

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Mémoire de Master

Présenté par :

BOUDA Amina

HAMMANI Nedjema

En vue de l'obtention du diplôme de **MASTER** en :

Filière : Génie des Procédés

Option : Matériaux Polymères

Thème

**Valorisation et recyclage des mélanges nanocomposites
PP/PA66/Nanoargiles par l'utilisation de PP recyclé**

Devant le jury composé de :

M ^{me}	OUSLIMANI	Nasséra	M.C.A	UMBB	Président
M ^{er}	KOUINI	Benalia	M.C.A	UMBB	Promoteur
M ^{me}	BELLOUL	Nabila	M.C.B	UMBB	Examinatrice
M ^{me}	BOUMERDASSI	Karima	M.C.B	UMBB	Examinatrice

Année Universitaire : 2016/2017

*Une civilisation sans la science,
ce serait aussi absurde qu'un poisson sans bicyclette.*

Pierre Desproges.

Remerciements

D'une manière générale, on écrit les remerciements en dernier, après avoir rédigé tout le reste, un peu comme pour garder le meilleur pour la fin... On y est donc enfin, au meilleur... et pas au plus évident !

Simple passage obligé empreint de politesse, ou reconnaissance sincère ? Style classique de l'énumération méthodique, ou encore " MERCI" écrit en lettres capitales au milieu de la page, global, histoire de n'oublier personne ?

Pour notre part, nous croyons que nous voudrions simplement dire

MERCI...

L'étude présentée dans ce mémoire a été réalisée au laboratoire de Revêtement, Matériaux et Environnement (LRME) de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'Université de M'hamed Bougara (UMBB) de Boumerdès sous la direction de Madame A.SERIER professeur à l'Université de M'hamed Bougara (UMBB) de Boumerdès.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans la contribution de nombreuses personnes. Nous les en remercions sincèrement.

En premier lieu, nous tenons à exprimer notre très sincère gratitude envers notre promoteur Monsieur B.KOUINI, pour la confiance qu'il nous a témoigné et la grande qualité de son encadrement scientifique, ainsi que pour ses qualités humaines.

Nous remercions Mme OUSLIMANI d'avoir accepté d'être président de notre jury.

Nous tenons également à remercier Monsieur D.BENACHOUR Professeur directeur de laboratoire des Matériaux Polymériques Multiphasiques Université Ferhat Abbas Sétif, de nous avoir permis de réaliser l'élaboration de notre mélange.

Un grand merci à toutes les personnes du laboratoire de Revêtement, Matériaux et Environnement (LRME), pour toute l'aide qu'elles m'ont apportée pour réaliser ce travail.

Dédicaces

Comment parler de moi, de mon travail sans parler de vous,

Mes chers parents,

je vous dois tant. Vous avez construit L'univers dans lequel je vis, il y a tant de chaleur dans la bonté de vos cours, Vous êtes une étoile dans ma vie. C'est grâce à vous que ma vie ne connaît pas de grands remous. C'est pour toutes ses raisons que je commence en vous remerciant.

Mes frères,

L'amour dans la famille quelle belle richesse, c'est un trésor à partager sans cesse. Chaque jour devrait comprendre sa tendresse, des paroles douces qui coulent sans cesse.

Ma chère tante Bouda Nora,

Vous avez été ma seconde mère et vous le serez toujours. Si J'accomplis un jour de grandes choses je sais que c'est sur votre tête que je devrai poser les lauriers s'ils m'étaient un jour décernés, parce que c'est grâce à vous que j'aurai tous les mérites. Il n'y a aucun mot qui suffit pour vous dire Merci...

Tout ce que j'ai de plus cher,

*A toute ma famille (une pensée spéciale pour mon oncle **AKKI MOUHAMED**, ce complice qui m'a toujours tout passé et qui me faisait tellement rire).*

*A mes amis (qui se reconnaîtront), pour avant, pour maintenant, et pour après j'espère... (Une pensée spéciale pour ma meilleure copine **ASMA AKLIL**), merci pour toujours.*

Amina.

Je dédie ce modeste travail à:

❖ *Mes très chers parents*

❖ *Mon grand père que Dieu le protèges*

❖ *Mon très cher frère, Hani*

❖ *Mes très chères sœurs ; Ahlem, Habiba, Fatma et
Yasmine*

❖ *Mon beau-frere, Hamza*

❖ *Mes nièces, Narimane et Nourhane*

❖ *Mon fiançais, Adel*

❖ *Toute la famille Hammani et Kacimi*

❖ *Tous mes amis spécialement Yahia, Nadia, Souhila
et Bourhane*

Nedjema.

Résumé :

Le nanocomposite polypropylène/polyamide66 qui est modifié par l'ajoute d'un agent comptabilisation le polypropylène greffe anhydrique mélerique (PP-g-AM) préparé par Kouini et al a été renforcé par polypropylène recyclé en différents pourcentage et procédé par un mélangeur interne.

Le but de ce travail est concentré sur l'exploitation ainsi que l'élaboration et caractérisation du nanocomposite obtenu. Les propriétés et la morphologie de mélanges obtenus sont résumés afin d'optimiser le pourcentage de PP recyclé dans le nanocomposite (PP/PP-g-AM/PA66).

L'étude rhéologique, caractérisation des propriétés mécanique, thermique et propriété barrières seront menés dans le but de mieux comprends l'effet de polypropylène recyclé sur les propriétés de nanocomposite et l'efficacité de PP recyclé pour l'exploitation des mélanges polymères/Argile nanocomposites. La caractérisation par la diffraction de rayon X a montré une formation d'une structure exfoliée.

L'amélioration des propriétés mécanique se traduit par une augmentation importante de la résistance aux chocs.

L'analyse thermogravimétrie a montré une amélioration importante de la stabilité thermique des mélanges. En plus les mélanges caractérisés ont présenté des propriétés barrières très intéressantes.

Mots-clés : nanocomposite, polypropylène, polyamide 66, polypropylène recyclé, élaboration à l'état fondu.

Abstract:

The polypropylene / polyamide66 nanocomposite which was modified by the addition of an agent accounting for the polypropylene anhydrous melamine graft (PP-g-AM) prepared by Kouini et al was reinforced with recycled polypropylene in various percentages and processed by an internal mixer.

The aim of this work is focused on the exploitation as well as the elaboration and characterization of the nanocomposite obtained. The properties and morphology of the mixtures obtained are summarized in order to optimize the percentage of PP recycled in the nanocomposite (PP / PP-g-AM / PA66).

The rheological study, characterization of the mechanical, thermal and barrier property properties will be carried out in order to better understand the effect of recycled polypropylene on the properties of nanocomposite and the efficiency of recycled PP for the exploitation of polymer blends / Clay nanocomposites . Characterization by X-ray diffraction showed an exfoliated structure formation.

The improvement in mechanical properties results in a significant increase in impact resistance.

Thermogravimetric analysis showed a significant improvement in the thermal stability of the mixtures. In addition, the characteristic mixtures exhibited very interesting barrier properties.
Keywords: nanocomposite, polypropylene, polyamide 66, recycled polypropylene, melt preparation.

ملخص:

التي تم تعديلها من خلال إضافة وكيل polyamide66 / وقد تم تعزيز بمركب متناهي في الصغر من مادة البولي بروبيلين آخرون أعدها Kouini من خلال (PP-ز-MA) mélerique الاعتراف أنهيدريد الكسب غير المشروع البولي بروبيلين البولي بروبيلين المعاد تدويرها في نسبة وطريقة مختلفة عن طريق خلاط الداخلي ويتركز الهدف من هذا العمل على استغلال وتطوير وتوصيف بمركب متناهي في الصغر الناتجة عن ذلك. وتتلخص المعاد تدويرها في بمركب متناهي في الصغر PP خصائص ومورفولوجية خليط تم الحصول عليها من أجل تحسين نسبة (PP / PP-ز-AM / PA66).
وتوصيف الخواص الميكانيكية، وسيتم إجراء دراسة الريولوجية الحرارية الملكية وعائقا أمام فهم أفضل للتأثير من البولي المعاد تدويره لتشغيل يمزج البوليمر / كلاي PP بروبيلين المعاد تدويرها على خصائص بمركب متناهي في الصغر وفعالية النانوية . توصيف بواسطة حيود الأشعة السينية أظهرت تشكيل هيكل تقشر الخواص الميكانيكية المحسنة مما أدى إلى زيادة كبيرة في مقاومة تأثير وأظهر التحليل الوزني الحراري تحسن كبير في الاستقرار الحراري للخليط. وبالإضافة إلى ذلك تتميز الخلطات عرض خصائص الحاجز مثيرة جدا للاهتمام
كلمات البحث: بمركب متناهي في الصغر، والبولي بروبيلين، البولي أميد 66، البولي بروبيلين المعاد تدويرها، وتطوير تدوب

Sommaire	
Liste des figures.....	
Liste des tableaux.....	
Introduction générale.....	1

Chapitre I: Synthèse bibliographiques

I. Du composite au nanocomposite	3
I.1. Définition des matériaux composites	3
I.2. Composant des matériaux composites	4
I.2.1. La matrice	4
I.2.2. Le renfort	5
I.2.3. Les additifs	5
II. Qu'est-ce qu'un Nanocomposite ?.....	6
II .1. Les Nanocomposites	6
II .2. Classification des nanocharges	7
III. Nanocomposites à matrice polymère	8
III.1. Structure des nanocomposites	8
III.1.1. Les microcomposites	8
III.1.2. Les nanocomposites intercalés	9
III.1.3. Les nanocomposites exfoliée	9
III.2. Procédés d'élaboration de nanocomposites	9
III.2.1. Polymérisation in-situ	9

III.2.2. Mélange à l'état fondu	10
III.2.3. L'intercalation en solution	11
III.3. Propriétés des nano composites	12
III.3.1. Propriétés rhéologiques	12
III.3.2. Propriétés mécaniques	13
III.3.3. Propriétés optiques	13
III.3.4. Propriétés thermiques et propriétés barrières	13
III.3.4.1. Stabilité thermique	13
III.3.4.2. Propriétés barrières.....	14
III.3.4.3. Propriétés de retard au feu	14
III.4. Les applications des nanocomposites	15
IV. Recyclages des nanocomposites	15
V. Polypropylène	15
Références bibliographiques	18

Chapitre II: Matériaux et techniques expérimentales

II. Préambule	20
II.1. Matériaux utilisés	20
II.1.1. Polypropylène(PP) recyclé	20
II.1.2. Nanocomposite à matrice PP/P-g-AM /PA66 renforcés par nanoargile.....	21
II.2. Elaboration du mélange à l'état fondu.....	22
II.2.1. Préparation de PP recyclé	22
II.2.1.1. Collecte	22

II.2.1.2. Triage et découpages	22
II.2.1.3. Lavage et séchage	22
II.3. Préparation du nanocomposite (PP/PA66)	23
II.4. Préparation des mélanges	25
II.4.1. Le mélangeur interne	25
II.5. Préparation des éprouvettes	29
II.6. Méthodes de caractérisation des matériaux	29
II.6.1. Les propriétés rhéologiques	29
II.6.1.1. Indice de fluidité	29
II.7. Les propriétés mécaniques.....	30
II.7.1. La résistance au Choc (Charpy	30
II.8. Les propriétés thermiques.....	31
II.8.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	31
II.8.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	31
II.9. Les propriétés morphologiques	32
II.9.1. Analyse de diffraction des rayons X (DRX).....	32
II.10. Propriétés barrières	33
II.10.1. Essais d'absorption d'eau	33

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Caractérisation rhéologique.....	34
III.1.1. Indice de fluidité	34
III.2. Les propriétés morphologiques	35
III.2.1. Analyse de diffraction des rayons X (DRX)	35

III.3. Propriétés barrières	37
III.3.1. Essais d'absorption d'eau	37
III.4. Les propriétés thermiques	39
III.4.1. Analyse de la stabilité thermique par thermogravimétrie (ATG)	39
III.4.2. Analyse calorimétrique DSC.....	42
III.5. Propriétés mécanique.	46
III.5.1. Test de choc (Charpy)	46
Conclusions et perspectives.....	49
Références bibliographiques	52

Liste des figures

- Figure I.1 :** Matériaux composites.
- Figure I.2 :** Constituants d'un matériau composite.
- Figure I.3 :** Différents types de matrices utilisées dans les composites.
- Figure I.4 :** Les différentes familles de renfort.
- Figure I.5 :** Structure d'un nanocomposite.
- Figure I.6 :** Représentation des différents renforts.
- Figure I.7 :** Les différentes structures possibles de nanocomposites à matrice polymère.
- Figure I.8 :** Élaboration de nanocomposites polymère/argile par voie in situ.
- Figure I.9 :** Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu.
- Figure I.10 :** Élaboration de nanocomposites polymère/argile par voie solvant [Gloaguen et Lefebvre (2007)].
- Figure II.1 :** Symbole de recyclage de polypropylène.
- Figure II.2 :** Paillettes du PP recyclé.
- Figure II.3 :** Plan de travail expérimental, partie A.
- Figure II.4 :** Plan de travail expérimental, étape 1.
- Figure II.5 :** Plan de travail expérimental, étape 2.
- Figure II.6 :** Plan de travail expérimental, partie B.
- Figure II.7 :** Schéma du mélangeur interne Rheomix 600.
- Figure II.8 :** Plan de travail expérimental, partie C.
- Figure III.1 :** Indice de fluidité des mélanges en fonction du taux de PP recyclé.
- Figure III.2 :** Diffractogramme des mélanges.
- Figure III.3 :** Évolution de la distance basale.
- Figure III.4 :** Perte de masse en fonction de temps.

Liste des figures

- Figure III.5 :** Perte de masse en fonction de temps.
- Figure III.6 :** Courbe ATG de la formulation F1.
- Figure III.7 :** Courbes ATG de la formulation F2.
- Figure III.8 :** Courbes ATG de la formulation F3.
- Figure III.9 :** Evolution de T_f de la formulation F1.
- Figure III.10 :** Evolution de T_f de la formulation F2.
- Figure III.11 :** Evolution de T_f de la formulation F3.
- Figure III.12 :** Résistance au choc des mélanges en fonction du polypropylène recyclé.
- Figure III.13 :** Résistance au choc des mélanges en fonction du polypropylène recyclé avant et après immersion.

Liste des tableaux

- Tableau II.1 :** Identification des formulations renforcées par nanoargile non traitée, étape 2.
- Tableau II.2 :** Caractéristiques du mélangeur interne Haake Rheomix 600 équipé de rotors roller.
- Tableau II.3 :** Compositions massiques des différentes formulations.

Introduction générale

Les polymères ont pris depuis un siècle une importance de plus en plus grande dans notre quotidien. On les retrouve essentiellement dans les plastiques, mais aussi dans les textiles, les peintures, les colles. Ils ont également investis des domaines d'application qui ne leur étaient pas destinés en raison de leurs propriétés mécaniques et isolantes. Ils ont remplacé progressivement les matériaux composites classiques et se sont positionnés en sérieux des métaux et semi-conducteurs une fois modifiés.

Depuis les travaux précurseurs effectués au centre de recherche de Toyota sur les nanocomposites polyamide 6/montmorillonite au début des années 90, les nanocomposites polymère/argile ont fait l'objet de nombreuses recherches universitaires et trouvent de nombreuses applications dans l'industrie. De nombreux efforts se sont multipliés et ont permis à des nouvelles applications industrielles. De ces faits, des revues, articles et brevets y afférents sont en grande disponibilité dans la littérature ; à peu près 700 articles en 2007, et environ 6694 en décembre 2014, base de données « Web of Science ».

Les systèmes nanocomposites polymères renforcés par des charges de nanoparticules inorganiques bien dispersées présentent des améliorations significatives au niveau des propriétés physiques et mécaniques comparés à la matrice pure. Les systèmes nanocomposites les plus couramment étudiés sont des nanocomposites polymères à base de silicates en feuillets, qui présentent des propriétés améliorées en plus de leur abondance dans la nature, leur structure particulière, leur composition chimique et leurs effets de renforcement exceptionnels pour un taux de charge très faible, sans altérer largement la densité et la transparence de la matrice polymère. Ces caractéristiques ont été exploitées commercialement pour préparer les composants structurels viables puisque ces taux de charge faibles conduisent à une structure plus légère, une bonne mise en œuvre et des propriétés améliorées, propriétés barrières, résistance à la chaleur, stabilité dimensionnelle, résistance aux UV et propriétés mécaniques.

L'objectif de notre travail est d'exploiter, d'élaborer et de caractériser un nouveau matériau nanocomposite polymère/argile à base de polypropylène recyclé à partir d'un nanocomposite à matrice PP/PP-g-AM/PA66 renforcés par des nanoargiles, ces derniers ayant été réalisés par Mr B. KOUINI.

Le nanocomposite obtenu a été soumis à plusieurs techniques de caractérisations à savoir :

- les essais mécaniques (Choc),
- l'essai rhéologique (Indice de fluidité MFI),
- l'essai morphologique (Diffraction des rayons X DRX).
- l'analyse thermique (Calorimétrie différentielle à balayage DSC, Analyse thermogravimétrique ATG).
- Propriétés barrière (Immersion dans l'eau).

