la relation suivante :

$$\varepsilon_r(\%) = \frac{L - L_0}{L_0} * 100$$

La contrainte ou tension de rupture est mesurée au point le plus haut de chaque courbe de force et l'allongement à la rupture est pris comme le pourcentage d'allongement juste avant la rupture de l'éprouvette.

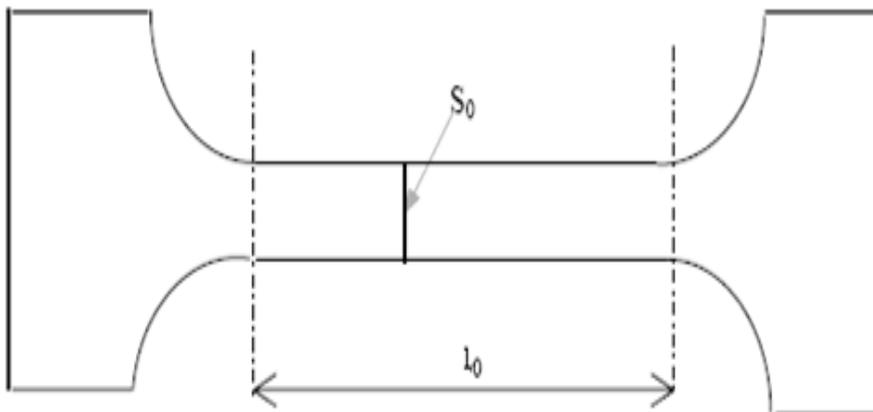


FIGURE 4.12 – Forme des éprouvettes utilisées pour les essais de traction.

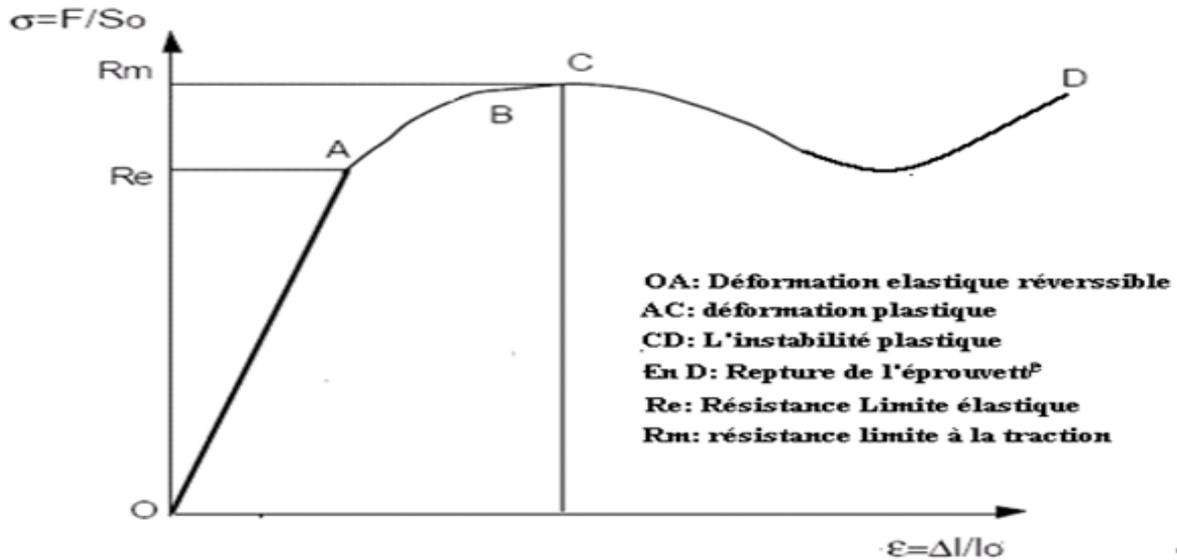


FIGURE 4.13 – Courbe de traction

Avec :

r : Allongement à la rupture

L_0 : Longueur initiale de l'éprouvette

L : Longueur finale de l'éprouvette

Le module d'élasticité : c'est le rapport entre la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture dans le domaine élastique.

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

4.3.5 Propriétés thermiques

4.3.4.1 Propriétés thermiques par Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).

L'analyse thermogravimétrique a pour but d'évaluer la perte de masse, la stabilité thermique et la vitesse de décomposition que subit un échantillon au cours d'un traitement thermique en fonction de

la température. Les thermogrammes des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type **SETARAM TGA 92**, piloté par un micro-ordinateur. Une masse de 10 à 20 mg est introduite dans un creuset en platine. La perte de masse est mesurée à l'aide d'une thermobalance sous atmosphère inerte d'azote dans un intervalle de température de 20 à 700°C avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 20°C/min.

4.3.4.2 Propriétés morphologiques par analyse au Microscope Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs permettant ainsi de reconstruire une image virtuelle de l'objet observé par MEB en trois dimensions de la surface. Les images prises ont été prises par un microscope ESEM Quanta 200 (FEI) équipé avec une platine à effet Peltier motorisée ($-5^{\circ}C+55^{\circ}C$), une caméra infrarouge, un micro - injecteur et un micro - manipulateur. La résolution des images peut aller jusqu'à 3584 x 3094 pixels (16 bits). L'image obtenue donne une vision topographique de la surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique. Une tension d'accélération de 10 KV a été utilisée de façon à éviter la dégradation de l'échantillon qui aurait lieu si la vitesse d'impact des électrons incidents sur l'objet était trop grande. Les surfaces de l'échantillon sont obtenues par cryofracture, après immersion de l'échantillon dans l'azote liquide. Dans tous les cas, les échantillons secs et non conducteurs sont recouverts d'une fine couche d'Au-Pd (6 nm) pour prévenir le phénomène de charges induites par le faisceau primaire et donner une conductivité électrique permettant une émission accrue d'électrons secondaires.



FIGURE 4.14 – Photographie de l'appareil (MEB)

Chapitre 5

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les résultats d'analyse obtenus avec le système constitué de polypropylène comme matrice, le papier journal comme charge et la Cloisite 30B comme nanocharge. L'objectif de cette partie de notre travail est de montrer l'influence de désencrage de la fibre de papier journal sur les composites élaborés et l'effet de l'incorporation de la Cloisite 30B sur le composite PP /PJD.

Dans un premier temps nous avons procédé à la caractérisation de la fibre de papier journal brut et désencré par spectroscopie infrarouge (IR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX) la fibre de papier journal désencré et le brut.

La deuxième partie est consacrée pour la caractérisation mécanique, thermique, morphologique et rhéologique des composites élaborés polypropylène/PJD et polypropylène/PJB.

La troisième partie est consacrée pour la discussion des résultats obtenus lors de la caractérisation des nano composites élaborés PP/PJD/C30B avec des taux de la Cloisite 30B 3 et 5%.

5.1 Partie I : Caractérisation de la fibre

5.1.1 Analyse spectroscopique (IR-TF)

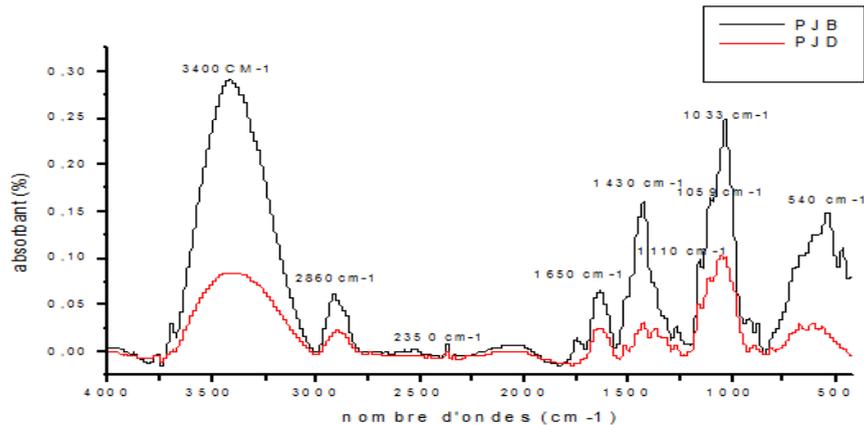


FIGURE 5.1 – Spectre (IRTF) de la fibre de papier journal brut et desencré (PJB et PJD).

L'analyse infrarouge permet de distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des principales fonctions chimiques présentes dans le matériau, l'avancement de la réaction de désencrage se traduit sur les spectres illustré sur **figure 5.1** :

- une diminution de l'intensité de la bande 3400cm^{-1} après le désencrage caractéristique des fonctions hydroxyles.
- Une diminution aussi de l'intensité de la bande des groupements alcools qui se manifeste également dans la zone $950\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, le même cas avec la bande 1430 cm^{-1} caractéristique des déformations dans le plan des liaisons C-O, notamment des bandes 1110 , 1059 et 1033 cm^{-1} représente respectivement les vibrations de la liaison C-O des alcools liés aux carbones 2, 3 et 6.
- Une diminution de l'intensité de la bande d'absorption qui correspond aux groupements aliphatiques qui apparaît vers 2860cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du groupe CH

Il est intéressant que la baisse d'intensité des bandes citées peut être liée au fait de désencrage ce qui permet d'émettre l'hypothèse que le procédé de désencrage utilisé est efficace et a permis d'éliminer une grande quantité d'encre et peut être assigné à la diminution du caractère hydrophile de la fibre du papier journal après le désencrage. Ces résultats sont confirmés par le test d'absorption d'eau.

N. Ferrer et al. (2006)[47]. La diminution de l'intensité de plusieurs bandes a montré que le désencrage élimine une quantité de lignine.

A 1740cm^{-1} qui peut être assigné au groupement C=O de la lignine.

A 1520cm^{-1} qui peut être attribué au C-C des anneaux aromatiques.

A 1260cm^{-1} des groupements aryl alkyl de la lignine.

5.1.2 La diffraction des rayons X (DRX)

La figure 5.2 montre les différents spectres DRX de la fibre du papier journal brut et désencré, on constate que l'intensité des pics des fibres de papier journal désencré sont plus grand que celles des fibres du papier journal brut.

En comparant les deux diffractogrammes de la FPJB et FPJD on remarque que : l'intensité des pics ($15,81$, $22,63$ et $34,43^\circ$) augmente après le désencrage et la disparition du pic à $29,25^\circ$. **C. Panayiotou et al. (2005)**[46], ont rapporté dans leurs études que les diffractogrammes de la plupart des fibres ligniocellulosique montrent deux pics de forte intensité localisés aux alentours de 22°) et $34,4^\circ$) correspondant aux plans cristallographiques (200) et (023) respectivement.

La disparition du pic à $2\theta = 29,25^\circ$) ce 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 de taux de cristallinité de la fibre qui passe de 66 % pour la FPJB à 70 % pour la FPJD. Ce résultat peut être expliqué par l'élimination de l'encre, de l'hémicellulose et d'une certaine quantité de la lignine après désencrage. Ce résultat est en accord avec les travaux de **L. Ghali et al. (2009)** [48] qui ont trouvé que le traitement de la fibre de luffa avec le NaOH et H_2O_2 , conduit à l'augmentation de la cristallinité des fibres passant de 50 à 66.32 %. **X. Y. Liu et al. (2007)** [49] ont trouvé qu'après le traitement alcalin, la cristallinité des fibres de jute a augmenté, ceci pourrait être attribué à l'élimination de l'hémicellulose à caractère amorphe, menant à un meilleur empilement des chaînes de cellulose.

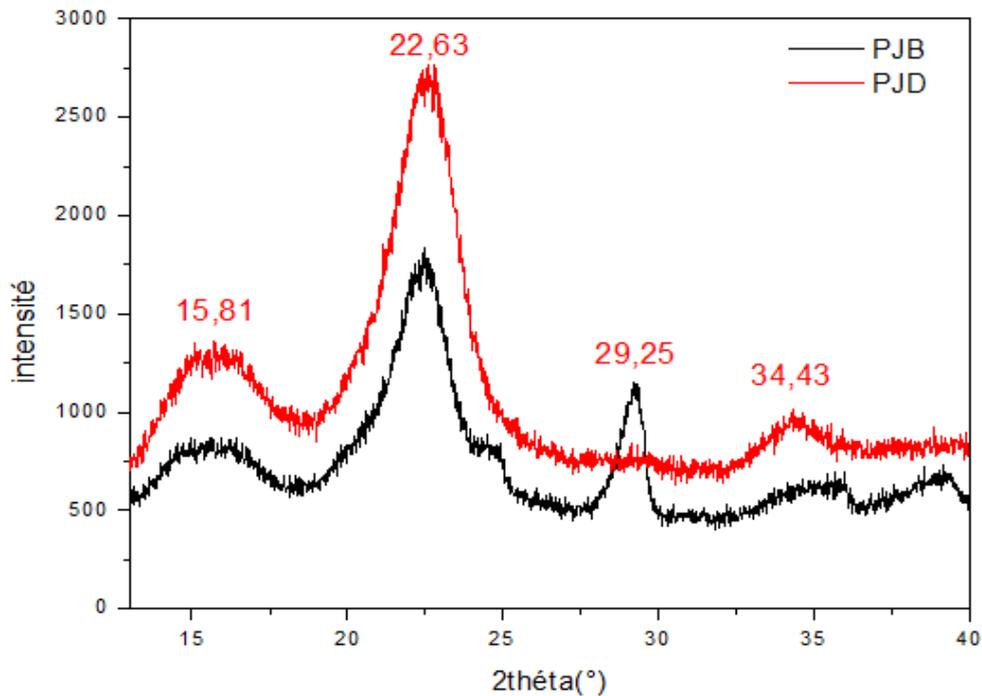


FIGURE 5.2 – Spectres de diffractions des rayons X de la fibre papier journal brut et désencré.

