



Ecole Nationale Polytechnique

**Département Génie des Procédés et
Environnement**

**LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE
L'ENVIRONNEMENT**

**Thèse de Doctorat en Génie de l'Environnement
Présentée par:**

TOUATI ZOHRA

Thème:

**Valorisation des déchets pour l'obtention de nouveaux composites à
base de polypropylène renforcé par des fibres végétales**

Soutenue publiquement le 31 /05 /2025 devant le jury:

Mr. Abdelmalek CHERGUI	Professeur, École Nationale Polytechnique	Président
Mme. Belhaneche Naima	Professeur, École Nationale Polytechnique	Directrice de thèse
Mr. Hakim BALOUL	MCA, Université de Boumerdes	Examinateur
Mme. Ratiba IRINISLIMANE	MCA, Université de Boumerdes	Examinatrice
Mr. Zouheyr BELOUADAH	MCA, École Nationale Polytechnique	Examinateur
Mme. Lardjane Nadia	Professeur, Université de Tizi Ouzou	Examinatrice



Ecole Nationale Polytechnique

Département Génie des Procédés et
Environnement

LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE
L'ENVIRONNEMENT

Thèse de Doctorat en Génie de l'Environnement

Présentée par:

TOUATI ZOHRA

Thème:

**Valorisation des déchets pour l'obtention de nouveaux composites à
base de polypropylène renforcé par des fibres végétales**

Soutenue publiquement le 31 /05 /2025 devant le jury:

Mr. AbdelmalekCHERGUI	Professeur,École Nationale Polytechnique	Président
Mme. BelhanecheNaima	Professeur,École Nationale Polytechnique	Directrice de thèse
Mr. HakimBALOUL	MCA,Université de Boumerdes	Examinateur
Mme. RatibaIRINISLIMANE	MCA,Université de Boumerdes	Examinatrice
Mr. ZouheyrBELOUADAH	MCA,École Nationale Polytechnique	Examinateur
Mme. LardjaneNadia	Professeur,Université de TiziOuzou	Examinatrice

الملخص:

الهدف من هذا العمل هو تجميع ألياف البولي إيثيلين منخفضة الكثافة المجددة والمعاد تدويرها (PEBDr) والألياف الطبيعية كمورد محلي في تطوير مركبات بيولوجية جديدة تعتمد على مزيج من البولي بروبيلين (PP)، وألياف البولي إيثيلين المنخفض الكثافة والألياف دبس. وقد تميزت هذه عن طريق الليزر الحبيبية وطيف FTIR. تم تحضير مزيجين من PP / LDPE من تركيبات مختلفة (50/50 و 75/25) وتم اختبار ثلاثة أنظمة للتوافق والتعزيز (مطاط كوبوليمر إيثيلين وظيفي يعمل على أنه ديريدي (CAM)، مطاط كوبوليمر الإيثيلين / SiO2 (CAM / SiO2) ومركبات أنهيدريد المالنيك / SiO2 مطاط كوبوليمر وظيفي / سائل أيوني (CAM / SiO2 / LI)). تمت دراسة الخواص الحرارية للمخاليط عن طريق التحليل التقريفي للمسعات الحرارية والقياس الحراري. تمت دراسة تبلورتها بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) وصرفها عن طريق مسح المجهر الإلكتروني (SEM)، في حين تم تقييم الخواص الميكانيكية عن طريق اختبارات الشد. تم الحصول على أفضل خصائص الشد في حالة الخليط (PP / PEBDr) (75/25) المتوافق مع المواد المتوافقة الثلاثة. وأخيراً، تمت دراسة تأثير تعديل سطح ألياف دبس على خصائص مخاليط PP / LDPE. أظهرت النتائج تغييراً في خواص الشد والالتصاق الوراثي المرضي بين ألياف دبس ومزيج البولييمر. بالإضافة إلى ذلك، لم ينخفض الاستقرار الحراري بشكل كبير بإضافة 5٪ بالوزن من ألياف دبس. الكلمات المفتاحية: البولي إيثيلين المعاد تدويره منخفض الكثافة، بولي بروبيلين، مخاليط، معادلات، ألياف الذوبان، المركبات، خواص الشد، الخواص الحرارية

Abstract:

The aim of this work is the valorization of diss fibers with recycled and regenerated low-density polyethylene (rLDPE) for the development of biocomposites based on blends of rLDPE polypropylene (PP) and diss fibers. The diss fibers were characterized by laser granulometer and FTIR spectroscopy. Two PP/PEBDr blends of different compositions (50/50 and 75/25) were prepared. These polymer blends were reinforced by nano-Siparticles and compatibilizers which were investigated using three compatibilizers: maleic anhydride functionalized ethylene copolymer rubber (MAC), maleic anhydride functionalized ethylene copolymer rubber/SiO2 (MAC/SiO2), and maleic anhydride functionalized ethylene copolymer rubber/SiO2/ionic liquid (MAC/SiO2/IL). The thermal properties of the blends were studied using differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. Their crystallinity was investigated by X-ray diffraction and their morphology by scanning electron microscopy, while mechanical properties were evaluated by tensile testing. The best tensile properties were obtained for the PP/rLDPE (75/25) blend. A significant increase of the Young's modulus, stress at break, and elongation at break was obtained with the three compatibilizers. MAC acted as a compatibilizer of both polymers, resulting in improved interfacial adhesion with increased tensile properties. Finally, the effect of diss fiber surface modification on the properties of PP/rLDPE blends was considered. The results showed a modification of tensile properties and a satisfactory interfacial adhesion between diss fibers and polymer blends. Furthermore, thermal stability was not significantly decreased by the addition of 5 wt% diss fibers.

Keywords: Recycled and regenerated low-density polyethylene, Polypropylene, Blends, Compatibilizers, Diss fibers, Composites, Tensile properties, Thermal properties

Résumé :

Ce travail a pour objectif la valorisation du polyéthylène basse densité régénéré et recyclé (PEBDr) et des fibres naturelles de diss comme ressource locale dans le développement de nouveaux biocomposites à base de mélanges de polypropylène (PP), de PEBDr et de fibres de diss. Ces dernières ont été caractérisées par granulométrie laser et spectroscopie FTIR. Deux mélanges PP/PEBDr de compositions différentes (50/50 et 75/25) ont été préparés et trois systèmes de compatibilisation et de renforcement ont été testés (caoutchouc à base de copolymère d'éthylène fonctionnalisé à l'anhydride maléique (CAM), caoutchouc copolymère d'éthylène/SiO2 (CAM/SiO2) et caoutchouc copolymère d'éthylène fonctionnalisé à l'anhydride maléique/SiO2/liquide ionique (CAM/SiO2/LI)). Les propriétés thermiques des mélanges ont été étudiées par analyse calorimétrique différentielle à balayage et par thermogravimétrie. Leur cristallinité a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX) et leur morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB), tandis que les propriétés mécaniques ont été évaluées par des essais de traction. Les meilleures propriétés en traction ont été obtenues dans le cas du mélange (PP/PEBDr) (75/25) compatibilisé avec les trois compatibilisants considérés. Enfin, l'effet de la modification de la surface des fibres de diss sur les propriétés des mélanges PP/PEBDr a été étudié. Les résultats ont montré une modification des propriétés de traction et une adhérence interfaciale satisfaisante entre les fibres de diss et les mélanges de polymères. De plus, la stabilité thermique n'a pas été significativement diminuée par l'ajout de 5 % en poids de fibres de diss.

Mots-clés: Polyéthylène basse densité recyclé et régénéré, Mélanges, Compatibilisants, Fibres de diss, , Propriétés en traction, Propriétés thermiques

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À la mémoire de ma mère, ma tante Horia et mes grands parents.

*À mon père qui m'a tout donné et qui a su avec ses précieux conseils
m'inspirer le sens de la dignité, le courage et le travail sans rebrousser chemin.
Qu'il trouve ici l'accomplissement de tous ses vœux...*

*À mon mari qui m'a donné le courage, à qui je souhaite le succès et la
réussite.*

À ma petite famille à qui je souhaite le bonheur et la joie.

À mes frères et sœurs, à qui je souhaite bonne sante et longue vie.

À mes chers neveux, que la vie vous sourie.