Le mémoire se divise en trois parties :

- Le premier chapitre de ce dernier est consacré à une étude bibliographique sur les nanocomposites, leurs modes de synthèses, leurs propriétés et leurs applications.
- Le second chapitre décrit les matériaux utilisés, plan de travail de la technique expérimentale, ainsi que la description des techniques expérimentales utilisées.
- Le dernier chapitre est consacré à la description et la discussion des résultats obtenus à partir des différents tests effectués.

Enfin, dans la conclusion, nous évoquerons les principaux résultats trouvés et nous décrirons les perspectives ouvertes par ce travail.

I. Du composite au nanocomposite :

I.1. Définition des matériaux composites :

Tout matériau hétérogène pourrait être qualifié de matériau composite [1]. Néanmoins, on donne généralement une définition plus restrictive. Un composite est un matériau constitué de deux phases (ou plus) non miscibles ayant des propriétés et des rôles différents. L'une, continue, est appelée matrice et l'autre, discontinue, appelée renfort (**Figure I.1**). Les composants doivent être physiquement identifiés : il doit exister une interface distincte entre eux. Ce mélange possède des propriétés nouvelles et on recherche en les associant un ensemble de performances supérieures aux composants pris séparément. Le renfort assure souvent la tenue mécanique et la matrice, la cohésion et le transfert des efforts de renfort. Les matériaux de renfort confèrent aux composites leurs caractéristiques mécaniques : rigidité, résistance à la rupture, dureté... Ils permettent également de modifier certaines propriétés physiques comme le comportement thermique, la résistance à l'abrasion ou les propriétés électriques.

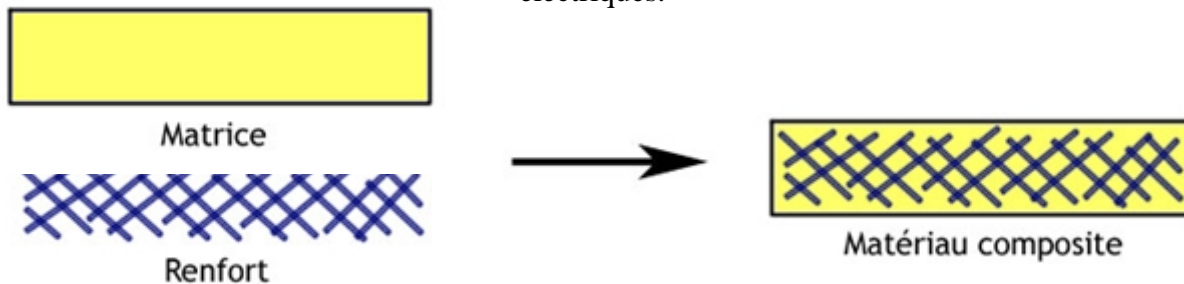


Figure I.1 : Matériaux composites.

I.2. Composant des matériaux composites :

Les principaux constituants des matériaux composites sont résumés dans la **figure I.2** :

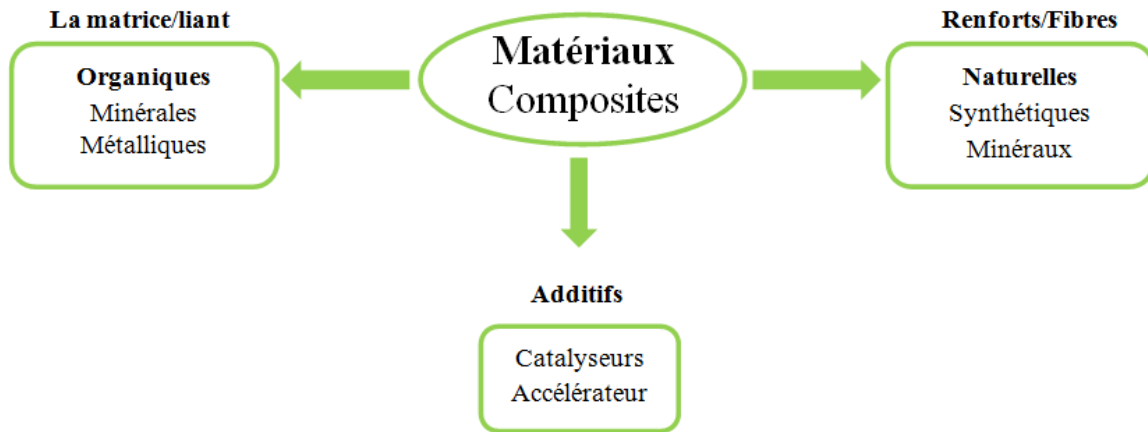


Figure I.2: Constituants d'un matériau composite.

I.2.1. La matrice :

En général, les matrices ont essentiellement pour rôle de lier les fibres, de transférer les contraintes imposées sur le matériau aux fibres, de les protéger contre les agressions extérieures et de donner la forme finale du matériau. Il existe plusieurs types de matrices (résines), qui peuvent être classées en matrices organiques (thermoplastiques ou thermodurcissables), et minérales [2].

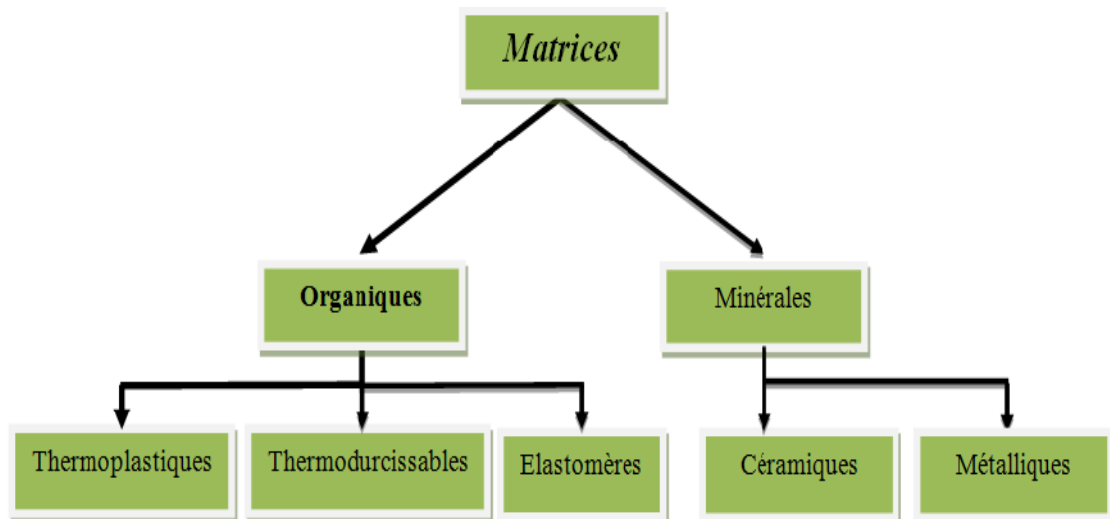


Figure I.3: Différents types de matrices utilisées dans les composites [3].

I.2.2. Le renfort :

Nous désignerons par « renfort » tout produit susceptible d'améliorer une ou plusieurs propriétés du polymère qui sert de matrice (c'est-à-dire qui enrobe le renfort) [4].

Les renforts peuvent être classés selon leurs origines : Naturelle ou Synthétique. Ces deux catégories basiques peuvent encore être subdivisées en sous catégories, ainsi, les fibres naturelles peuvent être d'origine végétale, animale ou minérale. Quant aux fibres synthétiques, elles sont organiques ou inorganiques, comme le montre la **figure I.4**.

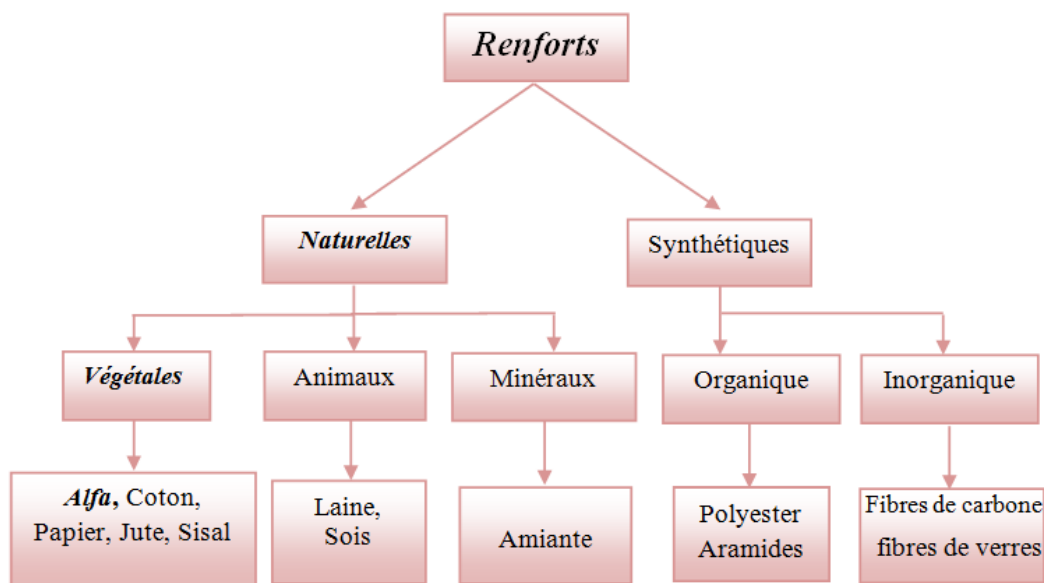


Figure I.4: Les différentes familles de renfort.

I.2.3. Les additifs :

L'utilisation des additifs est une des méthodes les plus utilisées pour modifier la tension de surface de la cellulose et ainsi améliorer la compatibilité avec des polymères. Les agents tensioactifs sont couramment utilisés comme additif. Ils présentent une tête polaire et une longue chaîne aliphatique (supérieure à 6 carbones) et permettent ainsi de créer un lien entre une matrice apolaire et des fibres végétales hydrophiles. L'intérêt principal de l'utilisation d'un tensioactif est de favoriser la dispersion des fibres dans les polymères [5].

II. Qu'est-ce qu'un Nanocomposite ?

II.1. Les Nanocomposites :

Le terme nanocomposite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. La matrice peut être métallique, céramique ou polymère [6]. Le rôle du renfort est soit d'améliorer la ténacité du matériau, soit d'apporter un renforcement mécanique (charges plus rigides que la matrice). [7,8].

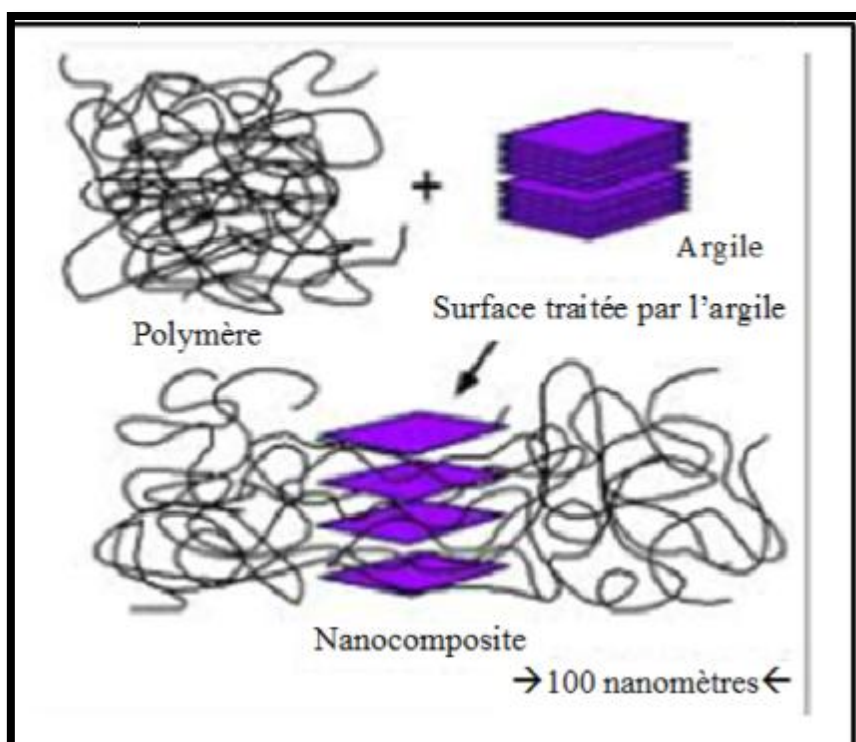


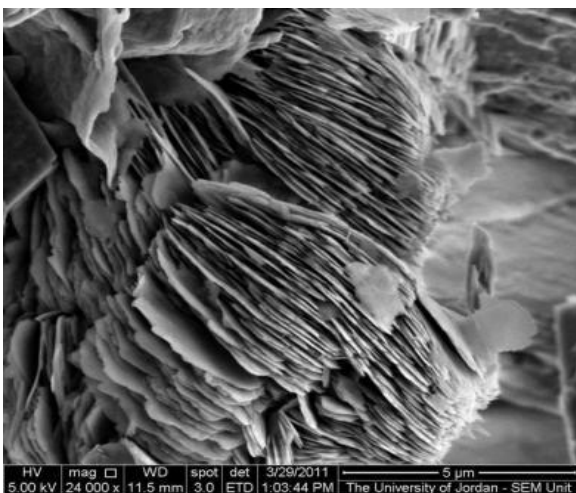
Figure I.5. Structure d'un nanocomposite.

Leur particularité, comparée aux matériaux composites classiques, est de présenter une interface importante. Ils ont suscité un grand intérêt dans le domaine académique et industriel en raison de leurs propriétés remarquables. Ces propriétés sont affectées considérablement selon les dimensions et la microstructure de la phase dispersée [9].

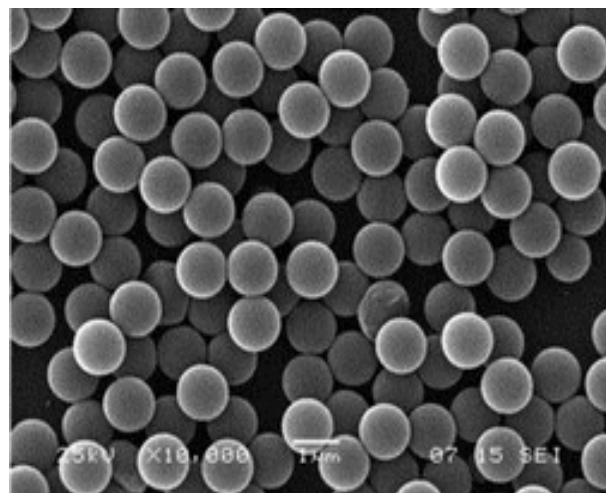
II .2. Classification des nanocharges:

Les nanocharges utilisées peuvent ainsi être:

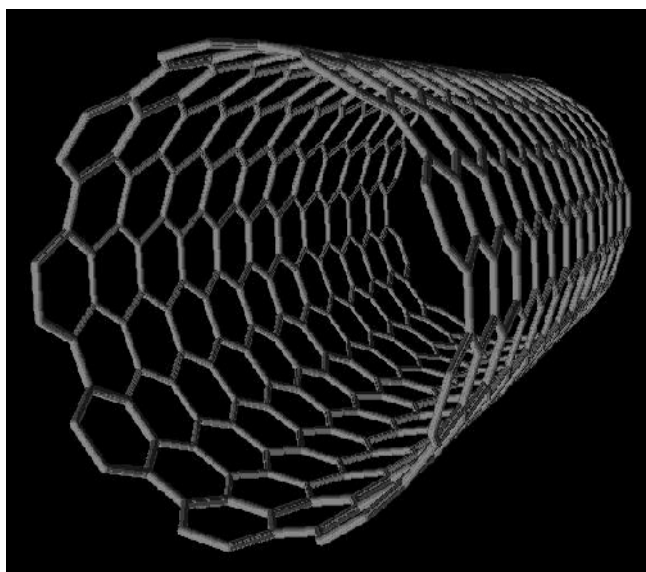
- **Unidimensionnelles** : les charges se présentent sous forme de plans d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres.
- **Bidimensionnelles** : Les deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre et la troisième est très largement plus grande, formant ainsi une structure fibrillaire (comme les nanotubes de carbone, nanofils et nanofibres) [10]. Ce type de renforts permet d'améliorer la rigidité du polymère de base.
- **Tridimensionnelles** : Les nanoparticules utilisées sont iso dimensionnelles et sphériques telles que des billes de silice nanométriques etc[11].



A



B



C

Figure I.6.
Représentation des
différents renforts.