5.1.3 Microscopie électronique à balayage

La figure 5.3 illustre les micrographes MEB des fibres de papier journal brut et désencré avec un grossissement de 200 x, On peut remarquer une orientation aléatoire des fibres ainsi qu'une longueur qui assez importante, cela peut conférer au matériau composite une bonne rigidité et résistance. On peut observer que les fibres de papier journal brut ont tendance à s'agglomérer tandis que les fibres de papier journal désencré sont bien dispersées, la même image est obtenue par **chibani et al. (2011)** [50]. La morphologie des fibres de papier journal a intéressé beaucoup de chercheurs. **Huda et al. (2005)** [51] ont montré que la longueur des fibres était de $850\mu\text{m}$ et la largeur d'environ $20\mu\text{m}$. par ailleurs, **Ashori et al.(2009)**[52] ont caractérisé la fibre de papier journal et ont trouvé que la longueur des fibres était de $0,92\text{mm}$ et leur largeur d'environ $26,9\mu\text{m}$.

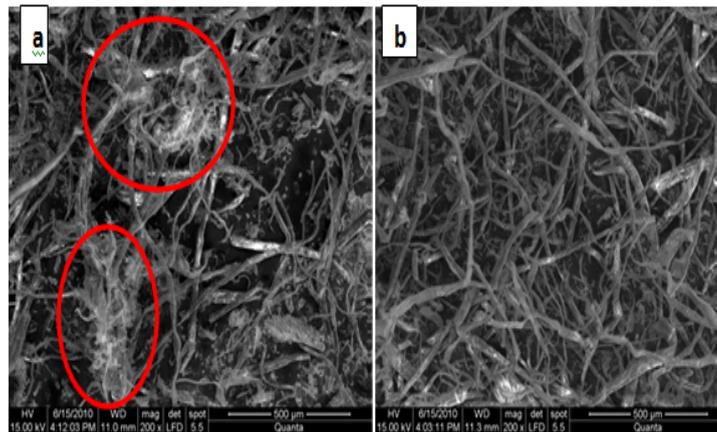


FIGURE 5.3 – Analyse morphologique de la a)FPJB et b) FPJD

5.1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

Lors de la transformation des composites lignocellulosiques avec les matrices polymères, l'étude de la stabilité thermique de chacun des composants s'impose. Cette étude de la stabilité servira dans le choix des conditions de transformation.

a. Les thermogrammes ATG

Les thermogrammes ATG du papier journal brut et désencré enregistré sont représentés sur la **figure 5.4**, on observe clairement que le profil de dégradation thermique de la fibre du papier journal désencrée est similaire à celui de la fibre du papier journal brut. Des différents thermogrammes, on peut tirer les conclusions suivantes :

Au voisinage de 100°C , une faible perte de masse (1.2%) quasi instantanée est enregistrée, elle peut être attribuée à l'évaporation de l'eau absorbée à la surface des particules de la fibre du papier journal brut, ce résultat est confirmé par **S. M. Luz et al. (2008)**. [53]

Une perte de masse très importante est enregistrée entre 200°C et 350°C , elle correspond à la décomposition de l'hémicellulose, de la lignine et de la cellulose. Plus précisément la dégradation thermique de la cellulose se produit essentiellement dans une zone de température comprise entre 310 et 350°C . Les hémicelluloses sont moins stables thermiquement que la cellulose, généralement elles se dégradent à des températures comprises entre 200 et 260°C . Une deuxième perte de masse est enregistrée aux environs de 350°C , qui correspond à la décomposition de la lignine. Au delà de 500°C le résidu composé essentiellement des cendres est pratiquement stable.

La température de début de décomposition pour la fibre du papier journal brut, est enregistrée aux environs de $230,8^{\circ}\text{C}$, par contre pour la fibre de papier journal désencré elle est de $223,3^{\circ}\text{C}$.

Le taux de cendre est plus important pour la fibre du papier journal brut (35,55%) et cela est dû probablement à la présence de l'encre et de lignine, alors que pour le papier journal désencré présente 22,70%. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par **V.Tserki et al. (2005)**[54] qui ont trouvé que les matériaux qui contiennent plus de lignine enregistrent un résidu plus important. Cependant, à 350°C , l'ordre de stabilité thermique des matériaux est très différent, parce que la lignine, comme déjà mentionnée, à température élevée est plus anti-calorique que les hémicelluloses et la cellulose et joue un rôle de stabilisant thermique.

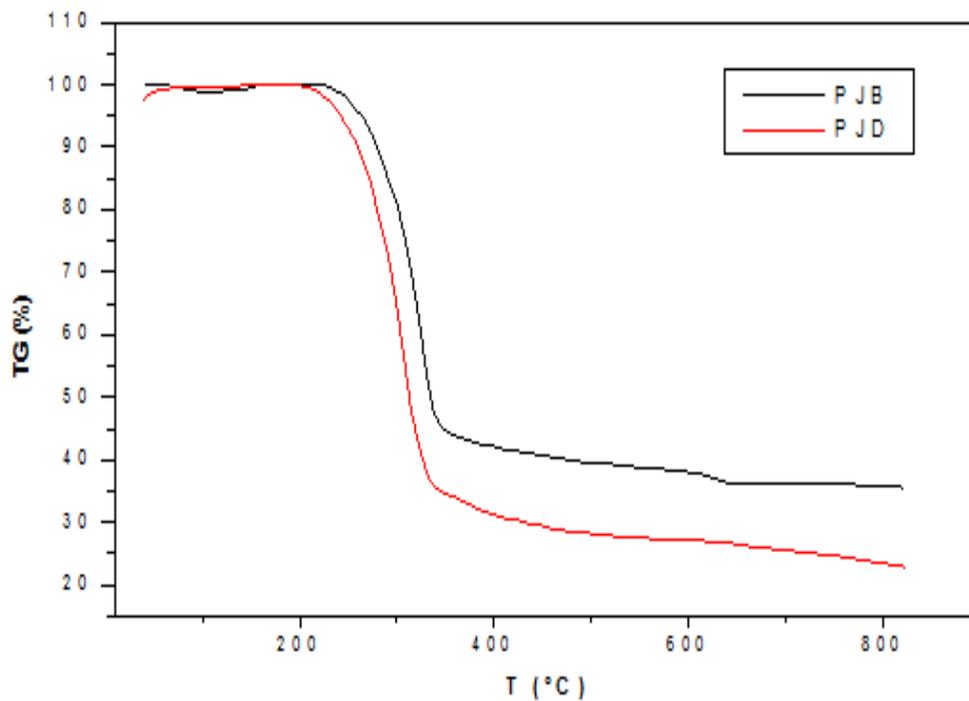


FIGURE 5.4 – Thermogrammes ATG de la fibre de papier journal brut et désencré.

b. Les thermogrammes DTG

Les thermogrammes DTG de la fibre du papier journal brut et désencré enregistrés sont représentés sur la **figure 5.5**, on remarque l'apparition d'un pic à $322,8^{\circ}\text{C}$ et à $307,2^{\circ}\text{C}$ pour la fibre de PJB et de PJD respectivement, ils correspondent à la décomposition de la cellulose et l'hémicellulose. Les vitesses maximales de décomposition enregistrées sont $9.53\ \%/min$ et $10.30\ \%/min$ pour le PJB et le PJD respectivement.

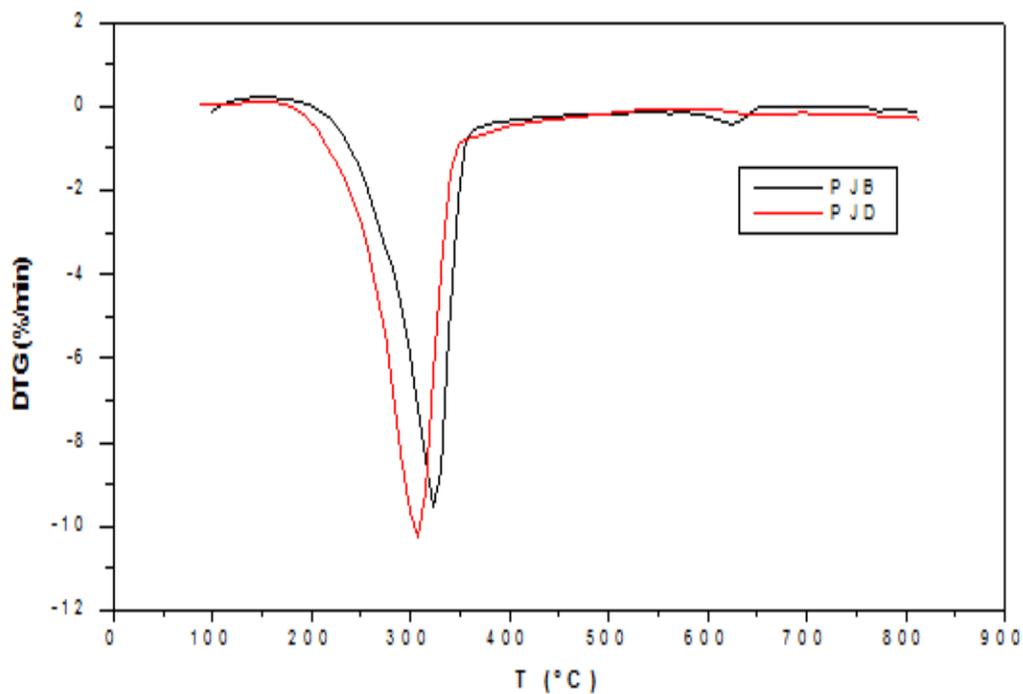


FIGURE 5.5 – Thermogrammes DTG de la fibre de papier journal brut et désencré.

5.2 Partie II : l'effet de désencrage sur les propriétés des composites

5.2.1 La diffraction des rayons X (DRX)

Afin d'examiner plus en détail l'influence du désencrage de papier journal sur les phases cristallines du polymère, des analyses par diffraction aux rayons X ont été réalisées. **La figure 5.6** montre les diffractogrammes obtenus pour le polypropylène et les composites polypropylène/fibres de papier journal brut et désencré. On voit clairement que l'addition de la fibre de papier journal améliore la cristallinité de polypropylène et après le désencrage on constate une augmentation de l'intensité du pic attribuée à la cristallinité de la cellulose qui signifie une augmentation de la cristallinité enfin on peut conclure que la fibre de papier journal a agi en tant qu'agent de nucléation. Nos résultats sont en accord avec **Suryanegara et al. (2009)**[55] 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.

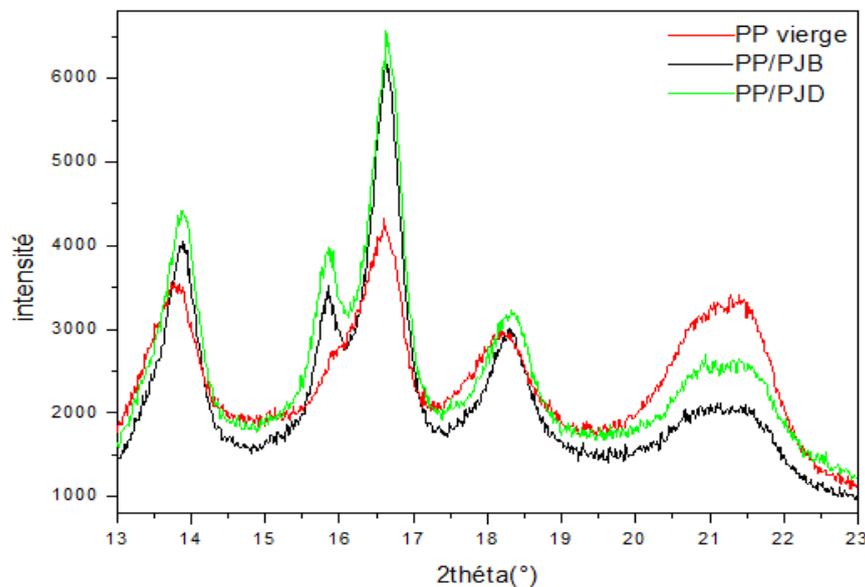


FIGURE 5.6 – Spectres DRX des composites PP/PJD et PP/PJB

La méthode de diffraction des rayons X nous a permis de déterminer le taux de cristallinité des composites à l'aide d'un logiciel "X'Pert highScore", les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

TABLE 5.1 – Valeurs de taux de cristallinité des différentes formulations

Formulations	Taux de cristallinité(%)
PP vierge	42%
PP/PJB	43.5%
PP/PJD	46.7%

5.2.2 Etude morphologique

La figure 5.7 illustre les micrographies MEB du composite polypropylène chargé avec la fibre de papier journal brut (Figure 5.7.a), et celle du composite polymère chargé avec la fibre de papier journal desencré (figure B).