Et à tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement de l'École Nationale Polytechnique, sous la direction de Professeur Naima BELHANECH-BENSEMRA, auprès de laquelle j'ai trouvé orientation et qualité scientifique tout au long de la réalisation de mon travail. Qu'elle trouve ici toute ma reconnaissance et l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie vivement Monsieur Abdelmalek CHERGUI, Professeur à l'École Nationale Polytechnique, qui me fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie beaucoup Madame Nadia LARDJANE, Professeur à l'université de Tizi ouzou, Monsieur Hakim BALOUL Maitre de conférences à Université de Boumerdes et Madame Ratiba IRINISLIMANE, Maitre de conférences à Université de Boumerdes et Monsieur Zouheyr BELOUADAH Maitre de conférences à l'Ecole Nationale Polytechniques pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie vivement Madame valerie MASSARDIE, Professeur à l'Université de Lyon pour l'encadrement durant mon stage de recherche à l'Université de Lyon.

Je remercie vivement Madame Fatima CHARRIER- EL BOUHTOURY, Professeur à l'Université de Pau et Pays de l'Adour pour l'encadrement durant mon stage de recherche à l'Université d'IUT des Pays de l'Adour.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues enseignants et chercheurs de laboratoire LCAGC de TIZI OUZOU.

Enfin, tous mes remerciements vont à tous les collègues enseignants et chercheurs du laboratoire des Sciences et techniques de l'Environnement pour leurs aide et encouragements.

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Les propriétés mécaniques des polyéthylènes-----	17
Tableau I. 2: Les propriétés mécaniques du polypropylène -----	20
Tableau I. 3: Densité et domaine d'application de différents polymères-----	23
Tableau I. 4: Influence des agents de couplage sur les propriétés mécaniques des matériaux -----	36
Tableau II. 1: Produits utilisés-----	39
Tableau II. 2: Propriétés physico-chimiques de la fibre de Diss -----	41
Tableau II. 3: Composition des formulations binaires (% en poids)-----	45
Tableau II. 4: Composition des formulations ternaires (% en poids)-----	45
Tableau II. 5: Composition des composites réalisés -----	47
Tableau III. 1: Cristallinité des fibres de diss non traitées (FDNT), traitées thermiquement (FDTT) et chimiquement (FDTC), FDTNa et FDTK -----	55
Tableau III. 2: Températures et caractéristiques des résidus de carbonisation des différentes fibres obtenues par analyse thermogravimétrique -----	57
Tableau III. 3: Propriétés en traction des mélanges PP/PEBDr et des polymères seuls -----	59
Tableau III. 4: Données de l'analyse DSC du PP, du PEBDr et des mélanges de polymères.	61
Tableau III. 5: Données thermogravimétriques obtenues pour le PP, le PEBDr et les mélanges PP/PEBDr.-----	63
Tableau III. 6: Propriétés en traction des mélanges PP/PEBDr sans et avec compatibilisants -----	66
Tableau III. 7: Température de fusion (T_f), enthalpie de fusion (ΔH_f), température de cristallisation (T_c), enthalpie de cristallisation (ΔH_c) et degré de cristallinité (X_c) des mélanges compatibilisés. -----	68
Tableau III. 8: Données thermogravimétriques des mélanges PP/PEBDr et des mélanges compatibilisés. -----	70
Tableau III. 9: Taux de cristallinité (X_c (%)) des mélanges PP/PEBDr en l'absence et en présence de -----	73
Tableau III. 10: Propriétés de traction des mélanges PP/PEBDr et biocomposites-----	77
Tableau III. 11: Données thermogravimétriques obtenues pour les différentes formulations des composites et biocomposites. -----	79
Tableau III. 12: Données de l'analyse DSC pour les différentes formulations de biocomposites. -----	81
Tableau III. 13: Taux de cristallinité (X_c (%)) des mélanges PP/PEBDr et des biocomposite -----	82