- (A) feuillet
- (B) nanoparticule
- (C) nanofibre

III. Nanocomposites à matrice polymère :

III.1. Structure des nanocomposites :

Suivant la méthode utilisée pour la préparation des nanocomposites à base de Polymère– argile et la nature des composés utilisés (l'argile organiquement modifiée ou non), il est possible d'obtenir principalement trois types de structure différents (**figure I.7**) illustre ces différentes structures:

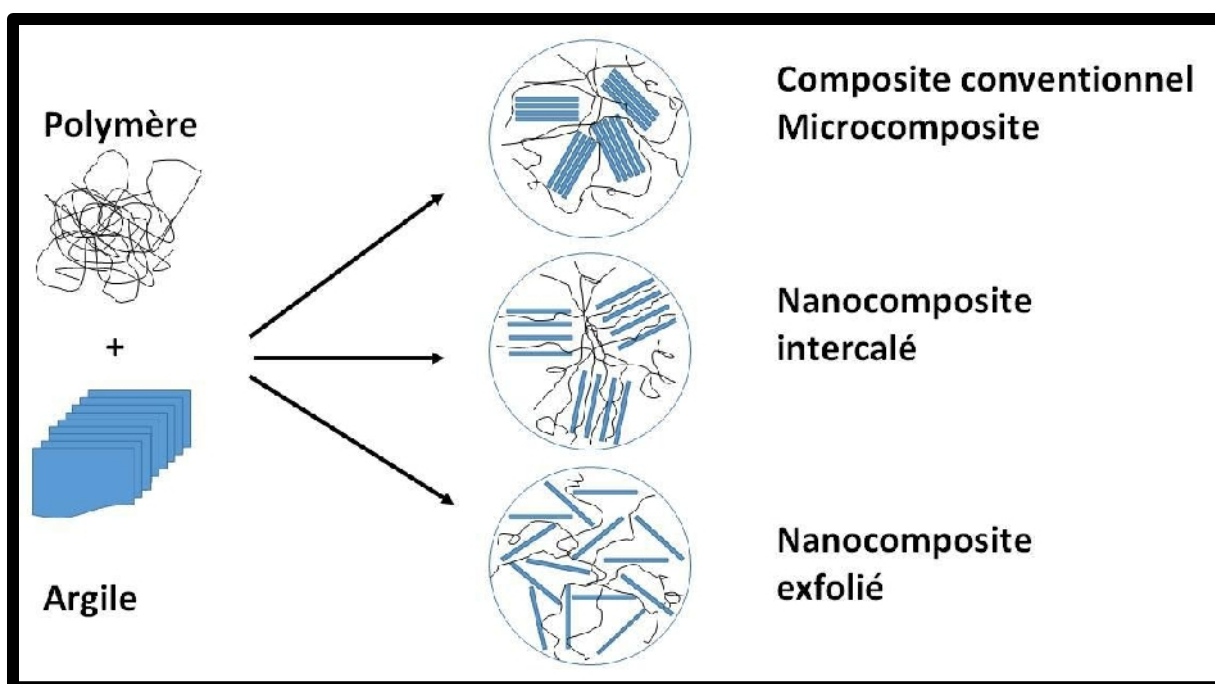


Figure I.7. Les différentes structures possibles de nanocomposites à matrice polymère.

III.1.1. Les microcomposites :

Lorsque le polymère n'est pas en mesure de s'intercaler dans les feuillets de l'argile, un composite bi-phasique est obtenu, dont les propriétés restent dans la même gamme que les micros composites conventionnels, structure dans laquelle les feuillets d'argile ne sont pas gonflés par le polymère et se présentent sous forme d'amas ou d'agglomérats dans la matrice [6].

III.1.2. Les nanocomposites intercalés :

La structure intercalée est une structure typique des nano composites, dans laquelle les macromolécules ou des segments de chaînes s'infiltrant entre les feuillets d'argile, provoquant ainsi l'augmentation de l'espace inter foliaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile. [12]

III.1.3. Les nanocomposites exfoliée :

Lorsque les feuillets d'argiles sont complètement et uniformément dispersés, une structure exfoliée est obtenue. Appelée aussi structure délaminiée, elle est la plus intéressante du point de vue propriétés. L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Les feuillets occupent alors tout le volume du matériau de façon homogène.

III.2. Procédés d'élaboration de nanocomposites :

Il existe plusieurs méthodes pour préparer des nanocomposites à base de polymère-argile, principalement, la polymérisation *in-situ*, le mélange en solution, le mélange à l'état fondu [8].

III.2.1. Polymérisation in-situ :

La polymérisation in-situ est la première méthode utilisée pour la synthèse de nanocomposites à base de polyamide 6. Elle est largement utilisée pour la préparation de nanocomposites polymères. Le procédé se fait comme suit : l'argile est gonflée par le monomère ce qui permet l'entrée de ce dernier à l'intérieur des galeries d'argile puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries de l'argile (**figure I.8**). La polymérisation se fait soit par chauffage, par irradiation ou par diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile, *via* une réaction d'échange cationique, avant le gonflement de l'argile par le monomère. Cette méthode est considérée comme la plus prometteuse pour obtenir des structures exfoliées, car elle offre la liberté de choisir un tensioactif approprié et la technique de polymérisation de façon à obtenir une meilleure dispersion de l'argile dans la matrice de polymère [13].

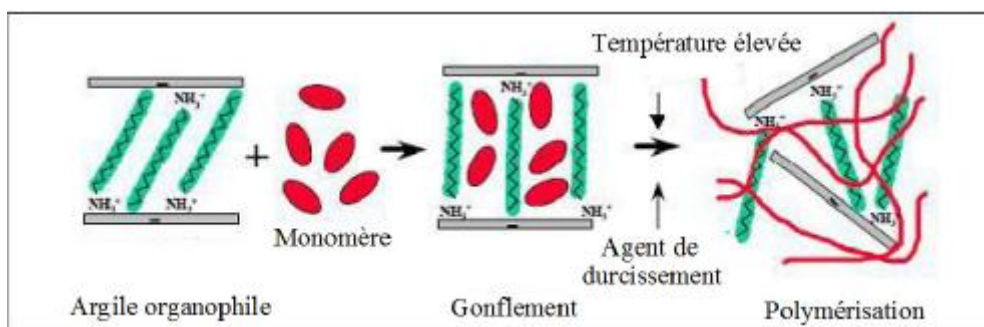


Figure I.8. Élaboration de nanocomposites polymère/argile par voie in situ.

III.2.2. Mélange à l'état fondu :

La technique d'intercalation à l'état fondu est devenue le standard pour la préparation de nanocomposites polymère/argile. Au cours de l'intercalation du polymère en solution, un nombre assez grand de molécules de solvant doivent être désorbées des galeries pour permettre d'accueillir les chaînes de polymère. Les molécules désorbées du solvant gagnent un degré de liberté de translation, et le gain entropique résultant compense la diminution de l'entropie de conformation des chaînes confinées de polymère. Par conséquent, il existe de nombreux avantages de l'intercalation directe à l'état fondu plus que l'intercalation en solution. Par exemple, l'intercalation directe à l'état fondu est très spécifique pour le polymère, conduisant à de nouveaux hybrides qui étaient auparavant inaccessibles. En outre, l'absence d'un solvant rend l'intercalation directe à l'état fondu d'un grand intérêt environnemental et économique [14].

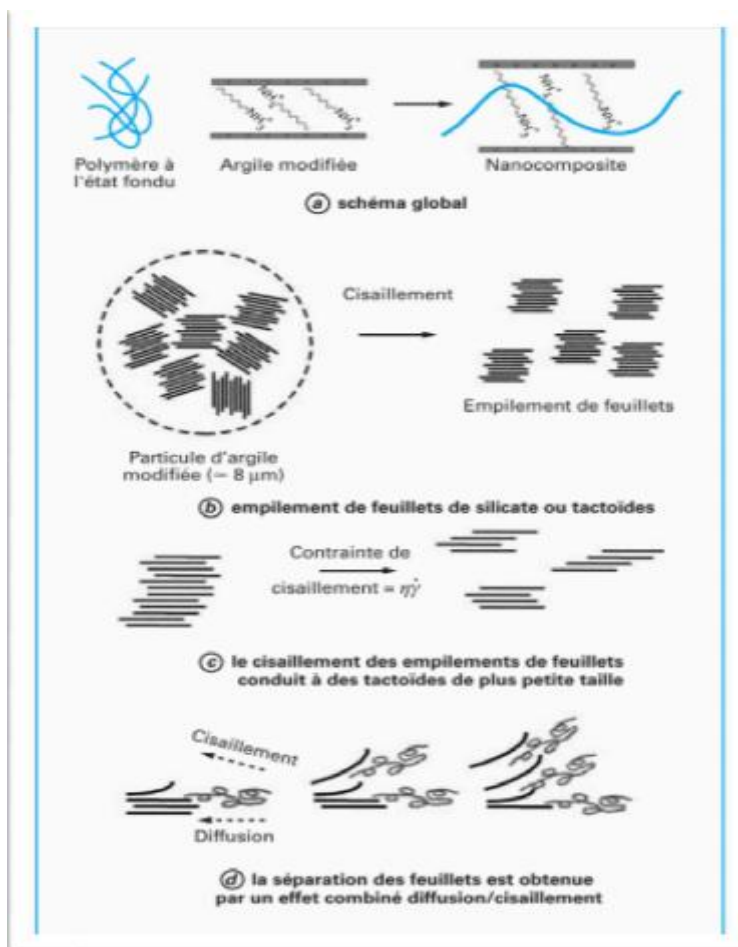


Figure I.9. Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu [6].

III.2.3. L'intercalation en solution :

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer. Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant du polymère. D'un point de vue thermodynamique, la perte d'entropie due à l'intercalation des chaînes et donc à leur confinement est compensée par le gain provenant de la désorption de nombreuses molécules de solvant [15], ce qui favorise la formation du nanocomposite.

Cette méthode fut efficacement utilisée dans le cas du polyoxyde d'éthylène [16, 17,18] en utilisant différents solvants plus ou moins polaires, mais aussi avec de nombreux autres polymères.

Le principal désavantage de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée, et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles.

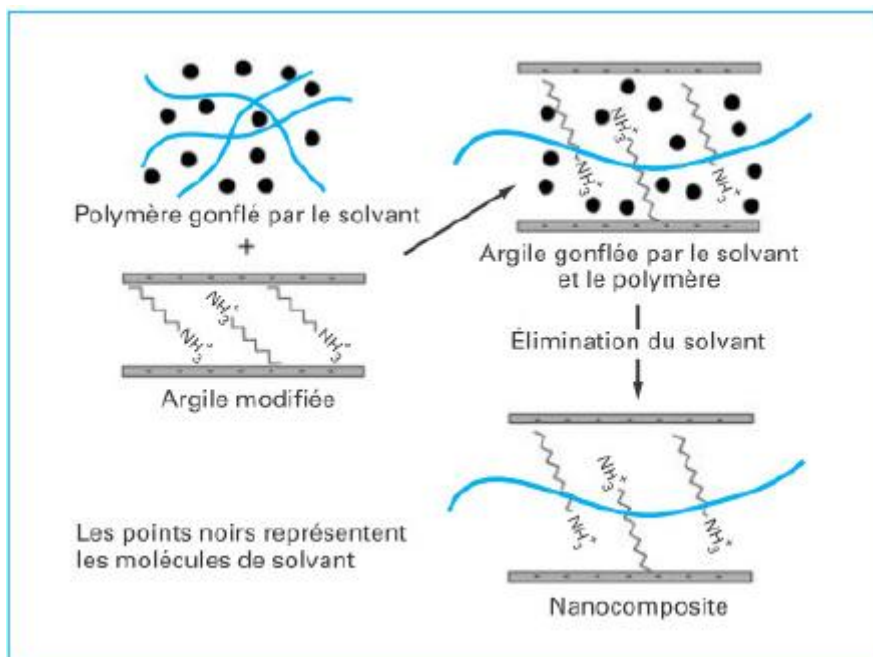


Figure I.10. Élaboration de nanocomposites polymère/argile par voie solvant [Gloaguen et Lefebvre (2007)] [19].

III.3. Propriétés des nanocomposites :

III.3.1. Propriétés rhéologiques :

La mise en œuvre des polymères dans un état malléable obtenu par élévation de la température (polymère thermoplastique) ou à partir d'un état liquide avant polymérisation (polymère thermodurcissable) nécessite la compréhension de leur comportement rhéologique à l'état fondu ou liquide. La compréhension d'un certain nombre de phénomènes relève du domaine de viscoélasticité, caractérisant un comportement mécanique particulier intermédiaire entre le comportement d'un solide idéal dit Hookéen et celui d'un liquide idéal dit Newtonien. La connaissance de ces propriétés rhéologiques à l'état fondu n'est, dans le cas

des nanocomposites argiles polymères, utile pour évaluer non [20] seulement la force d'interactions entre les feuillets d'argile et le polymère, mais aussi la relation entre la structure et les propriétés des nanocomposites. Ceci est dû à la forte influence des structures à l'échelle nanométrique sur les comportements rhéologiques. Parmi les types d'essais permettant de caractériser les nanocomposites tels que les essais de relaxation de la contrainte ou les essais de fluage, les essais dynamiques sont utilisés vu que les temps de relaxation des polymères sont parfois courts (de l'ordre de $\lambda = 0.38s$ pour le PP).

III.3.2. Propriétés mécaniques :

De nombreuses études sur le comportement mécanique des nanocomposites ont montré l'intérêt de l'incorporation des silicates lamellaires dans une matrice polymère. A la lecture de cette bibliographie, deux paramètres classiquement contradictoires dans le domaine du renforcement des polymères, à savoir la rigidité d'une part et la tenue à la rupture d'autre part, montrent des gains de propriétés par l'apport des nanofeuillets. Nous allons décrire l'évolution de ces deux paramètres géométriques [21].

III.3.3. Propriétés optiques :

Les nanoparticules ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380 – 780 nm), ce qui permet d'améliorer les propriétés optiques du matériau [22].

III.3.4. Propriétés thermiques et propriétés barrières :

III.3.4.1. Stabilité thermique :

En règle générale, l'incorporation de l'argile dans la matrice polymère a pour effet d'améliorer la stabilité thermique du nanocomposite, en agissant comme isolant et comme barrière au transport de masse des produits volatils générés lors de la décomposition. L'argile permet la formation de charbon après décomposition thermique [23].

Les travaux décrits dans la littérature montrent que plusieurs facteurs ont une influence sur la stabilité thermique des nanocomposites. Nous en citerons :

- les méthodes de préparations.
- L'état de dispersion [24].
- La morphologie du nanocomposite intercalée, exfoliée ou partiellement exfoliée.
- La concentration de l'argile dans le composite [25].
- La nature du polymère [26].
- La nature du tensioactif utilisé pour la modification de l'argile [27].

III.3.4.2. Propriétés barrières:

En général, les polymères nanocomposites sont caractérisés par de très fortes améliorations de leurs propriétés barrière (réduction de l'absorption de l'humidité et de la perméabilité à l'eau et au gaz). Cette propriété est d'un grand intérêt pour l'industrie de l'emballage.

III.3.4.3. Propriétés de retard au feu :

Le caractère ignifuge des polymères est amélioré par l'utilisation de nanocomposites argile/polymère. L'introduction de lamelles d'argile de taille nanométrique dans une matrice polymère retarde sa dégradation et permet la formation d'une couche superficielle carbonisée qui ne se fracture pas mais forme une nano structure multicouche de silicate améliorant les propriétés de barrière et de résistance, jouant le rôle d'un isolant et réduisant les émissions des produits volatils issus de la combustion [22].

III.4. Les applications des nanocomposites :

Les processus de mise en œuvre des matrices polymères sont actuellement bien maîtrisés et peu coûteux, et les argiles, faciles à extraire. Ces deux phénomènes concourent donc à en faire des candidats idéaux pour l'obtention de nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques.

Les nanocomposites lamellaires sont des systèmes très prometteurs pour de nouvelles applications technologiques comme dans le domaine de l'aérospatial, de

l'automobile, en biotechnologie, électronique, énergie, médecine et en industrie optique [28].

Ils trouvent aussi leur application dans :

- L'emballage alimentaire
- L'utilisation, dans le cas de réservoirs à combustible et carburant.
- Gants de protection aux hydrocarbures et au feu.
- Courroies de distribution.
- Capot de moteur.
- Composantes électriques.
- Cartes de circuits imprimés.

IV. Recyclages des nanocomposites :

Il faut reconnaître que les littératures sur le recyclage des nanocomposites sont rares. Les bibliographies existantes font état des tentatives expérimentales. Cependant, ceci n'a pas empêché l'institut Carnot de publier ce qui suit, reproduit sommairement.

« La récupération de nanoparticules, liées à des matériaux jouant le rôle de matrice, apparaît plus aisée que celle de nanoparticules isolées ou présentes en suspension. Pour autant, le cas spécifique des nanocomposites à matrice polymère s'inscrit dans la problématique générale de la fin de vie des matières plastiques. Autrement dit : réutilisation, recyclage, incinération,

Cependant, des problématiques spécifiques aux nanocomposites peuvent être soulignées :

- ✓ Pas de collecte spécifique induite notamment par un marquage particulier
- ✓ Utilisation fréquente dans les usages à haute valeur ajoutée.
- ✓ La fin de vie par incinération peut apparaître comme une voie prédominante pour des nanocomposites à matrice polymère.

Le recyclage des nanocomposites peut être envisagé comme suit :

- ❖ Extension de l'utilisation des produits et réutilisation sans re-transformation.

- ❖ Re-transformation et usage dans des produits avec des niveaux de fonctionnalité moindre que les produits originaux.
- ❖ Dépolymérisation ou dé-vulcanisation avec réutilisation dans des matrices polymères ou récupération/réutilisation des nanoparticules.
- ❖ Pyrolyse (décomposition chimique par l'action de la chaleur), cracking (transformation à haute température) et réutilisation de fragments de matrices polymères (réutilisation partielle des matériaux).
- ❖ Combustion avec récupération d'énergie.