On peut voir clairement que la surface du PP/PJB est hétérogène, elle présente Cratères ou cavités de dimensions importante dépassant $200\mu\text{m}$, signature d'une mauvaise adhésion interfaciale entre le PP et la FPJB. Les dimensions de ces cavités prouvent que les PP/PJB s'agglomèrent pour former des agrégats au sein de la matrice du PP.

En revanche la micrographie MEB du PP/PJD présente une surface homogène et une dispersion presque totale de la fibre dans la matrice du PP. Ceci montre clairement que le désencrage de la FPJ favorise son adhésion avec le PP.

Ces observations au microscope électronique à balayage sont en corrélation parfaite avec les résultats obtenus par le test de traction (allongement à la rupture).

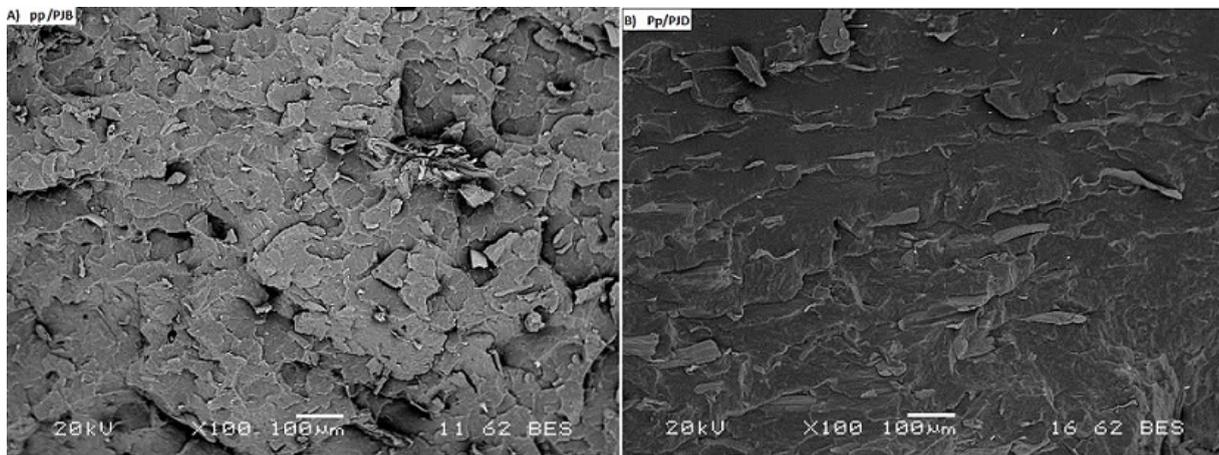


FIGURE 5.7 – Micrographie en MEB de la surface fracturée du PP/PJB(A) et PP/PJD(B).

5.2.3 Test de densité

L'évolution de la densité en fonction du type de la fibre des composites est illustrée sur **la figure 5.8**. On remarque une légère augmentation de la densité des composites comparée au PP vierge. Cependant le désencrage a permis de réduire la densité du matériau et cette diminution est liée probablement à une amélioration de l'adhésion interfaciale entre la matrice PP et la fibre cellulosique, ce qui engendre la diminution des microvides d'après **I. Baroulaki et al. (2006)**[56] ont trouvé que la densité des composites PP/Fibre de papier journal a augmenté en fonction du taux de fibre (10, 20, 30 et 40 %) comparée à celle du PP vierge. La même constatation a été faite pour les composites à matrice PEHD et PEBD. Chargés avec le papier journal qui enregistrent une légère augmentation attribuée à une mauvaise adhésion interfaciale entre la matrice PP et la fibre de papier journal. Par ailleurs, **H. Wang et al. (2008)**[57] attribue cette augmentation à la forte porosité des fibres ignocellulosiques.

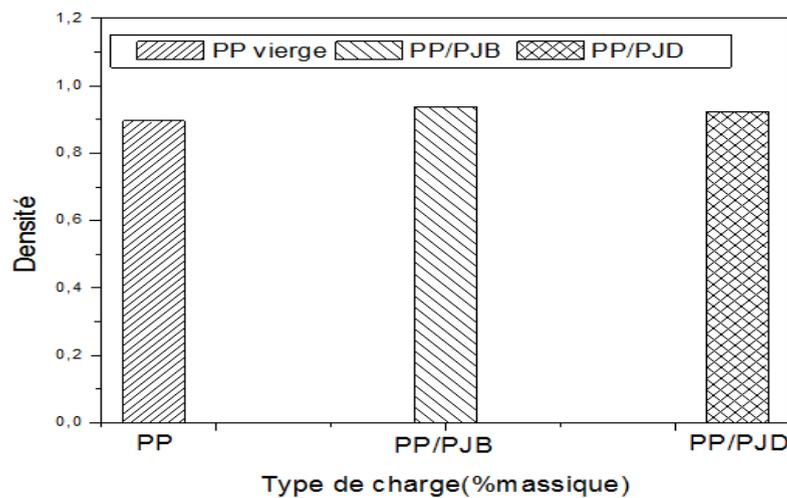


FIGURE 5.8 – Evolution de la densité du PP/PJD et du PP/PJB.

5.2.4 Indice de fluidité (Melt flow index " MFI ")

L'évolution de l'indice de fluidité en fonction du type de charge est représentée sur **la figure 5.9**. D'après ces histogrammes nous remarquons clairement que l'ajout du PJB au PP fait diminuer d'une manière drastique l'indice de fluidité, il passe de 6,18 pour le PP vierge à 1,31 pour le PP/PJB. La mauvaise adhésion interfaciale PP/PJB favorise la formation des agglomérats de PJB qui gêne l'écoulement du matériau.

Le composite élaboré avec PJD a donné un meilleur indice de fluidité, signature d'un meilleur écoulement

due à la bonne dispersion du PJD dans la matrice PP par rapport au composite PP/PJB.

D'une manière générale on peut attribuer la diminution de l'indice de fluidité par rapport au PP vierge à la rigidité de la fibre cellulosique

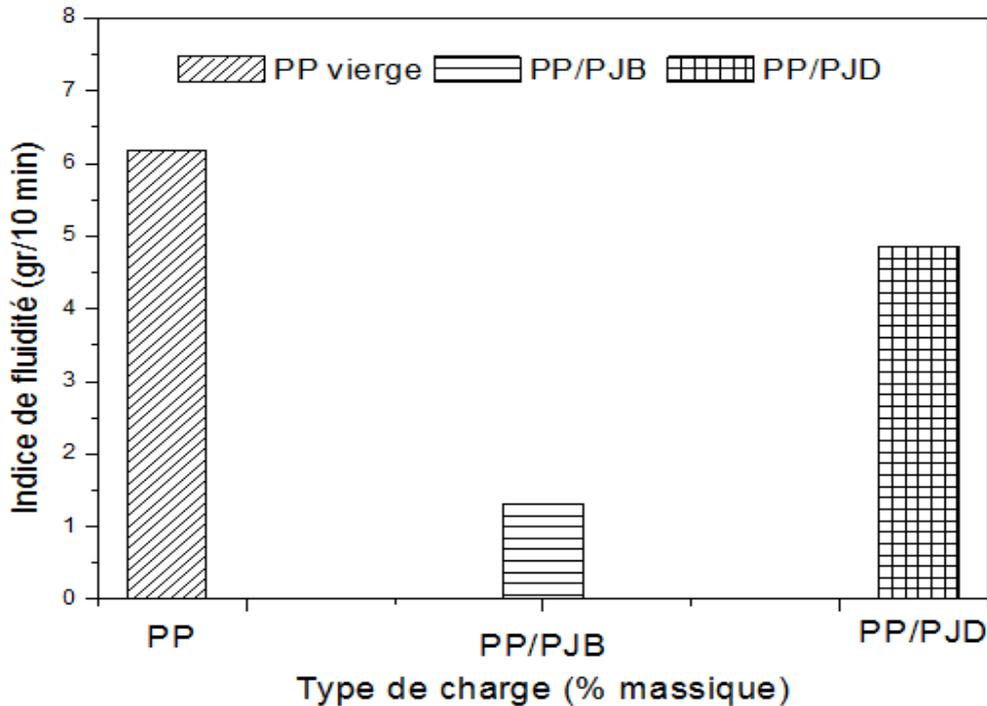


FIGURE 5.9 – Evolution de l'indice de fluidité des composites PP/PJ en fonction de type de charge.

5.2.5 Absorption d'eau

L'évolution de l'absorption d'eau des composites en fonction du temps d'immersion est illustrée sur la Figure 5.10. On peut voir clairement une augmentation du taux d'absorption d'eau avec le temps d'immersion du fait que les fibres cellulosiques sont fortement riches en groupements hydroxyles. Les composites à fibres de papier journal désencré montrent un taux d'absorption faible comparé avec celui à fibres bruts, donc le désencrage a amélioré la compatibilité entre la fibre et la matrice. Pour les composites on remarque que à l'intervalle de (0-200 h) une légère augmentation de la vitesse d'absorption d'eau, puis elle diminue avec l'augmentation du temps jusqu'à la saturation et elle se stabilise vers 600 h. Pour le PP/PJB et PP/PJD on estime les taux d'absorption maximaux à 0,478% et 0,33% respectivement. Le taux d'absorption d'eau du PP ne dépasse pas 0.05% quelque soit le temps d'immersion due à la nature apolaire de ce polymère qui lui confère le caractère hydrophobe.

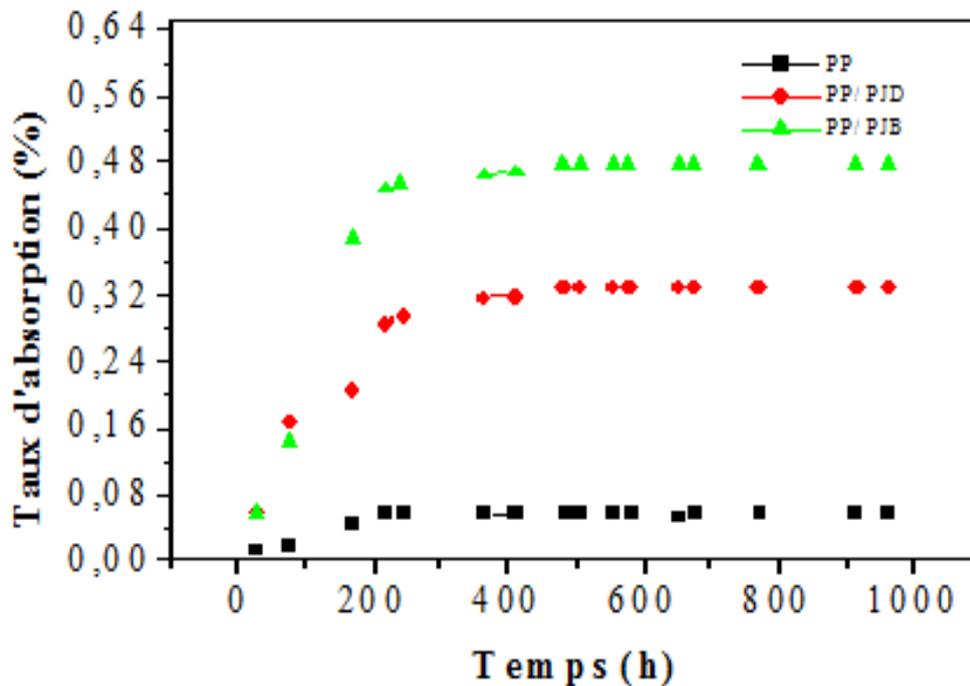


FIGURE 5.10 – Evolution du taux d'absorption d'eau des composites PP/PJD et PP/PJB.

5.2.6 Caractérisation mécanique des composites par traction

5.2.6.1. Contrainte à la rupture

La contrainte à la rupture, renseigne sur la résistance des composites aux forces latérales. **La figure 5.11**, illustre l'évolution de la contrainte à la rupture des composites PP/PJB et PP/PJD. L'ajout de la charge dans la matrice de polypropylène conduit à une augmentation de la contrainte à la rupture par rapport au polypropylène non chargé. Il passe de 19,87 MPa pour le PP vierge au 33,70 MPa et 32,62 MPa pour PP/PJB et PP/PJD respectivement. Cette augmentation est due à la rigidité des fibres cellulosique cela est en accord avec **Pankaj K et al. (2013)** [58] ont observé une augmentation de la contrainte à la rupture de 95% par rapport au polypropylène vierge quant 50% de fibre de jute est ajouté. Par ailleurs, on voit clairement que la contrainte à la rupture des composites chargés de papier journal diminue légèrement après le désencrage et cette diminution attribuée à la mauvaise dispersion de la fibre dans la matrice en formant des agrégats, ce qui conduit à la fragilisation du système.