Les études réalisées montrent que les nanocomposites recyclés présentent un comportement mécanique bien plus performant que les matrices vierges, quel que soit le nombre de passages dans l'extrudeuse pour recyclage.

Il apparaît possible de retransformer valablement les nanocomposites.

Les phénomènes de dégradation n'apparaissent pas véritablement critiques le plus souvent et la structure nanométrique présente initialement est généralement conservée.

Les processus de dégradation des polymères ne sont pas toujours imputables aux nanoparticules.

Des solutions peuvent être envisagées, telles que l'ajout, lors de transformations ultérieures, de stabilisants, compatibilisants, allongeurs de chaîne, et éventuellement d'autres nanoparticules.

L'absence de filière spécifique de collecte des nanocomposites conduit à envisager leur incinération avec récupération d'énergie comme une voie de valorisation prédominante.

Des scénarios de dégradation variés peuvent être élaborés sur des équipements pilotes en vue de comprendre le devenir des NPs (nanoparticules) lors de l'incinération à l'échelle réelle des nanocomposites [29].

V. Polypropylène :

Le polypropylène fait partie des grands polymères thermoplastiques industriels. Il peut être semi-cristallin ou totalement amorphe selon sa tacticité. Depuis l'apparition des

Chapitre I : Synthèse bibliographique

catalyseurs Ziegler-Natta, le développement important des procédés industriels de polymérisation permet d'obtenir des polypropylènes à fort taux d'isotacticité (synonyme de taux de cristallinité élevé) présentant des bonnes propriétés mécaniques [30].

Le polypropylène utilisé est un homopolymère, semi-cristallin. Sa valeur de fluidité (MFI) est de 32 g/10 min.

II. Préambule :

Ce chapitre a pour l'objectif de présenter d'une part les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude et d'autre part les outils employés, ainsi que les diverses techniques utilisées pour caractériser le nanocomposite obtenu.

Les matériaux sélectionnés pour cette étude ainsi que les méthodes de préparation et de caractérisation des nanocomposites sont présentés dans ce chapitre.

II.1. Matériaux utilisés :

II.1.1. Polypropylène(PP) recyclé:

Le PP recyclé utilisé dans cette étude est sous forme des gobelets, avec a un indice de fluidité de 28g/10min et il est employé pour fabriquer: Sacs à usage industriel, conteneurs de déchets, certaines bouteilles, flacons pour produits de nettoyage, et plus généralement emballages semi-rigides. Considéré comme sans danger pour l'usage alimentaire.

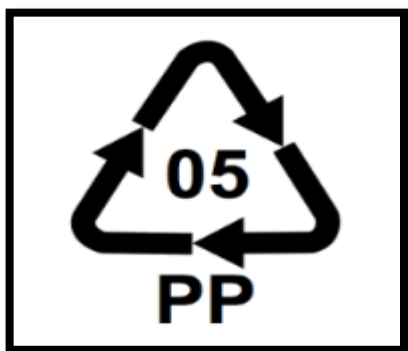


Figure II.1. Symbole de recyclage du Polypropylène.



Figure II.2. Paillettes du PP recyclé.

Chapitre III : Matériaux et techniques expérimentales

II.1.2. Nanocomposite à matrice PP/P-g-AM /PA66 renforcés par nanoargile :

Ce nanocomposite à été élaboré et caractérisé à partir des produits suivants:

- Polypropylène (PP).
- Polyamide 66 (PA66).
- Le comptabilisant : polypropylène greffé anhydride maléique.
- Charge (Nanoargile).

Notre technique expérimentale est subdivisée en trois (03) parties:

- 1) Partie A: Préparation de polypropylène recyclé.
- 2) Partie B: Préparation du nanocomposite PP/P-g-AM /PA66/Nanoargile.
- 3) Partie C: Préparation du nanocomposite et leur caractérisation.

II.2. Elaboration du mélange à l'état fondu :

II.2.1. Préparation de PP recyclé :

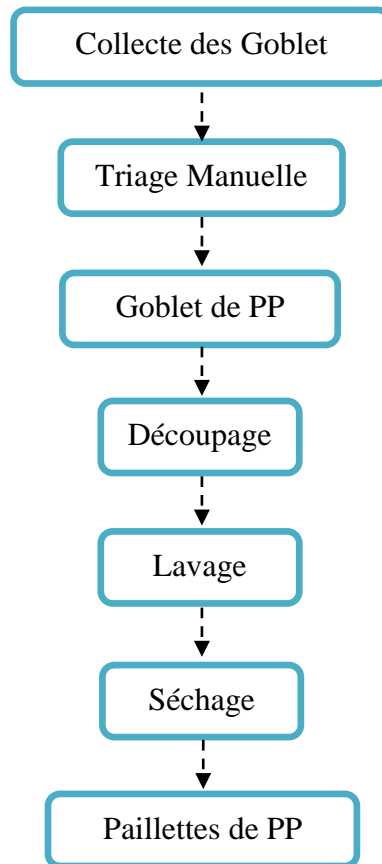


Figure .II.3. Plan de travail expérimental, partie A.

II.2.1.1. Collecte :

Les gobelets sont collectés en vrac.

II.2.1.2. Triage et découpages :

Après la collecte, la première étape du recyclage des déchets plastiques est le triage qui permet de les séparer en fonction de leur nature, ensuite on a coupé les déchets sous forme de paillettes.

II.2.1.3. Lavage et séchage :

On a d'abord lavé les paillettes des gobelets en plastique pour éliminer les impuretés puis on a les laissées sécher à l'air libre.

II.3. Préparation du nanocomposite (PP/PA66) :

Partie B : cette partie est subdivisée en deux (02) étapes, ces dernières ont été déjà réalisés par B.KOUINI et al dans sa thèse.

➤ Etape1:

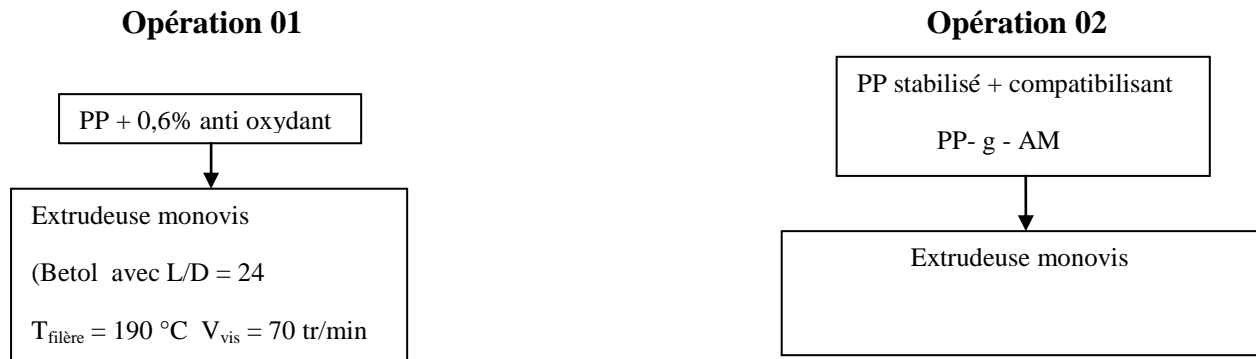


Figure .II.4. Plan de travail expérimental, étape 1.

➤ Etape2 :

La suite des opérations concerne la préparation de nanocomposites PP/PP-g-AM/PA66 utilisant différentes quantités d'argile non traitées (2, 4, 5, 6,8 % en poids par rapport à la phase matrice c.-à-d PP), comme indique le tableau suivant :

Chapitre III : Matériaux et techniques expérimentales

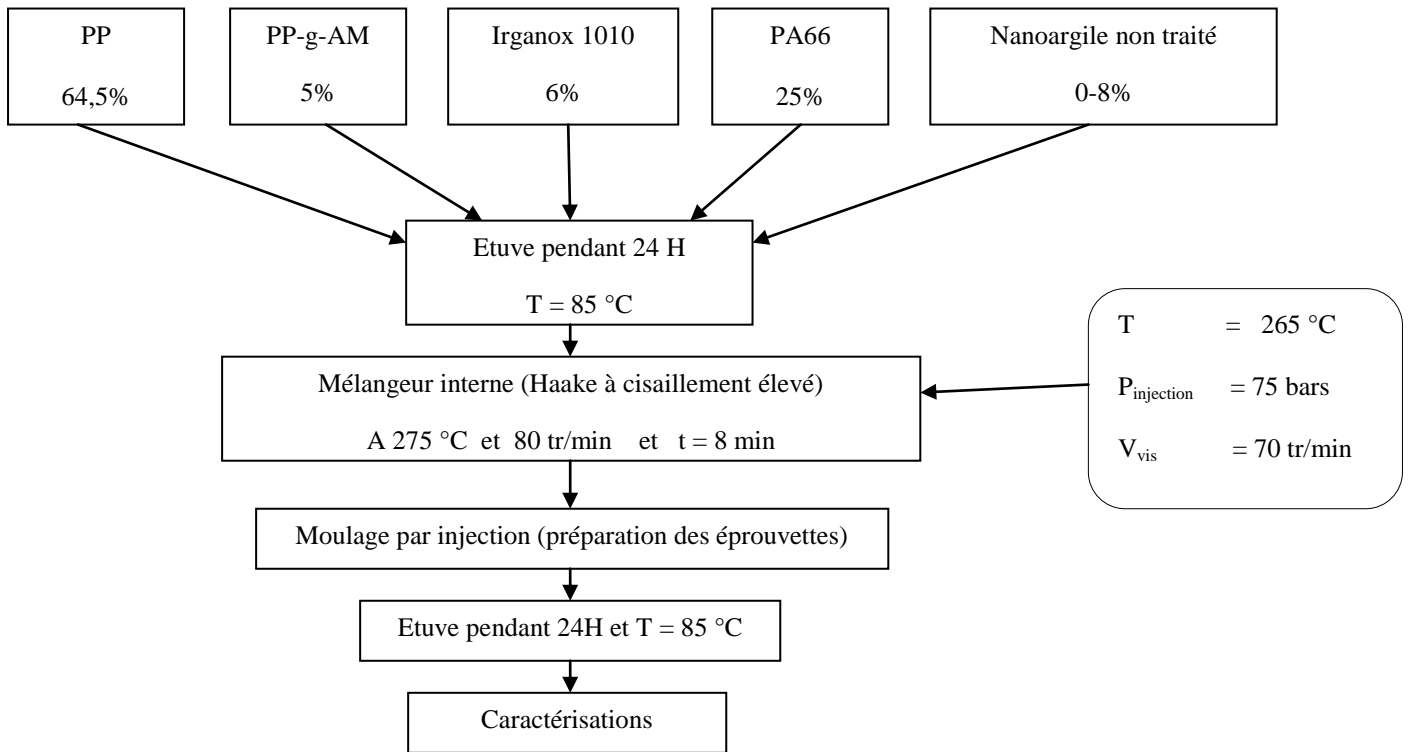


Figure .II. 5. Plan de travail expérimental, étape 2.

Nous n'avons pris que le nanocomposite de formulation (F5) que nous avons essayé de développer ici :

Ingrédient (wt %)	F0	F2	F4	F5	F6	F8
PP	69,4	67,4	65,4	64,4	63,4	61,4
PP – g – AM	5	5	5	5	5	5
PA 66	25	25	25	25	25	25
Nanoargile non traité	0	2	4	5	6	8

Tableau II.1. Identification des formulations renforcées par nanoargile non traitée, étape 2.

Après le choix de la formulation F5, on a suit le plan de travail suivant :

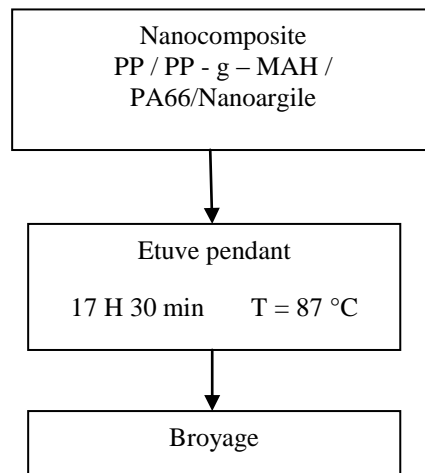


Figure II.6. Plan de travail expérimental, partie B.

II.4. Préparation des mélanges :

Les mélanges obtenus ayant été réalisés à l'aide d'un mélangeur à deux cylindres au niveau du laboratoire Préparation, Modification et Application des Matériaux Polymériques, LPMAMP, Université de Farhat Abbas, Sétif avec une vitesse de rotation de 80 tr/min et une température mélange de 270 °C et de temps de mélange de 8 min.

II.4.1. Le mélangeur interne :

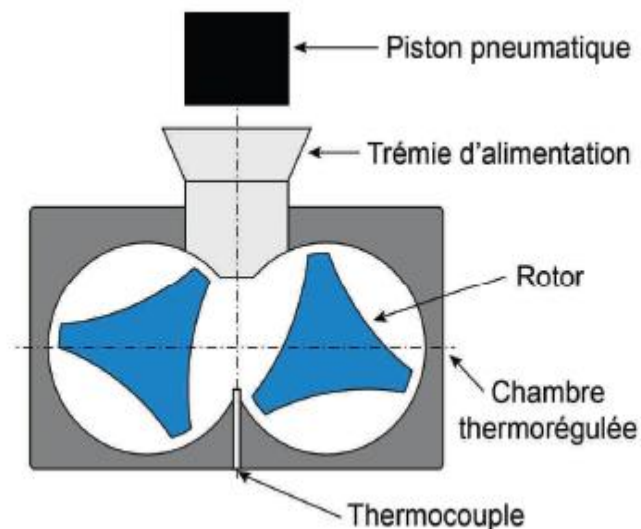
Il s'agit d'une machine constituée d'une chambre fermée, contrôlée en température, à l'intérieur de laquelle la rotation d'un couple de rotors permet de réaliser l'opération de mélange à l'état fondu. Le principe de fonctionnement est proche de celui rencontré en extrusion bivis, à la différence majeure qu'il n'y a pas de débit de matière au travers d'une filière. L'appareil utilisé est un Haake Rheomix piloté par un moteur, dont les caractéristiques principales sont regroupées dans le **Tableau II.2**. Les rotors sont non-interpénétrés (**Figure II-7-a**) et tournent en mode contrarotatif avec un rapport en vitesse de 3/2. Les rotors utilisés sont les rollers (**Figure II.7-b**). Ils permettent d'obtenir des niveaux de cisaillement relativement élevés et sont adaptés aux mélanges de thermoplastiques. La chambre est chauffée électriquement et refroidie par air comprimé. La matière est introduite via une trémie. Un piston mécanique assure la fermeture de la chambre (**Figure II.7 -a**).

Chapitre III : Matériaux et techniques expérimentales

Le taux de remplissage a été fixé à 80 % dans tous les cas. Le mélangeur interne permet ainsi de réaliser des mélanges à partir de faibles quantités de matière. Les conditions opératoires comportent le choix de la vitesse de rotation des rotors (N), la température de la chambre (T_{ch}) et le temps de mélange (t). Le Rheomix 600 dispose d'un thermocouple permettant de mesurer la température de la matière fondue (T_m) à l'intérieur de la chambre. Le couple (C) exercé par la matière sur les rotors est également mesuré. Une fois l'opération de mélange terminée, le piston est relevé et la chambre ouverte. La matière est alors prélevée à l'état fondu avant d'être refroidie à l'air libre jusqu'à atteindre une température ambiante d'environ 25°C . Les échantillons sont ensuite réduits sous forme de granulés à l'aide d'un broyeur.

Tableau II.2. Caractéristiques du mélangeur interne Haake Rheomix 600 équipé de rotors roller

Vitesse de rotation (rotor gauche)	2 à 200 tr/min
Vitesse relative des rotors	3/2 (gauche/droite)
Température de régulation	30 à 400°C
Volume de la chambre interne	120 cm^3
Volume effectif de mélange	69 cm^3



(a)

(b)

Figure II.7. Schéma du mélangeur interne Rheomix 600 (a) et photo des rotors roller (b).

Pour réaliser les éprouvettes pour différentes caractérisations, le plan de travail suivi est décrit sur l'organigramme présenté dans la **figure II.8**.

Chapitre III : Matériaux et techniques expérimentales

Les différentes formulations (mélanges) sont résumées dans le **tableau II.3** ci-dessous.

Tableau II.3 : Compositions massiques des différentes formulations :

Composition (%)	Formulations		
	F1	F2	F3
PP recyclé	30	40	50
Nanocomposite PP/PP-g-M/PA66 Nanoargile	70	60	50

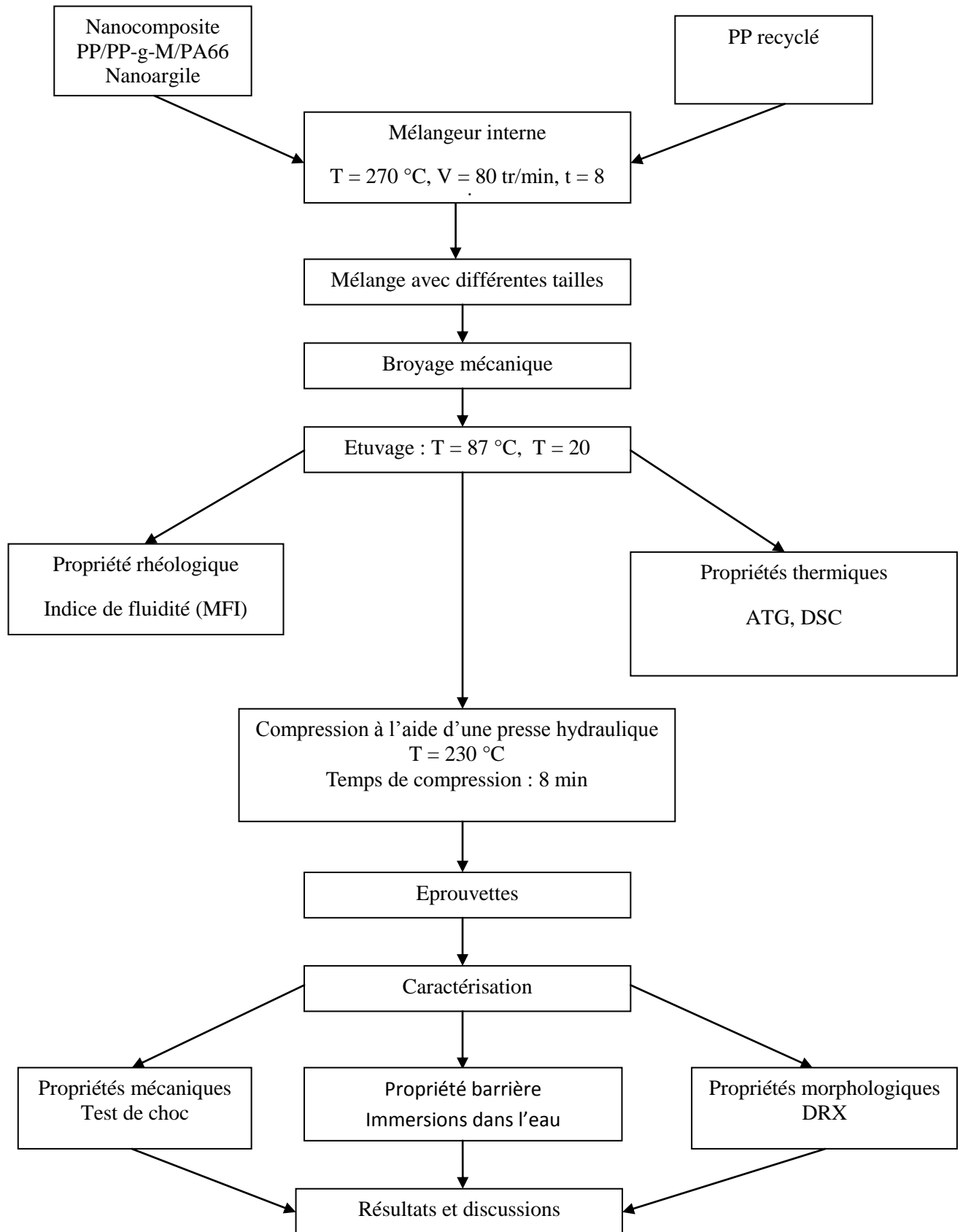


Figure II.8. Plan de travail expérimental, partie C.

II.5. Préparation des éprouvettes :

A partir des différentes formulations obtenues après broyage, nous avons préparé des éprouvettes pour le test de choc et l'immersion selon la norme ASTM D638 à l'aide d'une presse hydraulique de marque « **CARVER** » (voir annexe 1), avec un temps de préchauffage de 6 min, compression de 3 min et dégazage 1 min et, à une température de 220°C, au niveau du laboratoire de Revêtement, Matériaux et Environnement (LRME) de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'Université de M'hamed Bougara (UMBB) de Boumerdès.

II.6. Méthodes de caractérisation des matériaux :

II.6.1. Les propriétés rhéologiques :

II.6.1.1. Indice de fluidité :

L'indice de fluidité MFI (Melt Flow Index) caractérise la quantité de matériau thermoplastique extrudée en un temps donné dans des conditions spécifiées, donc l'indice de fluidité est une grandeur très indispensable pour pouvoir étudier du point de vue pratique, le comportement à l'état fondu d'un polymère, contrôler la qualité et la validation des produits entrants.

Le test a été réalisé au moyen d'un appareil type «**Ran Ray machine** » (voir annexe 2) au niveau du laboratoire de Revêtement, Matériaux et Environnement (LRME) de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'Université de M'hamed Bougara (UMBB) de Boumerdès, qui comprend un cylindre **C** d'axe vertical placé dans un four et se termine à son extrémité par une filière standard de longueur 8 mm et de diamètre 2,09 mm. Les essais ont été effectués selon la norme ASTM D-1238-8 sous une charge de 2,16 Kg à une température de 230°C pendant un temps de 10 minutes.

L'indice de fluidité est calculé en utilisant la formule:

$$\mathbf{IF} = 600 \cdot \frac{m}{t} \text{ (g / 10 min) } \dots\dots\dots \mathbf{(II.1)}$$

IF : Indice de fluidité (g/10 min);

m : Masse moyenne de l'extrudât (g);

t : Intervalle de temps entre deux coupes d'un extrudât (s).

II.7. Les propriétés mécaniques :

II.7.1. La résistance au Choc (Charpy) :

Les essais aux chocs sont utilisés pour caractériser le comportement d'un matériau polymère sous l'effet de contraintes de choc définies et pour évaluer la fragilité ou la ténacité de ces éprouvettes dans les limites imposées par les conditions de l'essai. Les résultats des essais au choc sont employés d'abord pour comparer des produits construits par différents moyens de fabrication ou comme paramètre de contrôle qualité pour un processus donné. En second lieu, l'essai de choc est réalisé pour simuler les conditions d'usage final d'un matériel ou d'un produit.

Le test a été réalisé dans le laboratoire de Revêtement, Matériaux et Environnement (LRME) de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'Université de M'hamed Bougara (UMBB) de Boumerdès, à l'aide d'un appareil de type **ZWICK** (voir annexe 3) consistante un pendule portant à son extrémité libre un marteau, un support pour éprouvette et un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de **2.7 J**. Les éprouvettes ont été préparées selon la norme ASTM D-256.

Calcul de la résistance a_n :

- La résistance au choc d'éprouvettes non entaillées est exprimée par la relation:

$$a_n = \frac{E_c}{b \cdot h} \times 10^3 \quad (\text{KJ} / \text{m}^2) \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

a_n : Résistance au choc (KJ / m^2);

E_c : L'énergie absorbé par l'éprouvette sans entaille au moment de l'impact (J);

b : Largeur de l'éprouvette en (mm) ;

h : L'épaisseur de l'éprouvette en (mm).

II.8. Les propriétés thermiques :

II.8.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

La calorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endo- ou exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique [31].

Le principe de fonctionnement du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence. L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet alors de déterminer, dans le cas des polymères amorphes et semi cristallins; la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion, la température de dégradation, ainsi que les variations de chaleur spécifique (ΔC_p) associées à ces changements [32].

Le test a été réalisé dans le laboratoire de Revêtement, Matériaux et Environnement (LRME) de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'Université de M'hamed Bougara (UMBB) de Boumerdès, à l'aide d'un appareil de type **Q100 TA Instruments** (voir annexe 4).

II.8.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Cette technique d'analyse permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation linéaire de température. L'échantillon à analyser est placé dans une nacelle en platine qu'on accroche à une balance de précision. Ensuite, elle est introduite dans un four pour soumettre l'échantillon à un cycle de températures pouvant varier de la température ambiante jusqu'à la température maximum, tout en mesurant la variation de son poids au fur et à mesure que le produit se dégrade.

Le test a été réalisé dans le laboratoire de Revêtement, Matériaux et Environnement (LRME) de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'Université de M'hamed Bougara (UMBB) de Boumerdès, à l'aide d'un appareil de type **Q50 TA Instruments** (voir annexe 5).

II.9. Les propriétés morphologiques :

II.9.1. Analyse de diffraction des rayons X (DRX) :

La DRX est une méthode qui consiste à envoyer un faisceau de rayons X, de longueur d'onde λ , dirigé sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé. A chaque angle d'incidence (diffraction) du faisceau correspond une intensité du signal diffracté qui se manifeste par un pic de diffraction de rayons X. Lorsqu'un rayon X de longueur d'onde λ frappe sous un angle θ l'ensemble des plans réticulaires du corps cristallin de l'argile, séparés par une distance d , un phénomène de diffraction survient donné par la relation dite **loi de Bragg** :

$$\lambda = 2d \sin\theta \dots \dots \dots (\text{II.3})$$

Avec :

λ : longueur d'onde du faisceau utilisé

d : distance réticulaire (distance entre plans de diffraction)

θ : angle du rayon incident

Ce test a été réalisé au laboratoire de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'Université de M'hamed Bougara (UMBB) de Boumerdès, à l'aide d'un appareil de type « **Philips X'pert** » (voir annexe 6).

II.10. Propriétés barrières :

II.10.1. Essais d'absorption d'eau:

Les échantillons (40 mm x 20 mm x 1,2 mm de dimensions) ont été séchés à 50 ° C dans un four sous vide (voir annexe 7) jusqu'à ce qu'un poids constant soit atteint. Ensuite, ils ont été immergés dans de l'eau dans un bain d'eau thermostatif en acier inoxydable à 23 et 60°C. Les changements de poids ont été enregistrés par élimination périodique des spécimens et pesant sur un équilibre avec une précision de 0,1 mg. La variation en pourcentage à tout moment t, (Mt) En raison de l'absorption d'eau a été déterminée par **l'équation (II.4):**

$$Mt = [(m_x - m_0) / m_0] \times 100\% \dots \dots \dots (II.4)$$

Où :

m_x et m_0 désignent le poids du matériau sec (poids initial) et le poids des matériaux après exposition à l'absorption d'eau, respectivement.

Le pourcentage d'absorption d'eau à l'équilibre (Mm) a été calculé comme la valeur moyenne de plusieurs mesures consécutives qui ne présentaient aucune absorption additionnelle appréciable.

Les résultats obtenus des différents tests effectués, sont présentés et discutés dans ce chapitre.

III.1. Caractérisation rhéologique

III.1.1. Indice de fluidité :

La variation de l'indice de fluidité des mélanges en fonction du taux de PP recyclé est représentée sur la **figure III.1**.

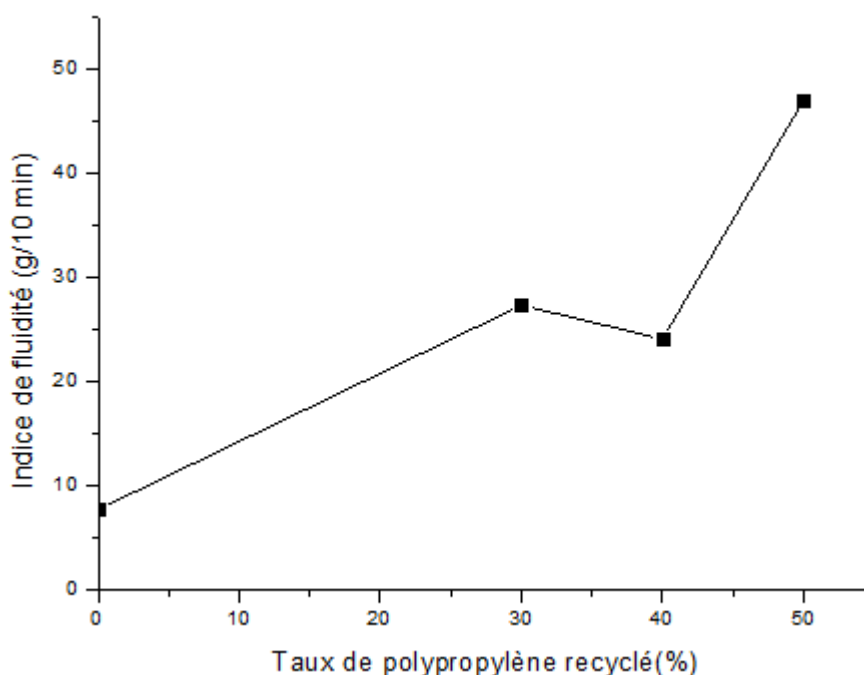


Figure III.1. Indice de fluidité des mélanges en fonction du taux de polypropylène recyclé.

On a observé que l'indice de fluidité augmente avec l'augmentation du PP recyclé à 30% et 50%. De même une réduction importante des MFI est observée pour 40% de PP recyclé. Ceci explique que la viscosité du mélange diminue avec le pourcentage du PP recyclé.

Cette augmentation de MFI est due à :

- Faibles interactions de la matrice formée entre le mélange (PP, PA66, PP-g-AM) et le PP recyclé ajouté.
- L'ajout de PP recyclé favorise l'écoulement de mélange au de la T° de fusion de mélange dans le mélangeur interne.

III.2. Les propriétés morphologiques :

III.2.1. Analyse de diffraction des rayons X (DRX) :

La **figure III.2** représente les spectres de DRX des mélanges PP/PP-g-MA/PA66 renforcé par le polypropylène recyclé dans la plage $2\theta=5-20^\circ\text{C}$.

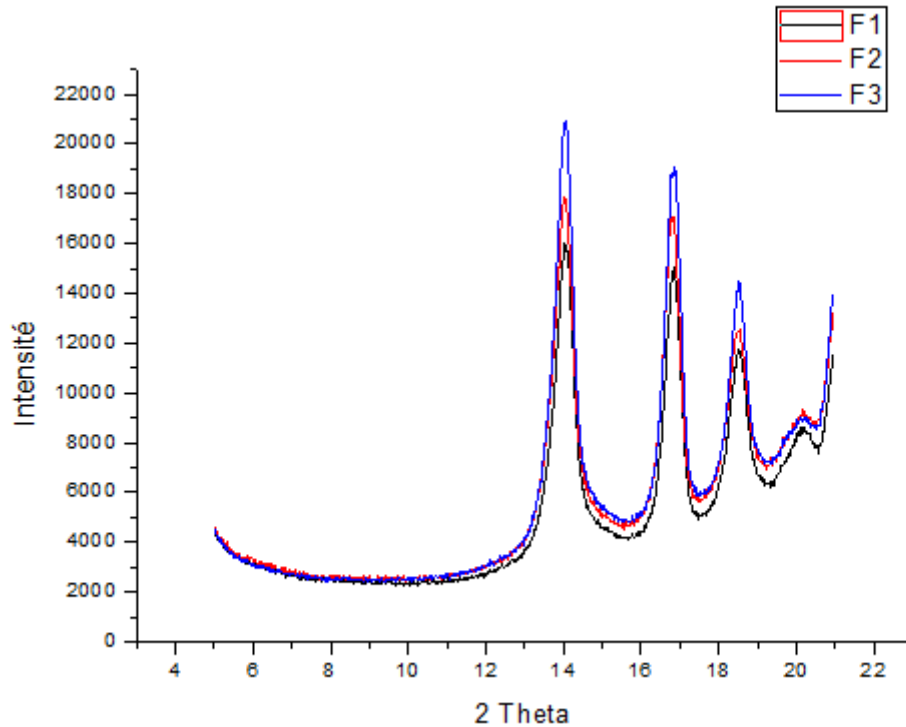


Figure III.2. Diffractogramme des mélanges.

- Nous remarquons que la diffraction des rayons X ne montre aucun pic caractéristique de PP recyclé pour les mélanges F1, F2 et F3 dans l'intervalle
- 5-10°C, pour cela on peut confirmer que les mélanges présentent le phénomène d'exfoliation renfort/matrice. De plus, on a remarqué une variation dans la distance basale des pics enregistrés après l'analyse.
- L'état d'intercalation renfort/matrice est interprété dans la **figure III.3** qui présente la distance basale **d** en fonction de taux de PP recyclé (voir annexe 7).

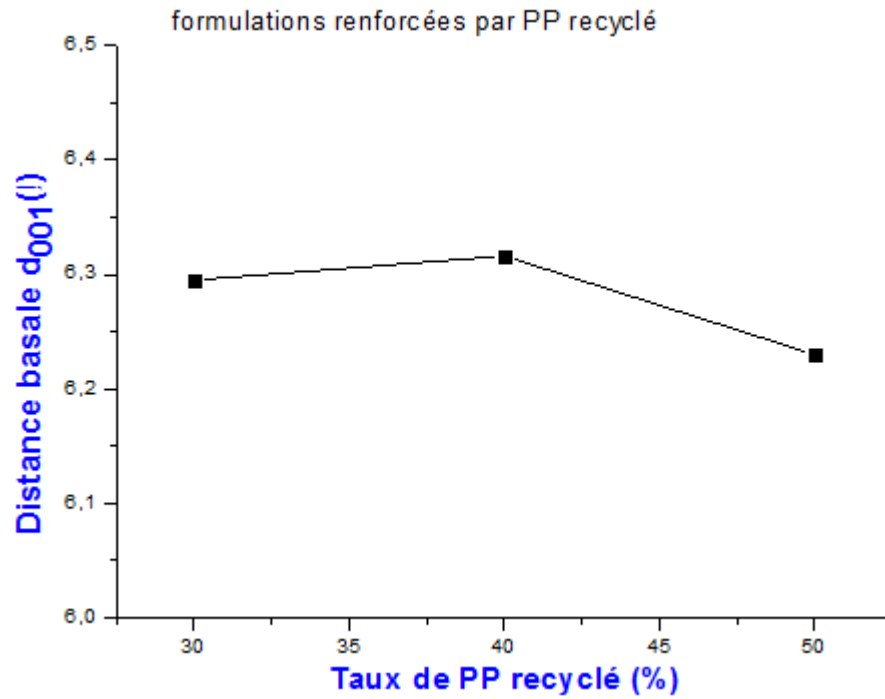


Figure III.3. Évolution de la distance basale en fonction du taux de PP recyclé.