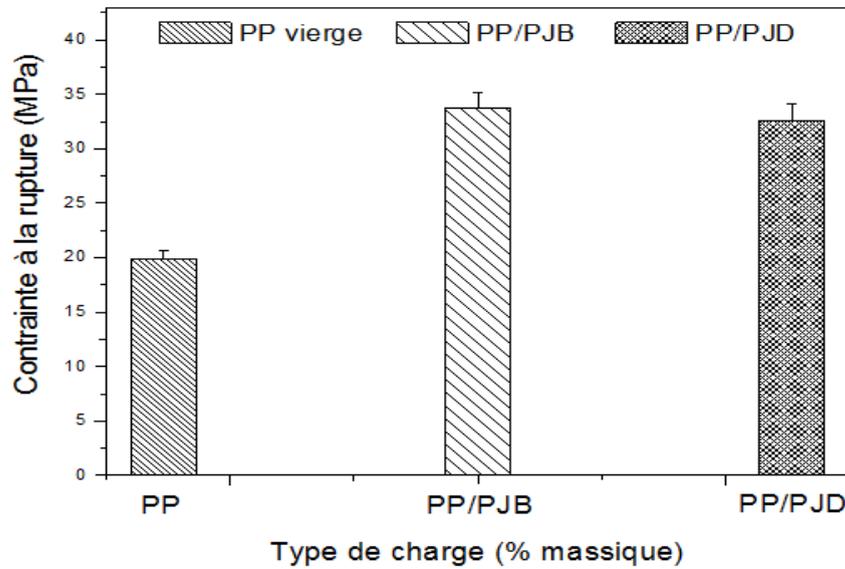


FIGURE 5.11 – Evolution de la contrainte à la rupture des composites PP/FPJ en fonction du Type de charge.

5.2.6.2. Allongement à la rupture

L'allongement à la rupture est une caractéristique sans dimension des composites. Il correspond à la déformation de la zone utile atteinte lors de la rupture et caractérise l'allongement maximum que peut supporter une éprouvette avant de se rompre.

L'évolution de l'allongement à la rupture des composites en fonction de type de charge est illustrée sur **la figure 5.12**. On peut remarque que l'allongement à la rupture subit une diminution importante avec l'introduction de la fibre brut ou désencrée dans la matrice du polypropylène. On peut expliquer cette diminution par la formation d'agglomérats de fibres qui induisent une mauvaise dispersion de la fibre dans la matrice et par conséquent l'adhésion interfaciale polymère/fibre est faible. Par ailleurs, on peut constate que le désencrage fait augmenter légèrement l'allongement à la rupture en le comparant au composite formulé avec le PJB cela signifie que le désencrage à améliorer l'adhésion interfaciale entre la fibre et le polypropylène cela est confirmé par **S. M. Luz et al. (2008)[70]** qui ont travaillé sur les composites PP fibre cellulosiques (80/20)

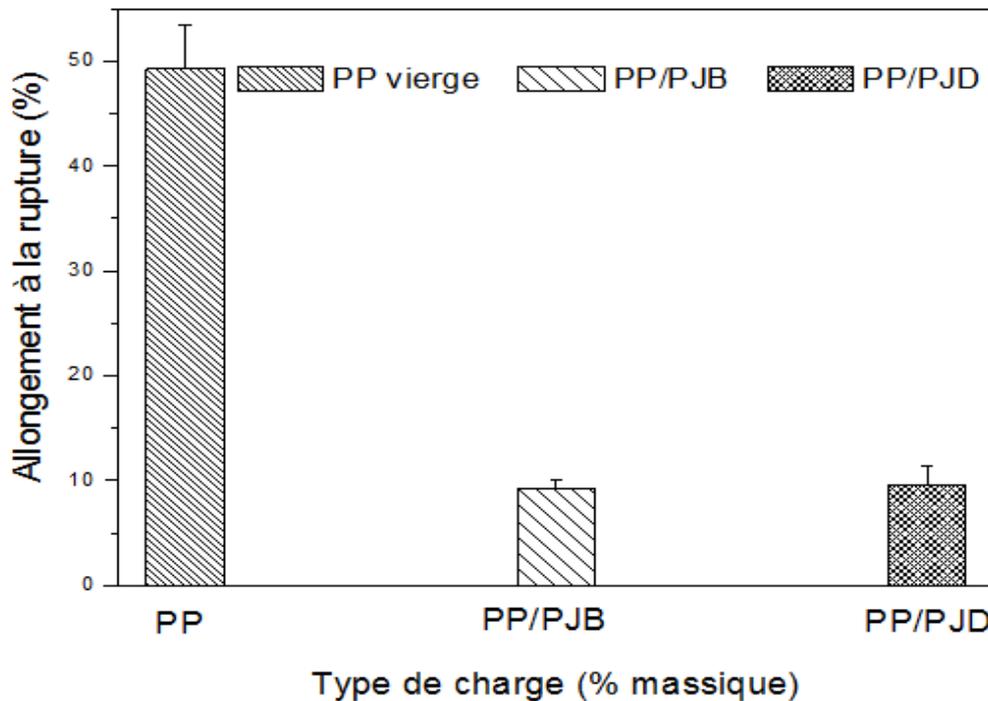


FIGURE 5.12 – Evolution de l’allongement à la rupture des composites PP/FPJ en fonction du type de charge

5.2.6.3. Module d’Young

La figure 5.13 illustre l’évolution du module d’Young en fonction de type de charge d’après la figure, nous remarquons que le module d’Young augmente avec l’introduction de la fibre de papier, il passe de 1130,13 MPa pour le PP vierge au 1181,9325 MPa et 1147,805 MPa pour le PJB, PJD respectivement les même résultat trouvé par **M. S. Huda et al. (2004)** [59] qui ont travaillé sur les composites PLA/ fibre de cellulose (fibre de papier journal brut 75 % en cellulose). L’augmentation du module d’Young est une résultat de la rigidité des matériaux composites et la réduction de leurs élasticités revient à la nature rigide de la fibre. Ce qui est une situation tout à fait courante dans les matériaux basés sur les matrices polymère chargées avec des fibres cellulosiques et les résultats sont bien en accord avec ceux de **Mohammad et al. (2007)**[60] ont trouvé que le module augmente après l’introduction de Kraft dans une matrice polypropylène et ils ont attribué ça à une meilleure liaison interfacial entre la matrice et la fibre de Kraft. Cette augmentation est probablement attribué à la cristallinité qui augmente après l’incorporation de la fibre de papier, par ailleurs le désencrage n’a pas influencé sur le module de Young.

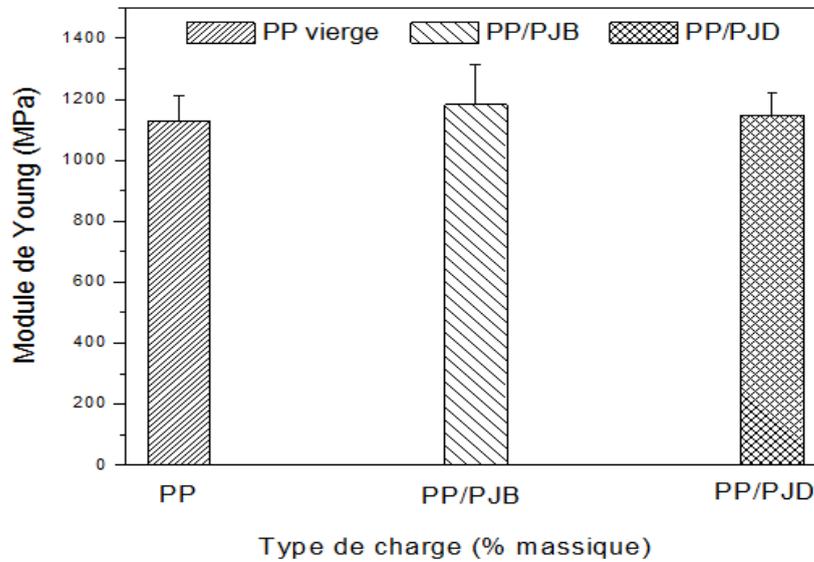


FIGURE 5.13 – Evolution de le modul d'Yong à la rupture des composites PP/FPJ en fonction du type de charge.

5.3 Partie III : Influence de la Cloisite 30B sur les propriétés des composites PP/PJD

5.3.1 Diffraction des rayons X des nanocomposite PP/PJD/Cloisite 30B

Les argiles présentent toujours un pic dans la région des petits angles ($0^\circ - 10^\circ$), c'est l'apparition ou non de ce pic dans les spectres des nanocomposites, ainsi que l'emplacement auquel il apparait qui vont nous renseigner sur la dispersion de la charge dans la matrice. **La Figures 5.14** et 5.11 montrent les DRX aux petites angles, des nanocomposites PP/PJD/3C30B et PP/PJD/5C30B à différents taux de charge 3 et 5 % respectivement. Le diffractogramme DRX de la Cloisite 30B montre clairement la présence d'un pic large et intense à $2\theta = 4, 8^\circ$ qui correspond à une distance interfoliaire de 1,8 nm. Ce résultat est en accord avec la littérature **A. H. Hemmasi et al. (2013)** [61]

Par contre, on remarque sur les diffragrammes DRX des différents échantillons des nanocomposites PP/PJD/3C30B et PP/ PJD/5C30B que l'intensité du pic est moins intense dans les composites parce que la concentration d'argile est plus faible et un décalage de ce même pic qui correspond à la cloisite 30B vers les angles supérieurs suggérant une diminution de la distance interfoliaire des feuillets d'argile signature de l'obtention d'un microcomposite. Selon, **Picard et al. (2011)**, [62]

Ce résultat montre que la morphologie du composite est complexe. Elle est due probablement à la coexistence des structures exfoliées, intercalées et formation des tactoïdes et que la dispersion de la nanocharge dans la matrice n'est pas parfaitement homogène. Par ailleurs, cette observation peut être attribuée à la diminution de la distance interfoliaire au passage d'un arrangement bicouche à un arrangement monocouche des chaînes d'alkyles ammoniums présentes dans les galeries interfoliaires de la nanocharge. Cette nouvelle structuration est due aux forces de cisaillement qui provoquent l'agrégation de la nanocharge dispersée dans la matrice polymère.[63]

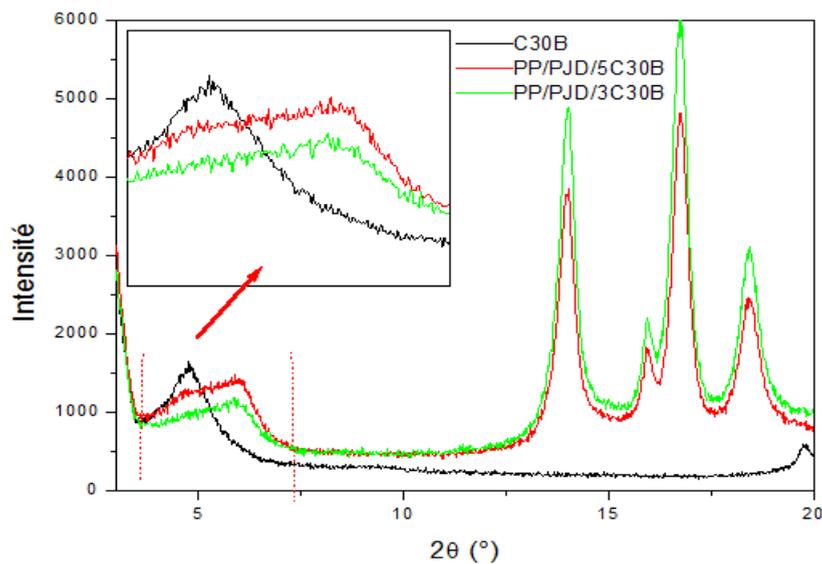


FIGURE 5.14 – Spectres DRX des nanocomposites PP/PJD/C30B à 3 et 5%.

Par contre l'évolution des taux de cristallinité en fonction du taux d'argile est représenté sur **la figure 5.15** assez surprenante car on aurait pu s'attendre à ce que l'argile joue un rôle nucléant comme les fibres, or il semblerait que la présence d'argile agisse plutôt comme un frein à la cristallisation, surtout pour les taux les plus élevés à 5% de la Cloisite 30B. Quand le taux devient trop élevé, sa dispersion dans la matrice polymère devient plus difficile et on a alors des agrégats qui en diminuant les interfaces argile/polymère diminuent également la capacité de nucléation.

Ces agrégats diminuent également la mobilité moléculaire du polymère, réduisant ainsi les possibilités pour les chaînes de s'ordonner et donc de cristalliser.