On peut conclure que le mélangeur interne est insuffisant pour avoir le phénomène intercalation/exfoliation parce que la distribution et dispersion des particules dans la matrice sont très importantes pour avoir un mélange bien élaboré [33,34].

III.3. Propriétés barrières :

III.3.1. Essais d'absorption d'eau :

Les figures III.4 et III.5 montrent l'absorption d'eau des nanocomposites PA66/PP/Nanoargile/PP recyclé mesurés à une température d'immersion de 23 et 60 ° C respectivement.

➤ Immersion à T= 23°C :

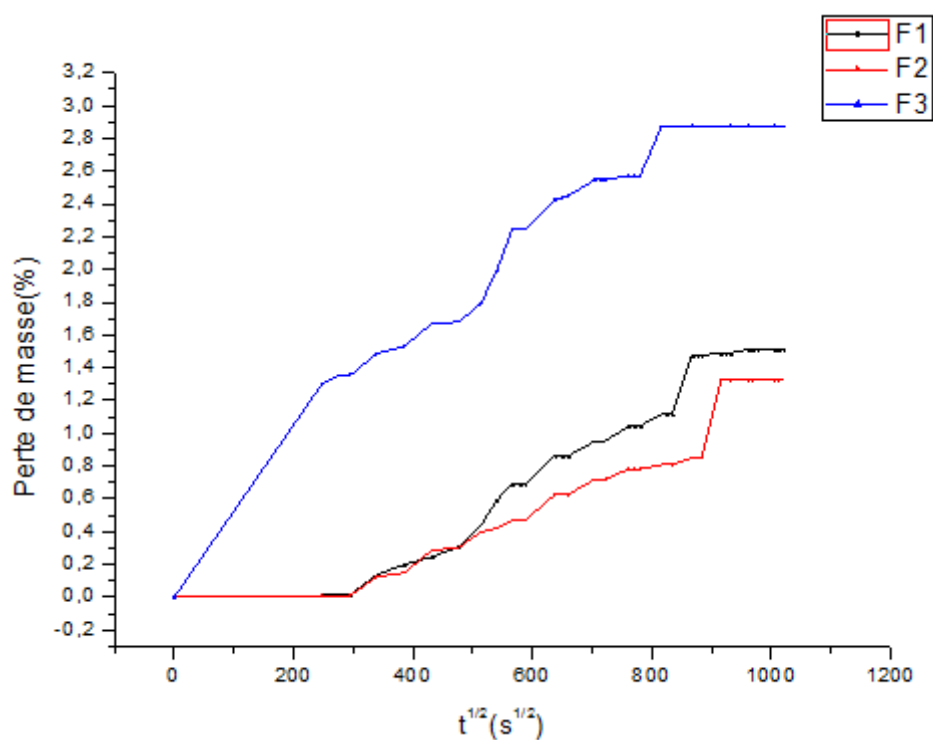


Figure III.4. Perte de masse en fonction de temps.

➤ Immersion à T=60°C :

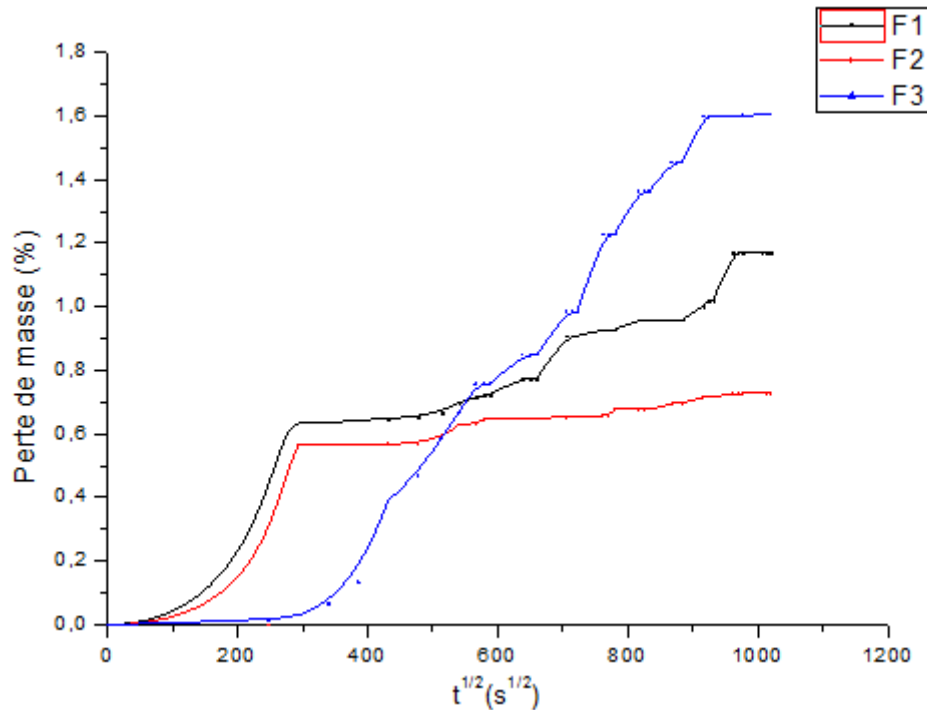


Figure III.5. Perte de masse en fonction de temps.

Les courbes montrent le comportement de Fickian pendant la période d'exposition initiale, comme en témoigne l'augmentation linéaire de l'absorption d'eau avec la racine carrée du temps ($t^{1/2}$).

Après une certaine période, l'absorption d'eau a atteint un état stable, à laquelle M_m a été atteint.

Les valeurs de M_m des nanocomposites PA66/PP/Nanoargile/PP recyclé sont supérieures à celles des nanocomposites PP/PA66 non recyclés.

Cela indique que nanoargile est susceptible d'absorption d'eau, ce qui peut être associé à son hydrophile.

En d'autres termes, la présence d'un groupe hydroxyle d'abondance dans nanoargile tend à interagir avec les molécules d'eau. Selon Yew et al. [35], la valeur M_m supérieure des nanocomposites PA66 / PP a été attribuée à la nature hydrophile du remplissage qui est disponible pour l'interaction avec les molécules d'eau.

On peut constater que la valeur M_m de PP/PA66 remplie de nanoargile à 60 ° C est presque deux fois comparable aux échantillons immergés à 23 ° C. L'un des facteurs pourrait être attribué à la capacité de gonflement et à l'absorption de nanoargile qui dépend de la

température. En d'autres termes, une température plus élevée augmente le gonflement de la structure nanoargile et entraîne ensuite une absorption d'eau plus élevée. Cependant, n'oubliez pas que la quantité de compatibilisant PP-g-MAH dans les nanocomposites PP / PA66 n'est que de 5% en poids, il est concluant que la double absorption d'eau est uniquement due à l'effet de compatibilité gonflable. Ainsi, nous suggérons qu'à la température d'immersion de 60 ° C, le compatibilisateur gonflable crée un nombre de microvillosités dans la matrice PP / PA66 qui pourrait stocker plus d'eau et ainsi augmenter la valeur M_m .

III.4. Propriétés thermiques:

III.4.1. Analyse de la stabilité thermique par thermogravimétrie (ATG) :

Les courbes thermogravimétriques des mélanges PP/PP-g-AM/PA66/PP recyclé sont représentées sur les **figures III.6, III.7 et III.8**.

L'analyse thermogravimétrique montre l'effet de la teneur en PP recyclé sur la stabilité thermique des nanocomposites. Les courbes ATG représentent une seule étape de processus de dégradation pour tous les mélanges préparés. Les figures montrent la stabilité thermique des formulations F1 et F2 comparée à celle de formulation F3, les courbes ATG montrent un changement radical de la perte de poids à haute température. La perte de poids de 34% se produit à environ 408 °C pour la formulation F3. La modification se produit dans le meilleur des cas à 418 °C supérieure à F1.

Les courbes ATG montrent aussi une amélioration importante de la stabilité thermique pour toutes les formulations.

Le passage à une température plus élevée peut être attribué à la formation d'une couche de traitement élevée des nanoargiles qui s'accumule sur la surface, isole le mélange (PP/PA66) et modère la disparition de produits volatilisables générés lors de la décomposition [36,37].

Ce changement peut aussi être dû à l'effet du compatibilisant PP-g-AM et de la nanoargile [37].

La couche formée est plus compacte et est responsable de l'évolution des courbes de perte de poids. Elle n'est pas stable à haute température et, par conséquent, elle est dégradée comme la formulation F2 à haute température [36,38].

La stabilité thermique des 3 formulations peut être attribué à :

- la performance de nanoargile qui s'accumule à la surface, isole le mélange PP/PA66/PP recyclé et minimise l'effet de dégradation de l'un des composants.
- L'effet de comptabilisant qui favorise la création de copolymère PP-g-PA66.

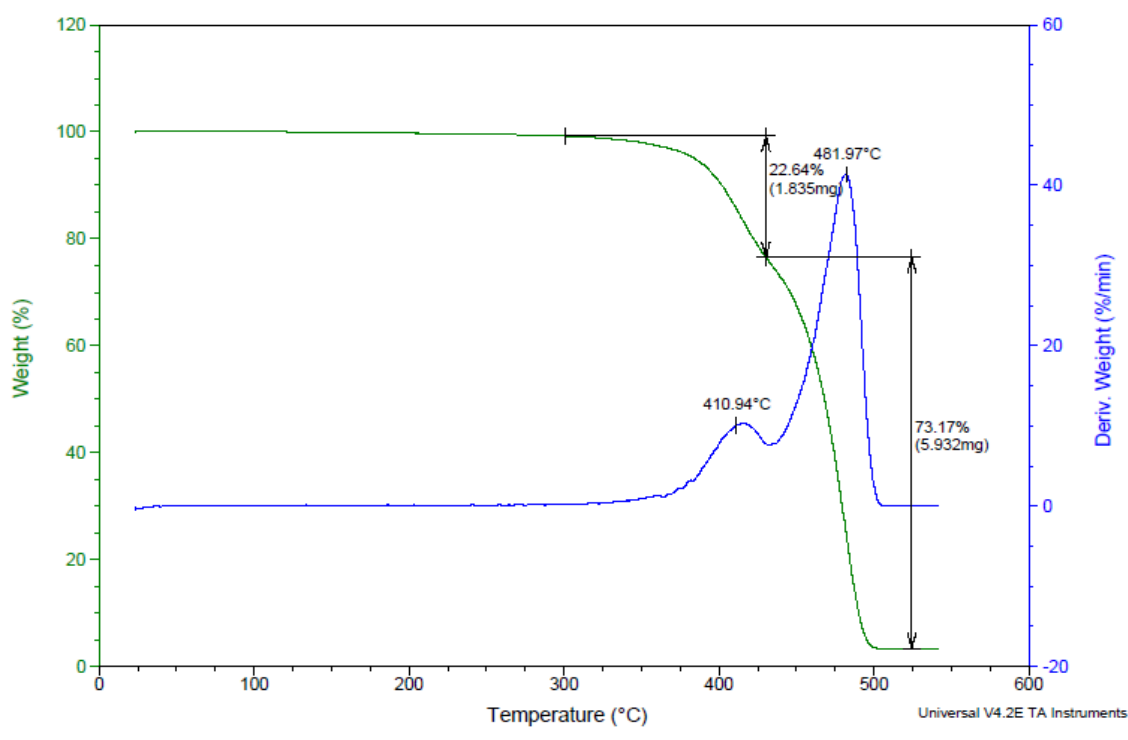


Figure III.6. Courbes ATG de la formulation F1.

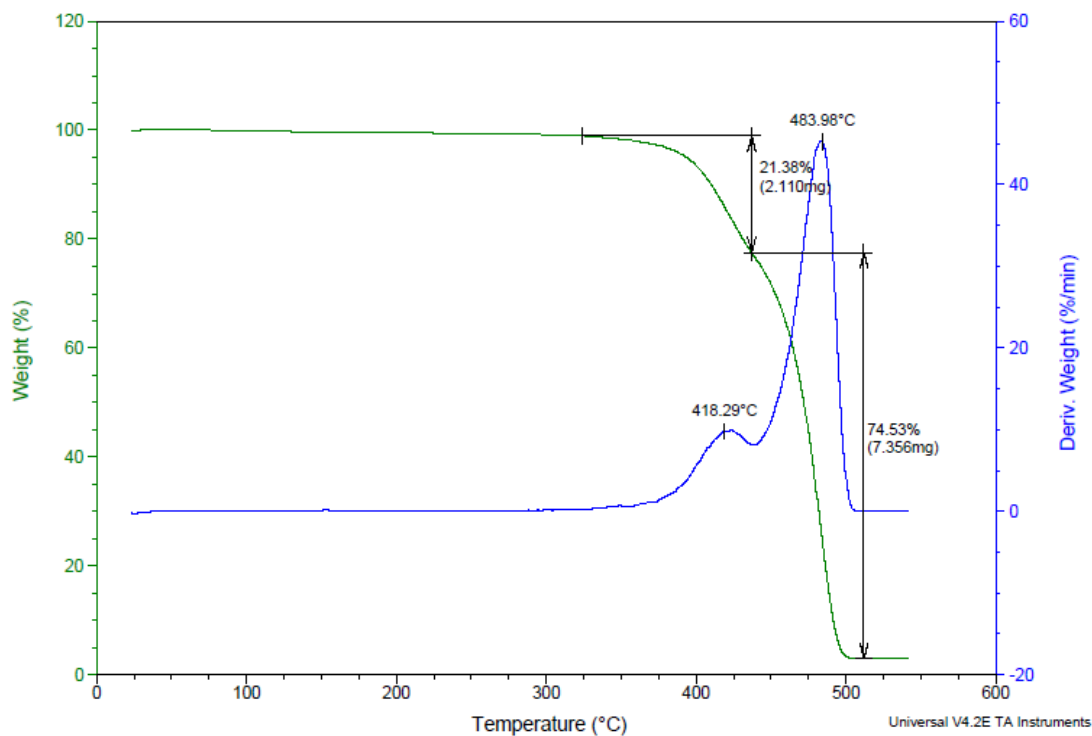


Figure III.7. Courbes ATG de la formulation F2.

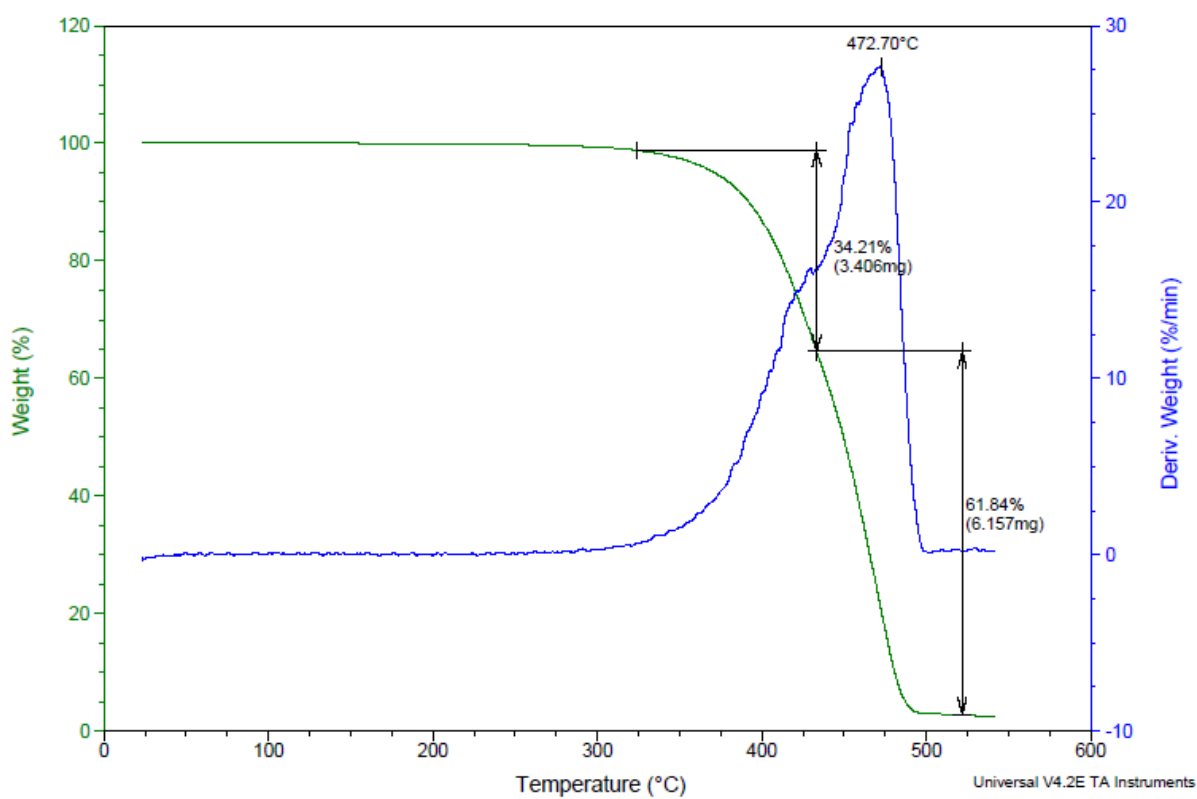


Figure III.8. Courbes ATG de la formulation F3.

III.4.2. Analyse calorimétrique DSC :

a) Température de fusion :

L'étude de l'effet de la teneur en nanoargile et du traitement sur la température de fusion T_f du PP et PA66 dans les mélanges PP/PP-g-AM/PA66/PP recyclé est résumée sur les **figures III.9, III.10 et III.11.**

L'effet de la nanoargile et le PP recyclé sur la température de fusion du PP et du PA66 est relativement négligeable. Cela peut être dû au fait qu'il n'y a qu'un emmêlement physique entre la phase de PP et les particules de nanoargile.

Pour la phase mineure PA66, les interactions ont moins de probabilité de se produire et par conséquent elles sont insuffisantes pour influencer la température de fusion T_f .

Toutefois, l'effet de l'incorporation de l'argile le PP recyclé sur la température de fusion du PP est visible, mais l'effet observé pour PA66 est minimal.

Une diminution de la température de fusion T_f de PP atteint 157 °C pour une teneur en PP recyclé comprise entre 30-50%.

Cela peut être attribué au fait qu'une exfoliation partielle de PP, PP-g-AM et PA66 se produisent comme l'a confirmé par les résultats de diffraction des rayons X [39].

La chaleur est plus facilement dissipée simulant l'effet de l'argile conduisant à une stabilité de T_f .

Une teneur en argile critique semble être comprise entre 30 et 40%.

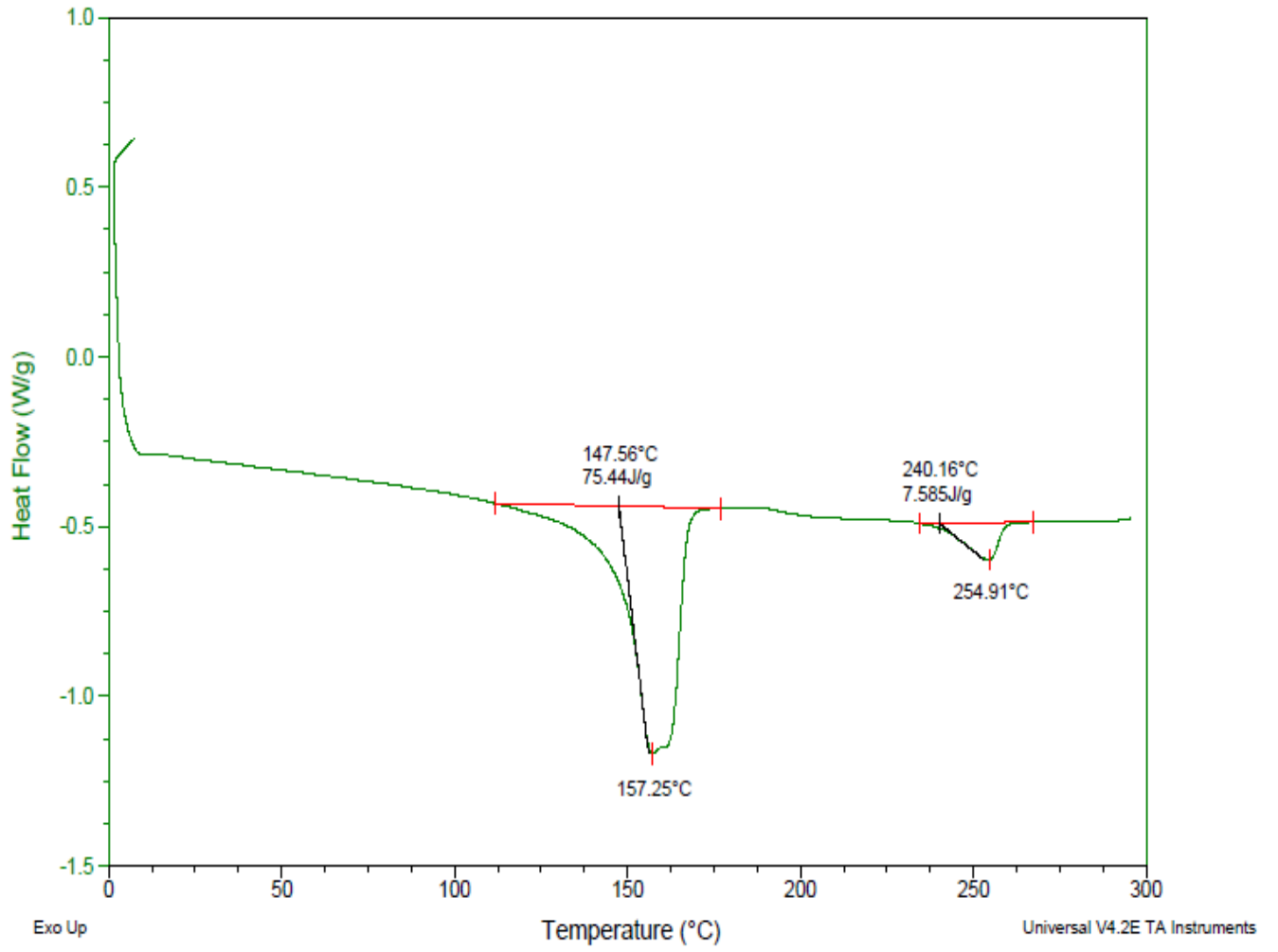


Figure III.9. Evolution de T_f de la formulation F1

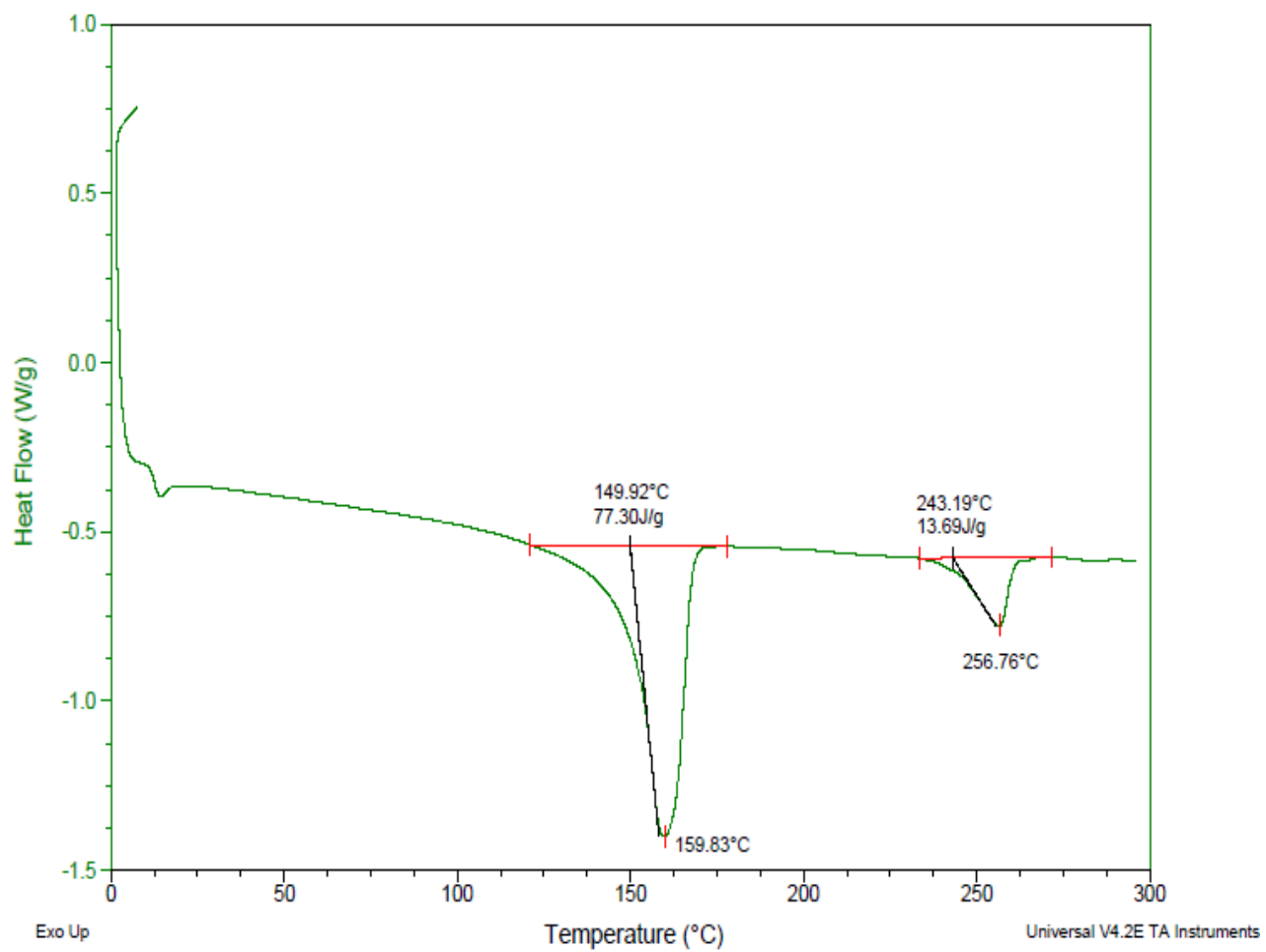


Figure III.10. Evolution de T_f de la formulation F2

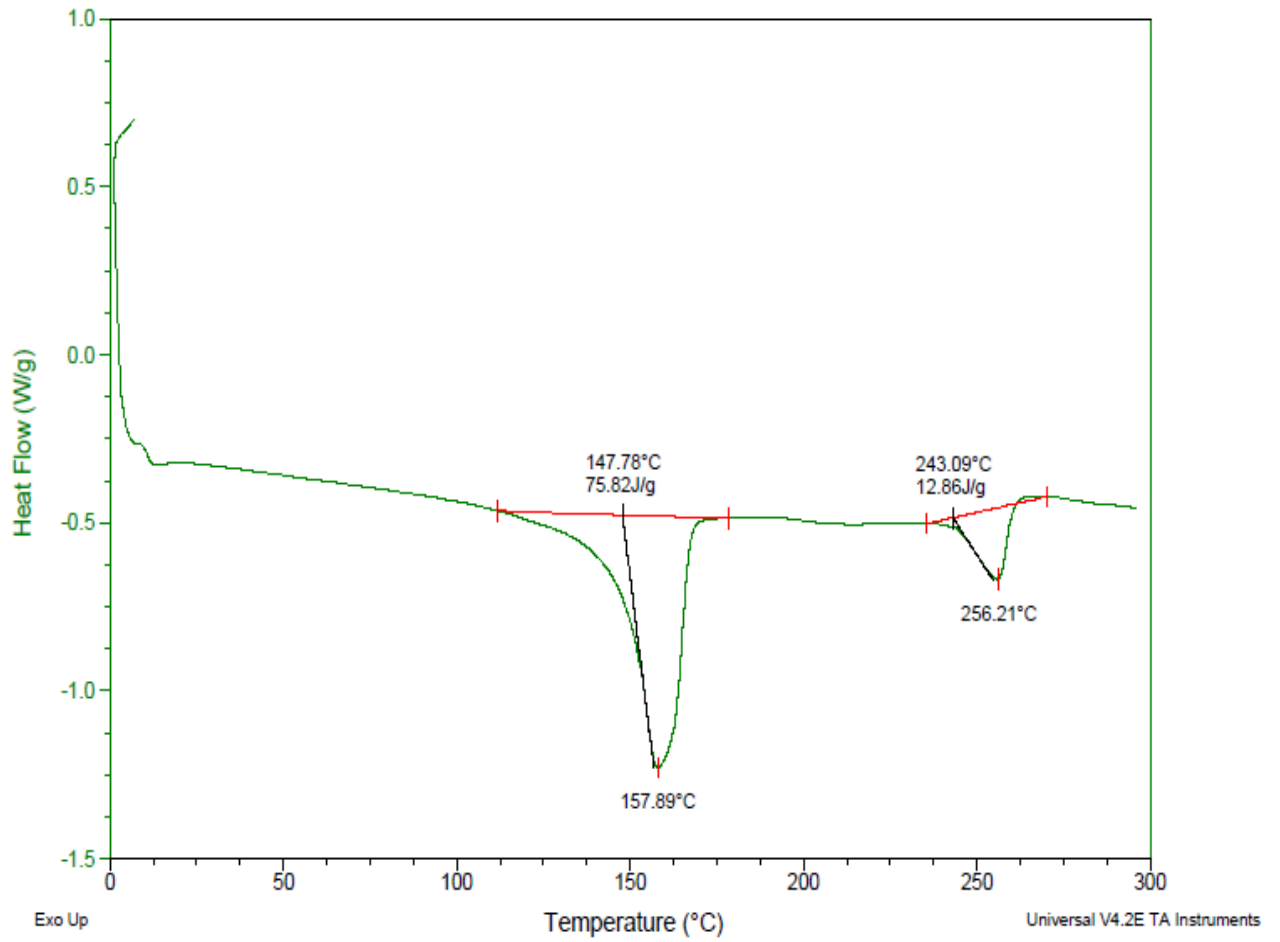


Figure III.11. Evolution de T_f de la formulation F3

III.5. Propriété mécanique :

III.5.1. Test de choc (Charpy) :

Les résultats de la résistance au choc de mélange PP recyclé / (PP/PA66) par rapport au taux de PP recyclé sont résumés sur la **figure III.12**.

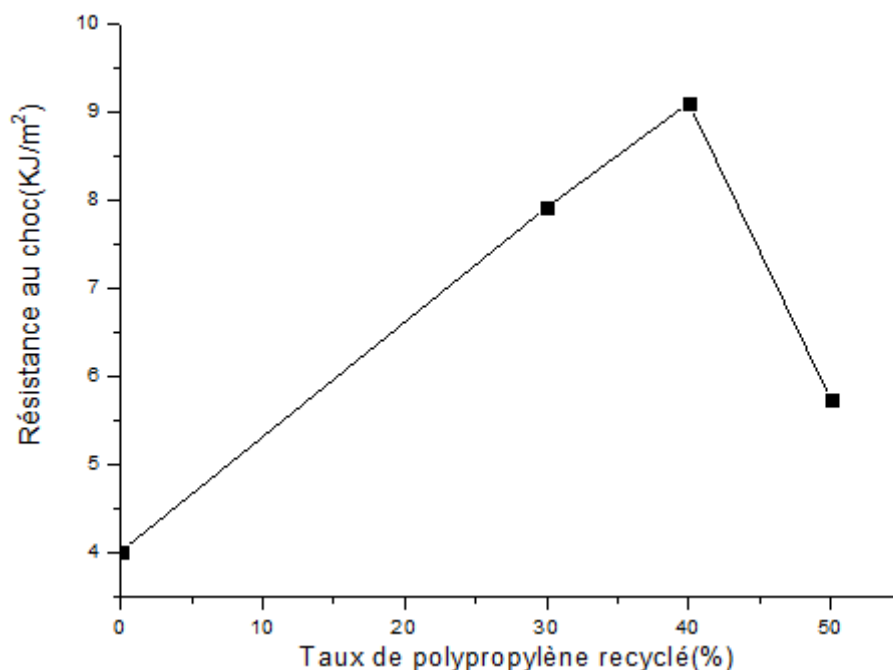


Figure III.12. Résistance au choc des mélanges en fonction du polypropylène recyclé.

Nous remarquons que l'augmentation du taux du PP recyclé entraîne une augmentation de la résistance au choc particulièrement marquée au-delà de 30% du PP recyclé jusqu'à une certaine limite.

Environ 126 % de croissance de la résistance au choc est observée quand le pourcentage du PP recyclé ajoutée atteint 40%.

Ce pourcentage du PP recyclé ayant tendance à augmenter la ténacité de l'ensemble matrice/phase dans le cas de mélange PP recyclé/ PP/PA 66

Au-delà du 40% de PP recyclé la résistance au choc diminue donc une diminution de ténacité est observée.

Cela s'explique par :

- Le mélange PP/PA66/nanoargile se comporte d'agir comme une matrice d'un seul polymère c'est-à-dire création d'un copolymère PP-g-PA66 renforcé par l'argile ou le PP recyclé joue le rôle d'une phase.

➤ Essai de choc (Avant et après immersion (23°C et 60°C))

Pour mieux illustrer les résultats on a comparés les trois figures de choc avant, après immersion à $T=23^{\circ}\text{C}$ et 60°C .

Les résultats de la résistance au choc des mélanges (PP/PA66/ nanoargile) non immergé et immergé dans l'eau à 60°C et à 23°C par rapport le taux de PP recyclé sont résumés sur la **figure III.13**.