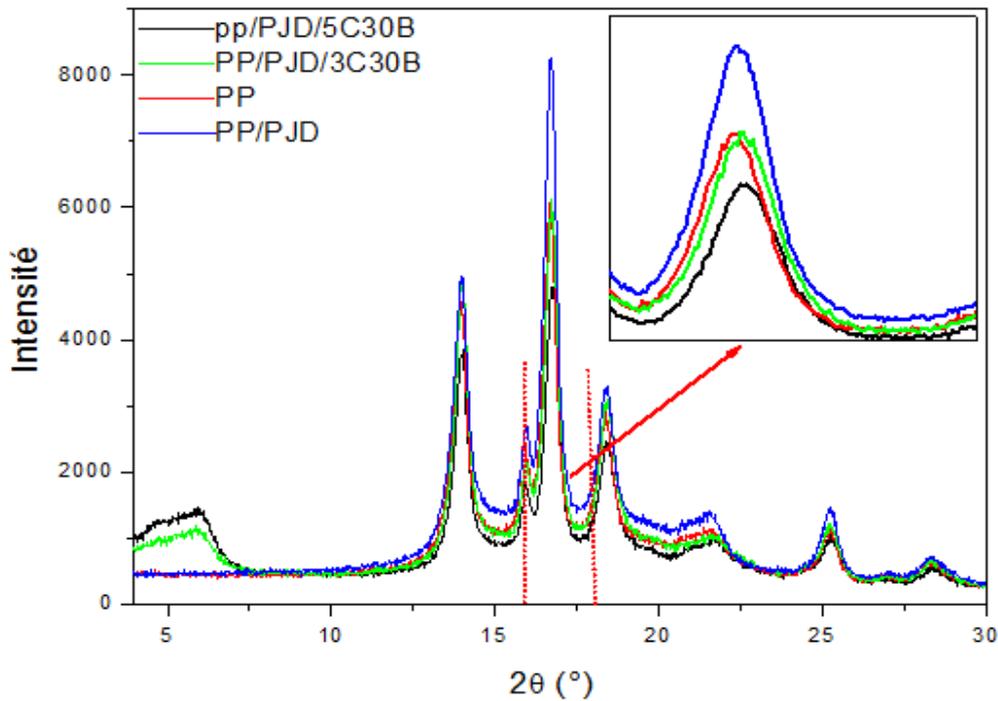


FIGURE 5.15 – Spectres DRX du composite PP/PJD et nanocomposites PP/PJD/C30B à 3% et 5% .

5.3.2 Caractérisation morphologique

Grace à l'analyse microscopie électronique à balayage, la distribution et la compatibilité entre la fibre de papier journal désencré et la matrice ont pu être observées. **La figure 5.16** montre les micrographes des échantillons nanocomposites PP/PJD/3C30B et PP/PJD/5C30B.

Par comparaison des observations MEB du PP/PJD et des nanocomposites à 3% et 5%. On peut voir clairement que la fibre du PJD est bien dispersée dans la matrice du PP et la surface de l'échantillon relativement homogène avec 3% de C30B.

En revanche avec 5% de la Cloisite 30B, la surface de l'échantillon présente plus d'hétérogénéités et montre une surface rugueuse et des microvides supérieures à $200 \mu m$.

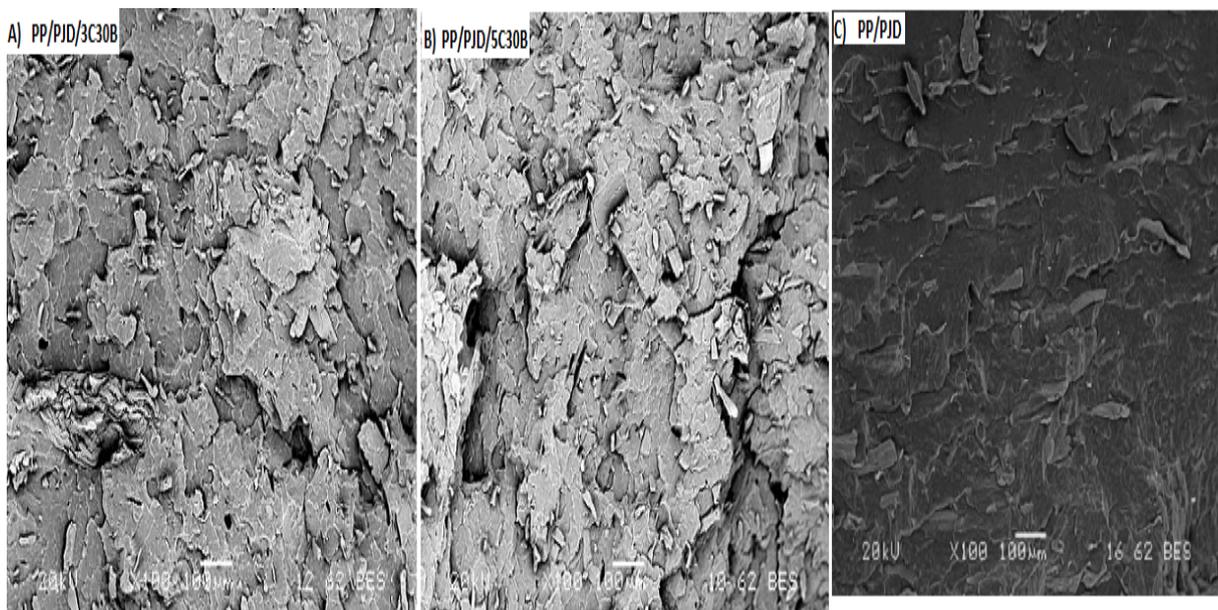


FIGURE 5.16 – Micrographie en MEB de la surface fracturée des nanocomposites.

5.3.3 Le test de densité

Les histogrammes de densité des différents échantillons sont représentés sur la **figure 5.17** On peut remarquer que l'introduction de la nanocharge (Cloisite 30B) dans le composite PP/PJD fait augmenter légèrement la densité en passant de 0,923 pour le PP/PJD à 0,951 et 0,958 pour le PP/PJD/3C30B et PP/PJD/5C30B respectivement, cette légère augmentation revient à la densité de la Cloisite 30B qui dépasse la densité de la fibre cellulosique.

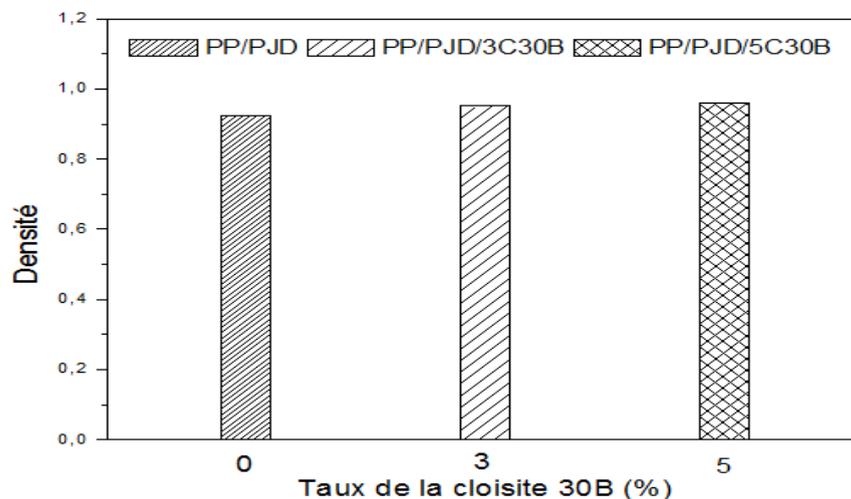


FIGURE 5.17 – Evolution de la densité des nanocomposites en fonction du taux d'argile .

5.3.4 Indice de fluidité (MFI)

Plus l'indice de fluidité augmente, plus le taux de cristallinité diminue et vis versa. Donc ces deux phénomènes sont inversement proportionnels.

La figure 5.18 représente l'évolution de l'indice de fluidité et du taux de cristallinité des composites en fonction du taux de la Cloisite 30B (0,3 et 5%). On remarque qu'avec l'incorporation de 3% de C30B, l'indice de fluidité diminue par rapport au composite PP/PJD. Il passe de 4,86g/10min pour PP/PJD à 0,72g/10min pour le PP/PJD/3C30B. Ce phénomène est lié probablement au fait que la Cloisite30B améliore des liaisons d'interactions avec les deux constituants formant le composite (le PP et la fibre). Ces interactions limitent les mouvements libres des chaînes polymères et empêchant l'écoulement du matériau, ce qui explique la diminution de l'indice de fluidité. Puis l'introduction de 5% de C30B engendre une augmentation de l'indice de fluidité jusqu'au 3,88g/10min. Ceci est attribué principalement au taux de cristallinité dans le matériau. En effet on enregistre un phénomène inverse pour l'évolution du taux de cristallinité indiquant que l'addition d'argile à 5% diminue la mobilité des chaînes de polymères par conséquent le désordre et la disposition aléatoire des macromolécules sont favorisés, ce qui facilite l'écoulement en provoquant ainsi l'augmentation de l'indice de fluidité.

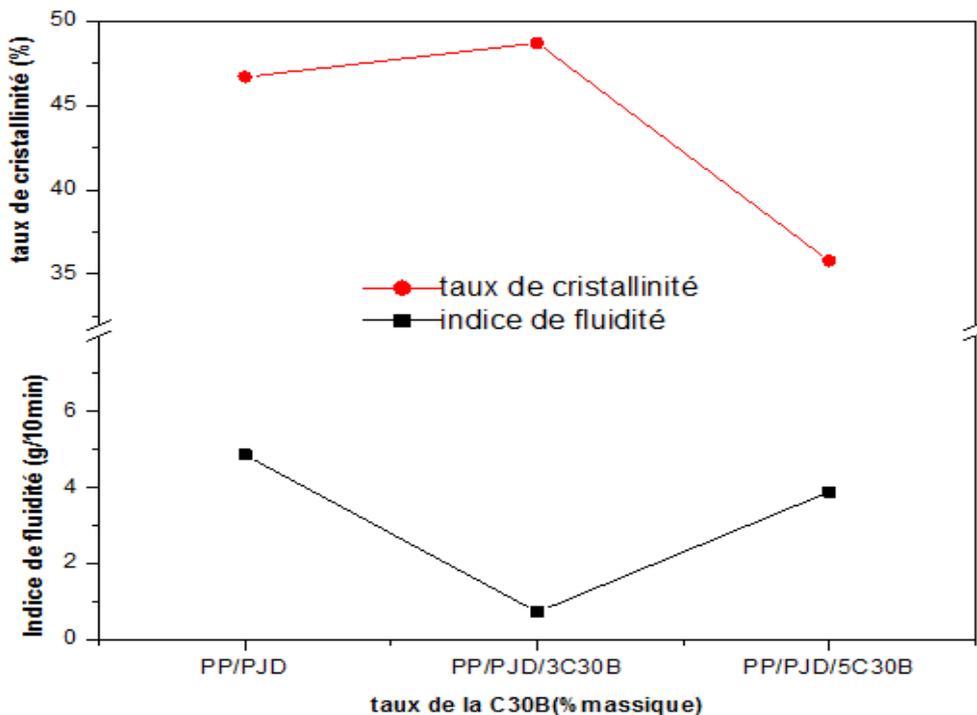


FIGURE 5.18 – Evolution de l'indice de fluidité et le Taux de cristallinité en fonction du taux d'argile.

5.3.5 Test d'absorption d'eau

L'inconvénient majeur de l'utilisation des fibres cellulosiques comme charge dans l'élaboration des matériaux composites est lié à leur sensibilité extrême vis-à-vis de l'humidité, qui provoque une diminution des propriétés mécaniques.

La Figure 5.19. Montre le taux d'absorption d'eau des différents matériaux élaborés pendant 1000 heures d'immersion dans l'eau distillée à température ambiante ($25^{\circ}C$). L'absorption d'eau, selon la théorie, se produit rapidement au début de l'exposition de la matière avec de l'eau, cependant, après que le temps passe la vitesse d'absorption se ralentit jusqu'à atteindre le point d'équilibre. On constate que le taux d'absorption d'eau diminue en fonction du taux de la Cloisite 30B introduite dans le composite, soit une diminution de 30, et 50% pour les nanocomposite PP/PJD/3C30B et PP/PJD/5C30B respectivement.

La diminution maximale a été observée pour 5% de Cloisite 30B. Il semble que les propriétés barrière des nanocharges empêchent la perméation de l'eau dans la matrice de polymère. Le même résultat est trouvé par plusieurs chercheurs, **Hemmasi et al. (2011)**[64] montre que l'introduction de 2 et 4% de Cloisite 30B dans le composite PE/Farine de bagasse diminue le taux d'absorption d'eau de manière significative, ils expliquent ce résultat par : les propriétés barrière des nanocharge qui empêchent la perméabilité de l'eau dans la matrice de polymère. **Kordkheili et al. (2013)**[65] ont obtenu des résultats similaires.

Ils ont rapporté qu'il y a une diminution du taux d'absorption d'eau en fonction que le taux de nanocharge pour les nanocomposites PEBD/Farine de bois/Nanotube de carbone, et l'addition d'agent de couplage PE-g-MA réduit de manière significative le taux d'absorption d'eau par rapport aux nanocomposites sans agent de couplage . **T.P. Mohan et al. (2011)**[66] l'incorporation de 5% d'argile dans les composites époxyde/sisal divise par trois l'absorption d'eau.

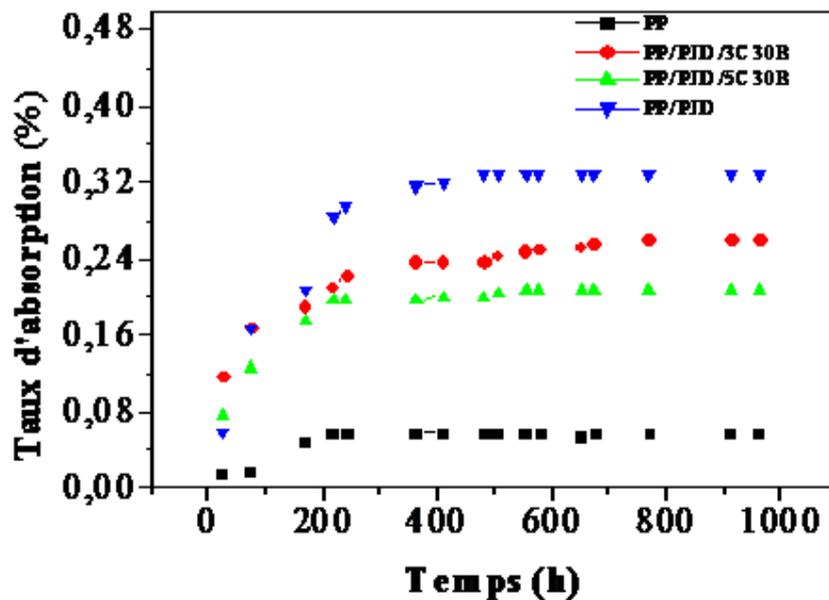


FIGURE 5.19 – Taux d’absorption d’eau des différents échantillons.

5.3.6 Caractérisation mécanique des nanocomposites par traction

5.3.6.1. Contrainte à la rupture

La Figure 5.20 illustre l'évolution de la contrainte à la rupture des nanocomposites PP/PJD/Cloisite 30B et les taux de la Cloisite 30B utilisés sont 3 et 5%. En général, on enregistre une augmentation de la contrainte à la rupture après l'introduction de la nanocharge dans le composite PP/PJD et le meilleur comportement est obtenu pour le nanocomposite à 3% de nanocharge, l'augmentation de la contrainte à la rupture est expliquée par l'amélioration de la force de liaison entre la fibre de papier journal et le polypropylène. La contrainte à la rupture passe de 32,62 MPa Pour le PP/PJD à 33,37 MPa et 31,41 MPa pour les nanocomposites PP/PJD/3C30B et PP/PJD/5C30B respectivement. Ces résultats sont bien en accord avec beaucoup de travaux **Hassan Z et al. (2012)**[67] ont étudié l'influence de la Cloisite 10A sur un composite PP/farine de bois et ils ont observé une diminution de la contrainte avec 5% de la C10A qui due à la mauvaise dispersion de la C10A dans le composite PP/farine de bois. **Jandas et al. (2013)**[71] ont abouti à des résultats qui montrent de manière significative les améliorations obtenues en fonction de la quantité de nanocharge (Cloisite 30B) introduite dans le

composite PLA/Fibre de banane. Et même **Hemmasi et al. (2013)** [69] ont trouvé que la contrainte à la rupture des nanocomposites PE/Farine de Bagasse/Cloisite 30B augmente après l'introduction de la Cloisite 30B dans le composite.

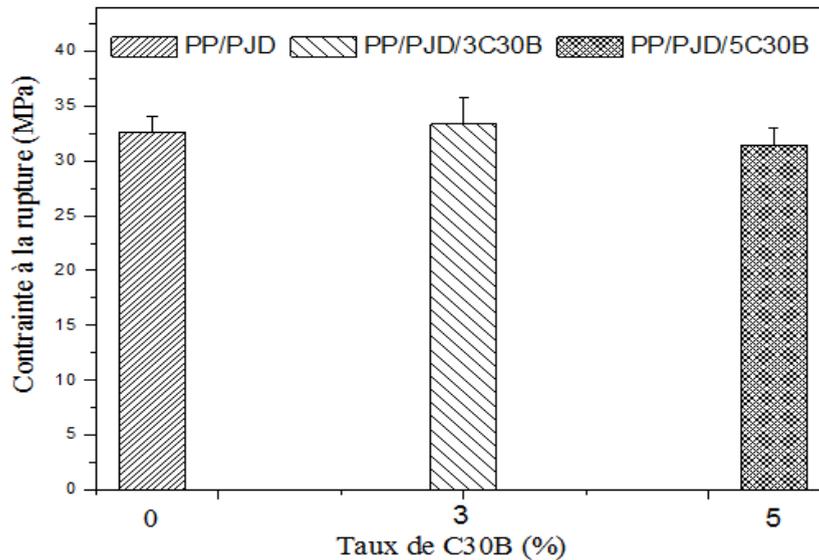


FIGURE 5.20 – Evolution de la contrainte à la rupture des nanocomposites en fonction du taux de la C30B.

5.3.6.2. Allongement à la rupture

L'évolution de l'allongement à la rupture des nanocomposites en fonction du taux d'argile est illustrée sur la **Figure 5.21**. On remarque que la tendance de l'ensemble des formulations contenant la C30B sont caractérisées par des allongements à la rupture plus importants par rapport aux composites. L'augmentation est plus prononcée pour le nanocomposite à 3% de C30B et elle peut être probablement attribuée à l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre la nanocharge et le composite PP/PJD, par contre l'allongement diminue avec 5% de la C30B ceci et aussi peut signifier que l'augmentation de la concentration de la C30B a favorisé les interactions argile-argile d'où la formation des agglomérats, et par conséquent une diminution du nombre de contacts polymère-argile. **Mohan et al. (2011)**[66] La déformation à la rupture diminue lorsqu'on ajoute de l'argile (Cloisite 30B) et particulièrement pour des taux supérieurs à 3% ce qui, d'après ces auteurs, viendrait de l'agglomération de l'argile pour les taux les plus élevés. En général, l'allongement à la rupture tend à diminuer pour ce type de matériau quand l'interaction entre le polymère et la nanocharge devient plus forte et s'accompagne d'une faible mobilité

des chaînes macromoléculaires.

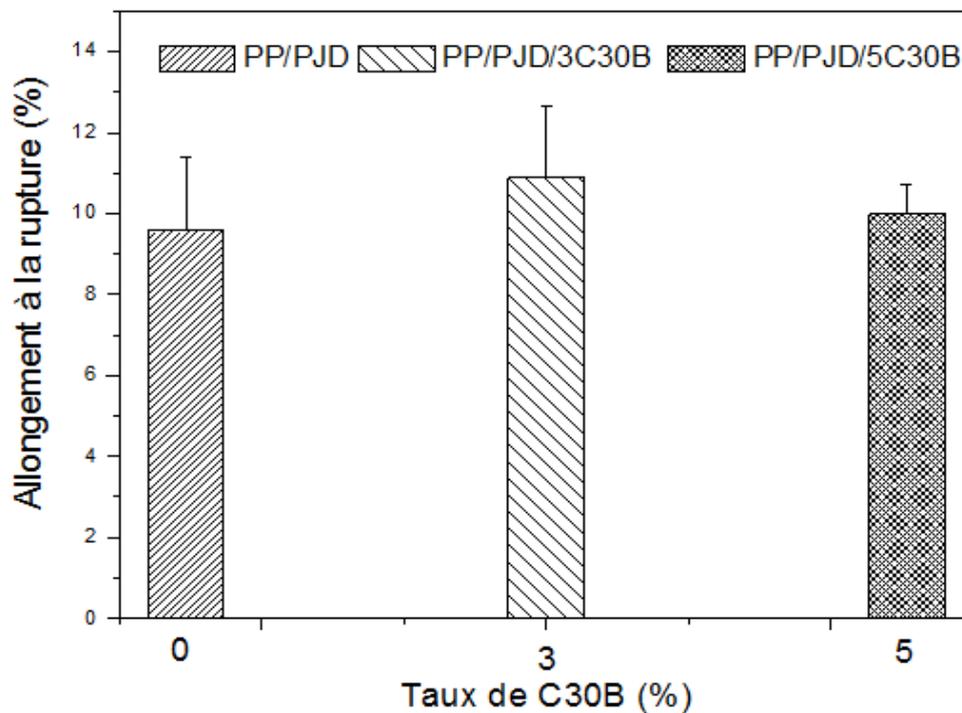


FIGURE 5.21 – Evolution de l’allongement à la rupture des nanocomposites en fonction du taux de la C30B.

5.3.6.3 Module d’Young

L’évolution du module d’Young en fonction du taux de la Cloisite 30B est représentée sur **la figure 5.22**. L’ajout de la Cloisite 30B dans les composites induit une amélioration considérable du module d’Young pour l’ensemble des échantillons nanocomposites 3 et 5% de nanocharge.

Le module d’Young augmente de 1147,81 MPa pour PP/PJD jusqu’à 1163,58 MPa avec 3% de la C30B pour atteindre la valeur de 1195,34 MPa à 5%. Des résultats similaires ont été trouvés par **Yaghub Liany et al. (2013)** [68] ils ont constaté que l’introduction de la C15A et $Mg(OH)_2$ sur le composite PEHD/ paille de blé fait augmenter le module d’Young avec l’augmentation du taux de la C15A .

Cette amélioration de module d’Young est lié à la rigidité de la nanocharge, qui est supérieure à celle que peut conférer toute autre charge au même pourcentage car elle est reliée généralement au facteur de forme très élevé des feuilletts de la montmorillonite, et cette dernière favorise une synergie avec la fibre végétale qui possède un taux de cristallinité élevé par rapport au argile et apporte une augmentation de module par rapport à la matrice vierge et au composite seul.

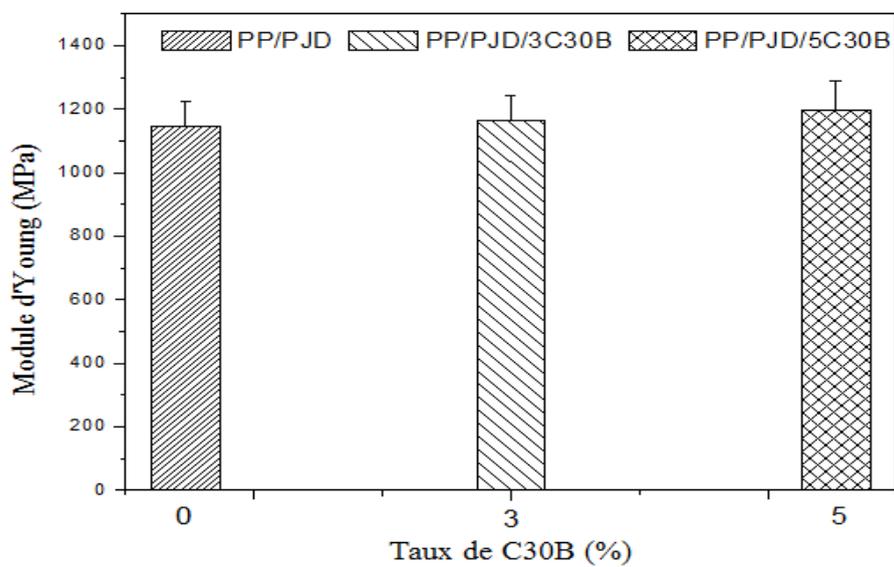


FIGURE 5.22 – Evolution du module d'Young des nanocomposites en fonction du taux de la C30B.

Conclusion Générale

Cette présente étude a été consacrée à la valorisation des déchets lignocellulosiques. Un intérêt particulier a été porté au papier journal, un déchet généralement jeté ou incinéré. Il est utilisé comme charge dans la fabrication des matériaux composites à matrice polypropylène.

L'effet du désencrage de papier journal et l'incorporation de la nanocharge de type Cloisite 30B sur les propriétés physico-chimiques des composites a été étudié et les résultats trouvés sont concluants.

Les conclusions suivantes ont pu être tirées de ce travail : Des techniques d'analyse de surface (DRX), d'infrarouge, thermiques (TG et DTG) et la microscopie électronique à balayage ont été utilisées et s'avèrent pertinentes pour mettre en évidence l'efficacité du procédé de désencrage et pour mieux caractériser les différents composites.

En effet, le désencrage de la fibre a permis d'augmentation son taux de cristallinité et l'élimination d'une grande quantité de lignine et par conséquent la fibre devient plus sensible thermiquement.

Par ailleurs, les composites préparés avec la fibre désencrée ont enregistré de meilleures propriétés : une augmentation de la cristallinité, diminution du caractère hydrophile. En revanche, les propriétés mécaniques ont subi ont diminué et pour pallier à ce problème une nanocharge de type Cloisite 30B a été ajoutée.

Les résultats de cette partie ont montré que 3% de la Cloisite 30B améliore l'adhésion interfaciale polymère/charge et par conséquent elle apporte aux composites une meilleure tenue mécanique et une réduction de l'absorption d'eau.