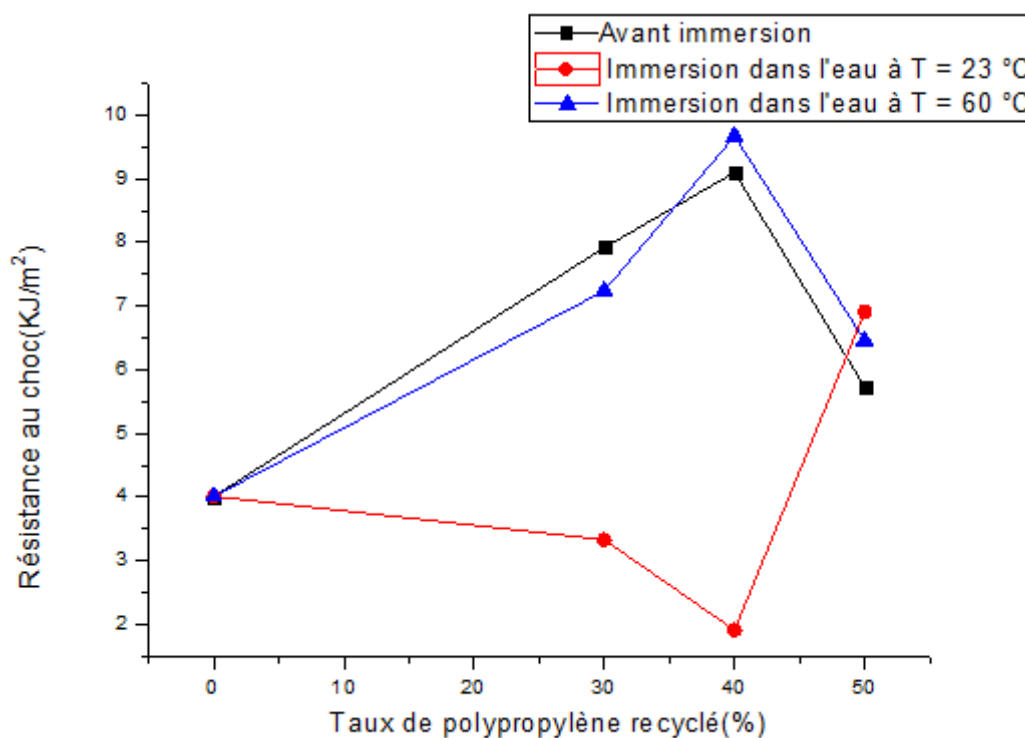


Figure III.13. Résistance au choc des mélanges en fonction du polypropylène recyclé.

Chapitre III : Résultats et discussions

On remarque que la résistance au choc des mélanges immergés dans l'eau à 23°C diminue jusqu'à un certain pourcentage de PP recyclé qui est de 40% et au-delà de ce pourcentage la résistance au choc augmente.

Par contre la résistance au choc des mélanges immergés dans l'eau à 60°C augmente avec l'augmentation du PP recyclé mais au-delà de 40% la courbe se décroît donc la résistance diminue.

Quand le taux de PP recyclé est entre (40-50%) dans le mélange immergé à 23°C est plus résistant que le mélange non immergé.

Le comportement de mélange avant l'immersion et après l'immersion à $T=60^{\circ}\text{C}$ sont identiques : il est justifié par le comportement hydrophile de nanoargile qui absorbe l'eau jusqu'à l'état de saturation qui est d'origine de gonflement des feuillets des argiles.

Le gonflement des feuillets d'argile favorise la création des couches protectrices pour absorber les faces d'interaction dans le cas où le mélange subit d'une contrainte.

Dans le cas de l'immersion à la température l'effet de saturation de l'argile n'a aucune influence sur le comportement mécanique dans n'importe quel milieu.

Conclusions

Le présent travail a pour le but d'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau nanocomposite (PP/PP-g-MA/PA66 renforcé par PP recyclé) avec des taux différents, élaboré par le mélangeur interne.

Des techniques de caractérisation ont été utilisées afin de recueillir le maximum d'informations sur les propriétés de nouveau matériau préparé a été examinée par l'analyse thermique (DSC, ATG), test de choc, indice de fluidité (MFI), l'immersion dans l'eau et par la caractérisation morphologique (DRX).

✓ La caractérisation rhéologique des différentes formulations des nanocomposites élaborées par mélangeur interne a montré une augmentation de l'indice de fluidité et donc une diminution de la viscosité.

✓ Les analyses structurales obtenues ont montré que le phénomène obtenu est le phénomène d'exfoliation renfort/matrice avec une distribution et dispersion mais ces derniers valident que le mélangeur interne est insuffisant pour avoir un mélange bien élaboré qui induit au phénomène d'intercalation/exfoliation.

✓ Les résultats du test de choc nous confirment de plus que les nanocomposites recyclés présentent un comportement mécanique bien plus performant que les matrices vierges, quel que soit le nombre de passages dans le mélangeur interne pour recyclage mais seulement à un pourcentage de renforcement critique, ainsi que le choc après immersion dans l'eau à température 60°C montre aussi les mêmes résultats tels que le choc avant immersion mais par contre ça diffère dans l'immersion dans l'eau à T=23°C qui montre le contraire des résultats précédents, car à cette température la résistance au choc augmente à partir de 50% de renforcement du PP recyclé cela s'explique que le mélange dans température 60°C résiste mieux que le mélange à T=23°C.

✓ Les résultats de l'immersion dans l'eau indiquent que le PP recyclé est susceptible à l'absorption d'eau et donc un comportement hydrophile.

✓ Les nanocomposites présentent des caractéristiques thermiques intéressantes à savoir l'analyse thermogravimétrie, Les courbes de cette dernière ATG montrent aussi une amélioration importante de la stabilité thermique pour toutes les formulations. Ce changement peut aussi être dû à l'effet du compatibilisant PP-g-AM et de la nanoargile qui crée une barrière physique de protection sur la surface du matériau.

✓ L'analyse calorimétrique montre que l'effet de l'incorporation de l'argile le PP recyclé sur la température de fusion du PP est visible mais l'effet observé pour PA66 est minimale.

✓ Une diminution de la température de fusion T_f de PP atteint 7 °C pour une teneur en PP recyclé comprise entre 30-50%. Cela peut être attribué au fait qu'une exfoliation partielle de PP, PP-g-AM et PA66 se produisent comme on a confirmé par les résultats de diffraction des rayons X.

Perspectives

Selon les résultats obtenus, on peut recommander de nombreuses perspectives afin de développer ce travail à savoir :

- Effectuer des caractérisations morphologiques comme le MEB, MET, Infrarouge pour confirmer la morphologie obtenue.
- Effectuer les tests mécanique et dynamique par l'utilisation de DMA.
- Utiliser l'extrudeuse biphase pour le but d'avoir un mélange bien élaboré.
- Etudier l'effet du polyamide66 recyclé sur les propriétés barrières.

Références bibliographiques

- [1] - **Renard J.**, Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère, Hermès Sciences Publications, Cachan, **2005**
- [2] - **M. Sadat-Shojai and G.R. Bakhshandeh**, Polymer Degradation and Stability, **2010**, 29, 2625.
- [3] - **Y. Zare, H. Garmabi and F. Sharif**, Journal of Applied Polymer Science, **2011**, 122, 3188.
- [4] - **S. Shahabadi and H. Garmabi**, eXPRESS Polymer Letters, **2012**, 6, 657.
- [5] - **Y. Zare, A. Daraei, M. Vatani and P. Aghasafari**, Computational Materials Science, **2014**, 81, 612.
- [6] - **J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre**. Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence. N2615 **2007**.
- [7] - **F. Dalmas**. These Science et Génie des Matériaux (Ingénieur INSA). 18 Novembre **2005**.
- [8] - **A. A. Azee, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui**. *Composites: Part B* 45 **2013** 308–320.
- [9] - **X. Fu, S. Qutubuddin**. *Materials Letters* 42 **2000** 12–15.
- [10] - **V. Favier, G. R. Canova, S. C. Shrivastava, J. Y. Cavaille**. Journal of Polymer Engineering Science 37 **1997** 1732–1739.
- [11] - **H. Y. Liu, G. T. Wang, Y. W. Mai, Y. Zeng**. Composite Part B- Engineering 42 **2011** 2170–2175.
- [12] - **A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma**. Journal of Reinforced Plastics and Composites 30(5) **2011** 446–459
- [13] - **A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma**. Journal of Reinforced Plastics and Composites 30 **2011** 446–459
- [14] - **Vaia, R. A., Ishii, H. & Giannelis, E. P.** Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem. Mater.* **5**, 1694–1696 (**1993**).

- [15] - Paul, D. R. & Robeson, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* **49**, 3187–3204 (2008).
- [16] - Aranda P., Ruiz-Hitzky E. Poly(ethylene oxide) -Silicate Intercalation Materials, *Chemistry of Materials*, 4 , 1395-1403, **1992**
- [17] - Wu J., Lerner M., Structural, Thermal, and Electrical Characterization of Layered Nanocomposites Derived from Na-Montmorillonite and Polyethers, *Chemistry of Materials*, 5, 835, **1993**
- [18] - Hyun Y., Lim S., Choi H., John M., Preparation and Rheological Characteristics of Solvent Cast Poly(ethylene oxide)/Montmorillonite Nanocomposites, *Macromol Rapid Commun*, 22, 320-325, **2001**
- [19] - Domenech T., Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, **2012**
- [20] - Chen, B. & Evans, J. R. G. Elastic moduli of clay platelets. *Scr. Mater.* **54**, 1581–1585 (2006).
- [21] - I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, J. Nizioł, A. Pron, W. Luzny, *Synthetic Metals*, 114, 2,125–131 (2000).
- [22] - Agence française de sécurité de l'environnement et du travail. Les nanomatériaux : Effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement. Rapport de recherche AGFSET. Paris : Ministère de l'environnement, **2006**, p.14-17
- [23] - A. Blumstein. *Journal Polymer Science* 3 **1965** 2665-2673.
- [24] - B. Finnigan, D. Martin, P. Halley, R. Truss, K. Campell. *Polymer* 45 **2004** 2249–2260.
- [25] - J.G. Doh, I. Cho. *Polymer Bulletin*. 41 **1998** 511–518.
- [26] - M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino. *Macromolecular Materials and Engineering* 279 **2000** 1–9.
- [27] - J. Xiong, Y. Liu, X. Yang, X. Wang. *Polymer Degradation Stability* 86 **2004** 549–55.
- [28] - Thèse Doctorat/synthèse et caractérisation des nanocomposites polymères :hydroxydes doubles lamellaires HDL par Abdallah ILLAIK.
- [29] - Nanomatériaux **2014** - Fin de vie des nanocomposites, recyclage ou destruction-Institut CARNOT- M.I.N.E.S

- [30] - **Duval C.**, Polypropylènes, Techniques de l'ingénieur, Réf AM3320, 1-16, **2004**
- [31] - **D.A. Reece**. «Development of Conducting Polymers for Separations », Thèse de Doctorat, Université de Wollongong - New South Wales, Australie, **2010**.
- [32] - **N. A. Santos, M. L. A. Tavares, R. Rosenhaim, F. C. Silva, V. J. Jr .Fernandes, I. M. G. Santos et A. G. Souza**. « Thermogravimetric And Calorimetric Evaluation Of Babassu Biodiesel Obtained By The Methanol Route », Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2007**, Vol. 87.
- [33] - **Dykes L, Torkelson J., Burghardt W., Krishnamoorti R.**, Shear-induced orientation in polymer/clay dispersions via in situ X-ray scattering, Polymer, 51, 4916-4927, **2010**
- [34] - **Domenech T., Vergnes B., Peuvrel-Disdier E.**, Structuration de nanocomposites polyoléfine/argile lamellaire en extrusion biva corotative, 46^{ème} Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, **2011**.
- [35] - **Yew, G.H.; Mohd Yusof, A.M.; Mohd Ishak, Z.A.; Ishiaku, U.S.** Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites. Polym. Degrad. Stab. **2005**, 90, 488–500.
- [36] - **Ondera E., Sarierb N., Sabri Ersoya M.**, The manufacturing of polyamide and polypropylene organoclay nanocomposite filaments and their suitability for textile applications, Thermochimica Acta, 543, 37–58, **2012**
- [37] - **Kusmono Z., Mohd Ishak Z., Chow W., Takeichi T., Rochmadi T.**, Influence of SEBS-g-MA on morphology, mechanical, and thermal properties of PA6/PP/organoclay nanocomposites, European Polymer Journal 44 ,1023–1039, **2008**
- [38] - **Yong Tang., Yuan Hu., Lei Song., Ruowen Zong., Zhou Gui., Weicheng Fan.**, Preparation and combustion properties of flame retarded polypropylene/polyamide-6 alloys, Polymer Degradation and Stability ,91, 234-241, **2006**
- [39] - **Naresh Dayma., Bhabani K.**, Morphological interpretations and micromechanical properties of polyamide-6/polypropylene-grafted-maleic anhydride/nanoclay ternary nanocomposites, Materials and Design, 31, 4693–4703, **2010**

Annexe 1 : presse hydraulique de marque « CARVER ».



Annexe 2 : l'appareille de l'indice de fluidité de type «Ran Ray machine».



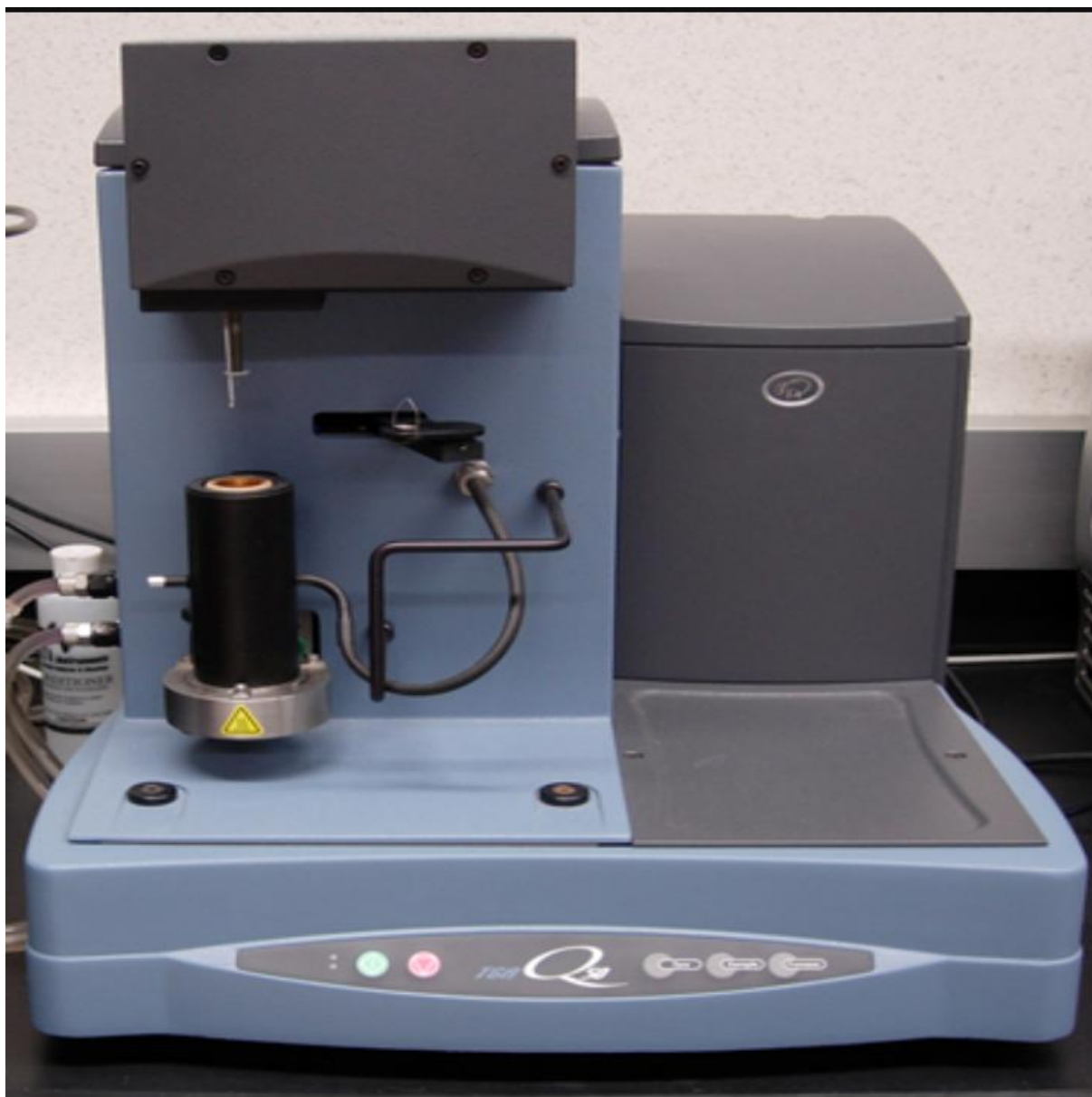
Annexe 3 : l'appareille de test au choc (Charpy) de type **ZWICK**.



Annexe 4 : l'appareille de DSC de type **Q100 TA Instruments**.



Annexe 5 : l'appareille d'ATG de type **Q50 TA Instruments**



Annexe 6 : l'appareille de DRX de type « **Philips X'pert** ».



Annexe 7 : Etuve de type **Memmert**



Annexe 8 : tableaux de la distance basale de DRX.

Pics Formulation	PIC 1	PIC 2	PIC 3
F1	6.295	5.249	4.780
F2	6.316	5.283	4.78
F3	6.23	5.76	4.77