Perspectives

Dans ce travail nous avons essayé de rapporter l'effet de la Cloisite 30B sur les propriétés des composites PP/PJD élaborés, Néanmoins, plusieurs aspect de l'étude doivent être approfondis et étudiés dans le futur :

- Améliorer la compatibilité du système PP/PJD/C30B par l'ajout d'un agent compatibilisant du type PP-g-MA.
- Recyclabilité des nanocomposites PP/PJD/C30B.
- Etude de vieillissement et la durabilité des nanocomposites PP/PJD/C30B.

Bibliographie

- [1] Romain BRAULT, *Étude du comportement mécanique des matériaux composites par corrélation volumique : Application à l'analyse des effets du cisaillement transverse*, thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2013.
- [2] Nacéra CHIBANI *Desencrage du papier journal et son incorporation comme fibre dans une matrice polychlorure de vinyle*, mémoire de magistère, Université de béjaia, 2010.
- [3] Adil SBIAI, *Matériaux composites a matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres* , Ecole doctorale Matériaux de Lyon, 2011.
- [4] DO THI Vi Vi, *Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non*, thèse de Doctorat, L'université De Grenoble, 2006.
- [5] HAMMICHE DALILA, *Synthèse d'un Nouvel Agent de Couplage PVC-g-MA et son Utilisation dans les Composites PVC/Alfa*, mémoire de magister, université de BEJAIA, (2010).
- [6] SALEM KRIM, *étude et caractérisation des matériaux composites à base de polypropylène chargé avec la farine de grignon d'olive*, mémoire de magister, université de BEJAIA, (2009).
- [7] NEDJMA SAMIRA, *effet du desencrage et du traitement de surface sur les propriétés physicomécaniques et thermiques des composites PVC/ fibre de papier journal* , mémoire de magister, université de BEJAIA, (2010).
- [8] MARCELO HERNANDEZ AVILA, *étude de mélanges ternaires epoxyde/PMMA/montmorillonite. Elaboration, controle de la morphologie et des proprietes*, thèse de doctorat, universite de LYON, (2007).
- [9] ABIR MAHFOUDH, *étude de la production et de la caractérisation de composites bois-plastiques* , Mémoire Maîtrise en Génie Chimique, université de QUÉBEC, CANADA, (2013).

-
- [10] MOHAMED RAGOUBI, *Contribution à l'amélioration de la compatibilité interrassiale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne*, thèse doctorat, Université HENRI POINCARÉ NANCY 1, (2010).
- [11] MOHAMMED DALOUR HOSSSEN BEG, *the improvement of interfacial bonding, weathering and recycling of Wood fibre reinforced polypropylène composites*, thèse de doctorat, université of WAIKATO, HAMILTON, NEW ZEALAND, (2007).
- [12] ANNE-CÉCILE GRILLET et HA THUC HUY, *matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables*, thèse de doctorat, université de GRENOBLE, (2011).
- [13] IHEMOUCHENE CHADIA, *effet du traitement de surface sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques des composites polyéthylènes haute densité / farine de grignon d'olive*, , mémoire de magister, université de BEJAIA, (2009).
- [14] SOFIEN BOUZOUITA, *Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel*, thèse de doctorat, l'École Centrale de Lyon, (2011).
- [15] CAMILLE MAGNIONT, *Contribution à la formulation et à la caractérisation d'un écomatériau de construction à base d'agroressources*, thèse doctorat, université de TOULOUSE, (2010).
- [16] CLÉMENCE MICHON, *Devenir de l'arsenic dans une papeterie*, thèse de doctorat, université de NANCY, (2011).
- [17] FRÉDÉRIQUE LE DIGABEL, *Incorporation de coproduits de paille de blé dans des matrices thermoplastiques approche de la compatibilité charge - matrice et propriétés des composites*, thèse de doctorat, université de REIMS CHAMPAGNE - ARDENNE, (2004).
- [18] FRANTISEK RUZINSKY, *application de la mise en pâte d'explosion au recyclage et désencrage du papier*, thèse du doctorat, université du QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES, (2000).
- [19] STÉPHANIE, *Gestion des déchets ménagers du consommateur à l'"acteur-citoyen" entre contrainte et persuasion*, thèse de Doctorat, université de la MÉDITERRANÉE (AIX-MARSEILLE II, (2009).
- [20] ABDELKADER BELKACEM, *gestion des déchets ménagers de la ville de Saida (Algérie, ingénieur d'état*, université DJILALI LIABÉS SIDI BEL ABBES, (2012).
- [21] JEAN AIMÉ MBEY, *films composites amidon de manioc-kaolinite, influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films*, these de doctorat, université de LORRAINE, (2013).
- [22] N, F, S, S B, J et S M, *Comptes Rendus des JNC 17, Polyamide 6/montmorillonite based nano-composites : Impact on gas and water barrier properties*, Université de ROUEN, (2011).
-

-
- [23] BATOUCHE KHALED, *intercalation du liquide ionique dans les argiles*, mémoire de magister, université de CONSTANTINE, (2010).
- [24] ZOUHEYR MOUSSAOUI, *intercalation de dendrimères à travers la bentonite sodique*, mémoire de master, université ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN, (2012).
- [25] EMILIE FATOME, *Formulations de nanocomposites hautes performances pour revêtements coil-coating, optimisation des interactions nanocharges matrice*, thèse de doctorat, université de LYON, (2007).
- [26] AHOUARI HANIA, *étude de la durabilité de films de nanocomposites polypropylène/argile soumis à une irradiation gamma*, mémoire de magister, université de BEJAIA, (2008).
- [27] STÉPHANIE SORIEUL, *Étude des effets d'irradiation dans les montmorillonites. Application au stockage des déchets radioactifs*, thèse de doctorat, université de PARIS VI, (2003).
- [28] HOUDA ATTAYEBI, *suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéo-spectroscopie*, thèse de doctorat, université LAVAL QUÉBEC, (2011).
- [29] CHIKH AMIROUCHE ET KASSA AMEL, *Effet de l'Hydrolyse sur la Structure Chimique des Nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B*, mémoire de mastère II, université de BEJAIA, (2013).
- [30] MOUNIR BOUCHAAR, *conception d'un montage de microfabrication pour les nanocomposites à base de résines thermoplastiques*, mémoire de magistère, université de MONTRÉAL, (2011).
- [31] FERMAS W ET KHENNACHE, M, *étude des composites binaires PBAT/PLA/NANOCOMPOSITES : Élaboration et caractérisation*, mémoire de mastère II, université de BEJAIA, (2013).
- [32] SAMIRA NEDJMA, HOCINE DJIDJELLI, AMAR BOUKERROU, NACÉRA CHIBANI, *effet du désancrage et d'un traitement de surface sur les propriétés mécanique des composites PVC/fibre de papier journal*
- [33] FABIOLA VILASECA, ALEX VALADEZ-GONZALEZ, PEDRO J. HERRERA-FRANCO, M. ÀNGELS PÈLACH JOAN PERE LÓPEZ, PERE MUTJÉ, *Biocomposites from abaca strands and polypropylene, Evaluation of the tensile properties*, Bioresource Technology Part I : 101, 387-395, (2010)
- [34] ANDRÉIA A. MORANDIM-G, JOSÉ AUGUSTO M. AGNELLI, BRUNO Z. LANC, RODRIGO MAGNABOSCO, SUZAN A. CASARIN, SÍLVIA H.P. BETTINI, *Lignin as additive in polypropylene/coir composites : Thermal, mechanical and morphological properties*, Carbohydrate Polymers 87, 2563- 2568, (2012).
-

-
- [35] ALI REZA ASGARY, *Old newsprint/polypropylene nanocomposites using carbon nanotube, Preparation and characterization*, Composites : Part B 45 (2013) 1414-1419, (2013).
- [36] W. CHANPRAPANON, N. SUPPAKARN AND K. JARUKUMJORN , *effect of organoclay types on mechanical properties and flammability of polypropylene/sisal fiber composites"*, 18TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, Technology, Nakhon Ratchasima and University, Bangkok Thailand, (2013).
- [37] BEHZAD KORD, AMIR HOOMAN HEMMASI, ISMAEIL GHASEMI, *Properties of PP/wood flour/organomodified montmorillonite nanocomposites* , Department of Wood and Paper Science and Technology, Islamic Azad University, (2011).
- [38] BIPLAB K. DEKA, TARUN K. MAJI, *Effect of SiO₂ and nanoclay on the properties of wood, polymer nanocomposite* , Polym. Bull. 70 :403-417, (2013).
- [39] H.KHANJANZADEH, T.TABARSA, A.SHAKERI, A.OMIDVAR, *Effect of organoclay platelets on the mechanical properties of wood plastic composites formulated with virgin and recycled polypropylene*, Wood Material Science and Engineering, 16, First article, (2011).
- [40] AMIR H , I G, B , B AND S, *Influence of Nanoclay on the Physical Properties of Recycled High-Density Polyethylene/Bagasse Nanocomposite*, Middle-East Journal of Scientific Research 8 (3) : 648-651, (2011).
- [41] H. Alamri, I. M. Low Allothman, *Mechanical, thermal and microstructural characteristics of cellulose fibre reinforced epoxy/organoclay nanocomposites*, Composites : Part B 43, 2762-2771(2012)]
- [42] CHENG JIAYANG, SUN YE, HYDROLYSIS , *of lignocellulosic materials for ethanol production : a review*, Bioresource Technology 83, 1-11, (2002).
- [43] KUHAD RAMESH CHANDER, MEHTA GIRJA, GUPTA RISHI, KRISHNA KANT SHARMA, FED BATCH, *enzymatic saccharification in the hydrolysates and eventually the ethanol fermentation by saccharomyces cerevisae* , Biomass and bioenergy 34, 1189-1194, (2010).
- [44] Fiche technique de la Cloisite 30B établie selon le fournisseur Southern Clay Products (Texas, USA), 2006. [http : //www.scprod.com.](http://www.scprod.com),
- [45] Cloisite 30B Typical Physical Properties Bulletin, Southern Clay Products, Inc,
- [46] C. PANAYIOTOU, V.TSERKI, P. MATZINOS, S. KOKKOU, *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).
-

- [47] NURIA FERRER, ANNA VILA, *Fourier transform infrared spectroscopy applied to ink characterization of one-penny postage stamps printed 1841-1880*, *Analytica Chimica Acta* 555 161-166, (2006)
- [48] L. GHALI, S. MSAHLI, M. ZIDI, F. SAKLI, *Effect of pre-treatment of Luffa fibres on the structural properties*, *Materials Letters* 63, 61-63, (2009).
- [49] X. Y. LIU, G. C. DAI, *Surface modification and micromechanical properties of jute fiber mat reinforced polypropylene composites*, *express Polymer Letters*, 299-307, (2007).
- [50] Nacéra Chibani, Hocine DJIDJELLI, Amar BOUKERROU, Samira NEDJMA, *Etude du desencrage de papier journal par un traitement alcalin*, *Ann. chim. Sci. Mat.*, 36 (4-6), PP.237-245, (2011).
- [51] HUDA MASUD S., DRZAL LAWRENCE T., MOHANTY AMAR K., MISRA MANJU , WILLIAMS KELLY, MIELEWSKI DEBORAH F, *Mechanical, thermal and morphological studies of Poly(lactic acid) PLA/talc/recycled newspaper fiber hybrid 'Green' Composites*, 8th International Conference on Wood fiber-Plastic Composites, Wisconsin, May 23-25, (2005).
- [52] ASHORI ALIREZA, NOURBAKHS AMIR, *Characteristics of wood-fiber plastic composites made of recycled materials*, *Waste Management* 29, 1291-1295, (2009).
- [53] S. M. LUZ J. DEL TIO G.J.M. ROCHA A.R. GONÇALVES , A.P. DE L'ARCO JR, *Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites : Effect of acetylation on mechanical and thermal properties* , *Composites : Part A* 39, 1362-1369, (2008).
- [54] V. TSERKI, P. MATZINOS, S. KOKKOU, C. PANAYIOTOU, *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).
- [55] 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)
- [56] I. BAROULAKI, O. KARAKASI, G. PAPPA, P.A. TARANTILI, D. ECONOMIDES, K. MAGOULAS, *Preparation and study of plastic compounds containing polyolefins and post used newspaper fibers* , *Composites : Part A* 37, 1613-1625, (2006).
- [57] HUI WANG, RUI CHANG, KUI-CHUAN SHENG, MEHRDAD ADL, XIANG-QUN QIAN, *Impact Response of Bamboo-Plastic Composites with the Properties of Bamboo and Polyvinylchloride (PVC)* , *Journal of Bionic Engineering Suppl.* 28-33, (2008).

-
- [58] Pankaj K. Aggarwal, N. Raghu, Ajay Karmarkar, Shakti Chuahan, *Jute-polypropylene composites using m-TMI-grafted-polypropylene as a coupling agent*, *Materials and Design* 43,112-117, (2013)
- [59] M. S. Huda, A. K. Mohanty, L. T. Drzal, M. Misra Physico-mechanical properties of Green composites from polylactic acid (PLA) and cellulose fibers , *Michigan State University*, (2004).
- [60] 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).
- [61] A. H. HEMMASI, I. GHASEMI, B. BAZYAR, A. SAMARIHA, *Studying the effect of size of bagasse and nanoclay particles on mechanical properties and morphology of bagasse flour/recycled polyethylene composites*, *BioResource*, 8(3), 3791-3801, (2013).
- [62] E. PICARD, E. ESPUCHE, R. FULCHIRON, *effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties* , *Applied Clay Science* 53, 58-65, (2011).
- [63] NAIMA TOUATI, *Etude du recyclage et du vieillissement accéléré de nanocomposites à base de polypropylène /montmorillonite* , Thèse de doctorat, université de béjaia, 2011.
- [64] A. H. Hemmasi, I. Ghasemi, B. Bazayar, A. Samariha, *Influence of Nanoclay on the Physical Properties of Recycled High-Density Polyethylene/Bagasse Nanocomposite*, *Middle-East Journal of Scientific Research*, 8 (3), 648-651 (2011).
- [65] H. Y. Kordkheili, M. Farsi, Z. Rezazadeh, *Physical, mechanical and morphological properties of polymer composites manufactured from carbon nanotubes and wood flour*, *Composites : Part B*, 44(1), 750-755 (2013).
- [66] T.P. MOHAN, K. KANNY, *Water barrier properties of nanoclay filled sisal fiber reinforced epoxy composites*, *Composites : Part A* 42, 385-393, (2011).
- [67] Hassan ZiaeiTabari and Habibollah Khademieslam, *A Study on Nanocomposite Properties Made of Polypropylene/Nanoclay and Wood Flour*, *World Applied Sciences Journal* 16 (2) : 275-279, 2012
- [68] Yaghob Lianny, Asghar Tabei, Mohammad Farsi, and Mostafa Madanipour, *Effect of Nanoclay and Magnesium Hydroxide on Some Properties of HDPE/Wheat Straw Composites* , *Fibers and Polymers*, Vol.14, No.2, 304-310, (2013).

- [69] A. H. Hemmasi, I. Ghasemi, B. Baziyar, A. Samariha,, *Studying the effect of size of bagasse and nanoclay particles on mechanical properties and morphology of bagasse flour/recycled polyethylene composites* , BioResource, 8(3), 3791-3801 (2013).
- [70] S. M. Luz J. Del Tio G.j.m. Rocha A.r. Gonçalves , A.p. Del'Arco Jr,, *S. M. Luz J. Del Tio G.j.m. Rocha A.r. Gonçalves , A.p. Del'Arco Jr, Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites : Effect of acetylation on mechanical and thermal properties*, Composites : Part A 39, 1362–1369 (2008).
- [71] P. J. Jandas, S. Mohanty, S. K. Nayak, *Surface treated banana fiber reinforced poly (lactic acid) nanocomposites for disposable applications*, Journal of Cleaner Production, 52, 392-401 (2013).Journal of Cleaner Production, 52, 392-401 (2013).

Annexes

Résultat du test densité

Echantillon	Densité
PP	0,8960
PP/PJD	0,9235
PP/PJB	0,9368
PP/PJD/3C30B	0,951
PP/PJD/5C30B	0,958

Résultat du test de l'indice de fluidité

Echantillon	Indice de fluidité
F_0 (PP vierge)	6,1832
F_1 (PP/PJB)	1,3174
F_2 (PP/PJD)	4,86
F_3 (PP/PJD/3C30B)	0,7264
F_4 (PP/PJD/5C30B)	3,8884

PP vierge	Temps (h)	m_f	m_i	Abs (%)
	0	1,31623333	1,31623333	
	24	1,31643333	1,31623333	0,01772761
	48	1,31646667	1,31623333	0,01772761
	72	1,31646667	1,31623333	0,01772761
	96	1,31676667	1,31623333	0,04051992
	168	1,31686667	1,31623333	0,04811736
	192	1,317	1,31623333	0,05824727
	216	1,317	1,31623333	0,05824727
	240	1,317	1,31623333	0,05824727
	312	1,317	1,31623333	0,05824727
	360	1,317	1,31623333	0,05824727
	408	1,317	1,31623333	0,05824727
	432	1,317	1,31623333	0,05824727
	480	1,317	1,31623333	0,05824727
	504	1,317	1,31623333	0,05824727
	528	1,317	1,31623333	0,05824727
	552	1,317	1,31623333	0,05824727
	576	1,317	1,31623333	0,05824727
	624	1,31693333	1,31623333	0,05318231
	648	1,31693333	1,31623333	0,05318231
	672	1,317	1,31623333	0,05824727
	696	1,317	1,31623333	0,05824727
	768	1,317	1,31623333	0,05824727
	792	1,317	1,31623333	0,05824727
	912	1,317	1,31623333	0,05824727
	936	1,317	1,31623333	0,05824727
	960	1,317	1,31623333	0,05824727
	984	1,317	1,31623333	0,05824727
	1200	1,317	1,31623333	0,05824727
	1440	1,317	1,31623333	0,05824727

PP/PJB	Temps (h)	m_f	m_i	Abs (%)
	0	1,3579	1,1,3579	
	24	1,3587	1,3579	0,0589145
	48	1,35896667	1,3579	0,07855267
	72	1,35986667	1,3579	0,14483148
	96	1,36276667	1,3579	0,35839654
	168	1,36316667	1,3579	0,38785379
	192	1,3637	1,3579	0,42713013
	216	1,364	1,3579	0,44922307
	240	1,36406667	1,3579	0,45413261
	312	1,36426667	1,3579	0,46886123
	360	1,3642	1,3579	0,46395169
	408	1,36426667	1,3579	0,46886123
	432	1,3644	1,3579	0,47868032
	480	1,3644	1,3579	0,47868032
	504	1,3644	1,3579	0,47868032
	528	1,3644	1,3579	0,47868032
	552	1,3644	1,3579	0,47868032
	576	1,3644	1,3579	0,47868032
	624	1,3644	1,3579	0,47868032
	648	1,3644	1,3579	0,47868032
	672	1,3644	1,3579	0,47868032
	696	1,3644	1,3579	0,47868032
	768	1,3644	1,3579	0,47868032
	792	1,3644	1,3579	0,47868032
	912	1,3644	1,3579	0,47868032
	936	1,3644	1,3579	0,47868032
	960	1,3644	1,3579	0,47868032
	984	1,3644	1,3579	0,47868032
	1200	1,317	1,3579	0,48358986
	1440	1,317	1,3579	0,48358986

PP/PJD	Temps (h)	m_f	m_i	Abs (%)
	0	1,37446667	1,3741333	
	24	1,37493333	1,3741333	0,05821876
	48	1,3755	1,3741333	0,09945687
	72	1,37643333	1,3741333	0,16737847
	96	1,37690667	1,3741333	0,20182442
	168	1,37696667	1,3741333	0,20619081
	192	1,37766667	1,3741333	0,25713201
	216	1,37803333	1,3741333	0,2838155
	240	1,3782	1,3741333	0,29594435
	312	1,37846667	1,3741333	0,31535052
	360	1,3785	1,3741333	0,3177763
	408	1,37853333	1,3741333	0,32020207
	432	1,37853333	1,3741333	0,32020207
	480	1,37866667	1,3741333	0,32990515
	504	1,37866667	1,3741333	0,32990515
	528	1,37866667	1,3741333	0,32990515
	552	1,37866667	1,3741333	0,32990515
	576	1,37866667	1,3741333	0,32990515
	624	1,1,37866667	1,3741333	0,32990515
	672	1,37866667	1,3741333	0,32990515
	696	1,37866667	1,3741333	0,32990515
	768	1,37866667	1,3741333	0,32990515
	792	1,37866667	1,3741333	0,32990515
	912	1,37866667	1,3741333	0,32990515
	936	1,37866667	1,3741333	0,32990515
	960	1,37866667	1,3741333	0,32990515
	984	1,37866667	1,3741333	0,32990515
	1200	1,37866667	1,3741333	0,32990515
	1440	1,37866667	1,3741333	0,32990515

PP/PJD/3C30B	Temps (h)	m_f	m_i	Abs (%)
	0	1,3463	1,3463	
	24	1,34733333	1,3463	0,07675357
	48	1,3474	1,3463	0,08170541
	72	1,348	1,3463	0,126272
	96	1,34833333	1,3463	0,15103122
	168	1,34866667	1,3463	0,17579044
	192	1,3488	1,3463	0,18569412
	216	1,34896667	1,3463	0,19807373
	240	1,34896667	1,3463	0,19807373
	312	1,34896667	1,3463	0,19807373
	360	1,34896667	1,3463	0,19807373
	408	1,349	1,3463	0,20054965
	432	1,349	1,3463	0,20054965
	480	1,349	1,3463	0,20054965
	504	1,34903333	1,3463	0,20302558
	528	1,34906667	1,3463	0,2055015
	552	1,3491	1,3463	0,20797742
	576	1,3491	1,3463	0,20797742
	624	1,3491	1,3463	0,20797742
	648	1,3491	1,3463	0,20797742
	672	1,3491	1,3463	0,20797742
	696	1,3491	1,3463	0,20797742
	768	1,3491	1,3463	0,20797742
	792	1,34903333	1,3463	0,20302558
	912	1,3491	1,3463	0,20797742
	936	1,3491	1,3463	0,20797742
	960	1,3491	1,3463	0,20797742
	984	1,3491	1,3463	0,20797742
	1200	1,3491	1,3463	0,20797742
	1440	1,3491	1,3463	0,20797742

PP/PJD/5C30B	Temps (h)	m_f	m_i	Abs (%)
	0	1,34043333	1,3404333	
	24	1,342	1,3404333	0,11687788
	48	1,34213333	1,3404333	0,12682491
	72	1,3427	1,3404333	0,16909979
	96	1,34273333	1,3404333	0,17158655
	168	1,343	1,3404333	0,19148062
	192	1,3432	1,3404333	0,20640116
	216	1,34326667	1,3404333	0,21137468
	240	1,34343333	1,3404333	0,22380847
	312	1,34356667	1,3404333	0,2337555
	360	1,3436	1,3404333	0,23624226
	408	1,3436	1,3404333	0,23624226
	432	1,34363333	1,3404333	0,23872902
	480	1,3436	1,3404333	0,23624226
	504	1,3437	1,3404333	0,24370253
	528	1,34373333	1,3404333	0,24618929
	552	1,34376667	1,3404333	0,24867605
	576	1,3438	1,3404333	0,25116281
	624	1,34383333	1,3404333	0,25364957
	648	1,34383333	1,3404333	0,25364957
	672	1,34386667	1,3404333	0,25613632
	696	1,3439	1,3404333	0,25862308
	768	1,34393333	1,3404333	0,26110984
	792	1,34393333	1,3404333	0,26110984
	912	1,34393333	1,3404333	0,26110984
	936	1,34393333	1,3404333	0,26110984
	960	1,34393333	1,3404333	0,26110984
	984	1,34393333	1,3404333	0,26110984
	1200	1,34393333	1,3404333	0,26110984
	1440	1,34393333	1,3404333	0,26110984

Résultats du test d'absorption d'eau

Résultats de la caractérisation mécanique

1. Test de traction

a. Contrainte à la rupture

Formulations	Contrainte à la rupture (MPa)
PP	19.87
PP/PJB	33.70
PP/PJD	32.62
PP/PJD/3C30B	33.37
PP/PJD/5C30B	31.41

b. Allongement à la rupture

Formulations	Allongement à la rupture (%)
PP	49,28
PP/PJB	9,24
PP/PJD	9,57
PP/PJD/3C30B	10,89
PP/PJD/5C30B	9,98

c. Le module d'Young

Formulations	Le module d'Young (MPa)
PP	1130,13
PP/PJB	1181,93
PP/PJD	1147,80
PP/PJD/3C30B	1163,56
PP/PJD/5C30B	1195,34

Résumé

Cette présente étude est consacrée essentiellement à la revalorisation d'un déchet lignocellulosique (papier journal) par son utilisation comme charge dans la matrice de polypropylène.

Pour pallier aux problèmes de compatibilité du polypropylène apolaire et de la fibre polaire qui engendre l'altération des propriétés mécaniques, une nanocharge de type C30B a été rajoutée à un taux de 3% et 5%.

Les composites préparés avec la fibre désencrée ont enregistré de meilleures propriétés : une augmentation de la cristallinité, diminution du caractère hydrophile.

Par ailleurs, l'ajout de la Cloisite 30B a amélioré l'adhésion interfaciale qui se traduit par de meilleures propriétés mécaniques et morphologiques.

Mots clés : Composites, nanocomposite, charge, renfort, fibre lignocellosique.

Abstract

This study is primarily concerned with the revaluation of lignocellulosic waste through its use as filler within the polypropylene matrix.

To mitigate problems of compatibility of nonpolar polypropylene and polar fiber, which generate the alteration of mechanical properties, a nanocharge of C30B, has been added at a rate of 3% and 5%.

The composites prepared with loose (newsprint) fibers have retained the best of properties : an increase of crystallinity and a decrease of hydrophilic properties.

Moreover, the addition of Cloisite 30B has improved interfacial adhesion, which results in improved mechanical and morphological properties.

Key words : Composite, nanocomposite, filler, reinforcement, lignocellulosic fiber.