Liste des figures

Figure I. 1: Echelle de variation de la cristallinité et de la densité du PE -----	16
Figure I. 2 : Les différentes architectures des PE -----	16
Figure I. 3 : Schéma de la polymérisation de l'éthylène -----	17
Figure I. 4: Effet du système de catalyse sur le mode d'incorporation de comonomères ----	18
Figure I. 5: La distribution du comonomère -----	19
Figure I. 6: Schéma de la polymérisation du propylène-----	20
Figure I. 7: Tacticité du polypropylène-----	21
Figure I. 8: Schéma des différents types de copolymères à blocs que l'on peut rencontrer : 1) Di bloc, 2) Tri bloc, 3) Single greffé et 4) Multi greffé -----	25
Figure I. 9 : Greffage de l'anhydride maléique sur du PP via l'utilisation d'un peroxyde. ---	27
Figure I. 10: Possibilité de répartitions des nanocharges dans le polymère, de gauche à droite : distribution homogène, distribution dans la matrice, distribution dans les nodules, localisation à l'interface -----	30
Figure I.11 : schéma représente l'effet de liquide ionique sur les compatibilisants CAM ,CAM/SiO ₂ -----	31
Figure I. 12 : Plante de diss à l'état nature -----	33
Figure II.1: fibres de diss traitée et non traitée -----	40
Figure III. 1 : Analyse granulométrique laser des fibres de Diss. -----	51
Figure III. 2 : Analyse IR des fibres de diss non traitées (FDNT), traitées thermiquement (FDTT) et chimiquement (FDTC), FDTNa et FDTK -----	53
Figure III. 3: diagramme de diffraction des rayons X des fibres de diss non traitées (FDNT), traitées thermiquement (FDTT) et chimiquement (FDTC), FDTNa et FDTK -----	54
Figure III. 4: courbes ATG (a) et DTG (b) fibres de diss non traitées (FDNT), traitées thermiquement (FDTT) et chimiquement (FDTC), FDTNa et FDTK -----	56
Figure III. 5: Propriétés en traction des mélanges binaires PP/PEBDr -----	58
Figure III. 6: Courbes du premier refroidissement correspondant aux pics de cristallisation du PP, du PEBDr et des mélanges PP/PEBDr-----	
Figure III. 7: Courbes du second chauffage correspondant aux pics de fusion du PP, du PEBDr et des mélanges PP/PEBDr -----	60
Figure III. 8: courbes ATG des melanges binaires PP et PEBDr seuls-----	63
Figure III. 9: (a, b, c): Propriétés en traction des mélanges PP/PEBDr sans et avec compatibilisants -----	65
Figure III. 10: Courbes du premier refroidissement correspondant aux pics de cristallisation des mélanges PP/PEBDr compatibilisés par CAM,CAM/SiO ₂ et CAM/SiO ₂ /Li -----	67
Figure III. 11: Courbes du second chauffage correspondant aux pics de fusion des mélanges -----	67
Figure III. 12: courbes ATG des melanges PP/PEBDr comptabilisés par CAM, CAM/SiO ₂ 69	
Figure III. 13: DRX des mélanges PP/PEBDr compatibilisés par CAM, CAM/SiO ₂ et CAM/SiO ₂ /Li -----	71

Figure III. 14: Micrographies MEB des mélanges compatibilisés : a) PP/PEBDr/CAM (75/25/5)b) PP/PEBDr /CAM/SiO2 (75/25/5/3) et c) PP/PEBDr /CAM/SiO2/LI (75/25/5/3/3)	73
Figure III. 15: Propriétés de traction des mélanges PP/PEBDr et biocomposites	75
Figure III. 16: (a, b): courbes de pertes de masse et dérivées de perte de masse des différentes formulations des composites	77
Figure III. 17: (a, b): Courbes du premier refroidissement et de 2eme chauffage correspondant aux pics de cristallisation des différentes formulations de biocomposites	79
Figure III. 18: DRX des mélanges PP/PEBDr et des biocomposite	81
Figure III. 19: Micrographies MEB de mélanges compatibilisés : a) PP/PEBDr/CAM (75/25/5) b) PP/PEBDr /CAM/SiO2 (75/25/5/3) et c) PP/PEBDr /CAM/SiO2/LI(75/25/5/3/3) et les biocomposites	83

Liste des schémas

Schéma1: Traitement des fibres de Diss avec l'acide acrylique. -----	42
Schéma2: Traitement alcalin des fibres de diss-----	42
Schéma3: Traitement des fibres diss avec KMnO ₄ . -----	42
Schéma4: Description des différentes étapes pour l'élaboration des composites-----	46

Liste des abréviations

Δm	Perte de masse
ATG	Analyse thermogravimétrique
CC	Composite PP/PEBDr/CAM/SiO ₂
CFDNT	Composite fibre de diss non traitées
CFDTC	Composite fibre de diss traités par acide acrylique
CFDTK	Composite fibre de diss traités par K ₂ MnO ₄
CFDTNa	Composite fibres de diss traitées par NaOH
CFDTT	Composite fibre de diss traités thermiquement
CP1 et CP2	Formulations polyéthylène basse densité et polypropylène respectivement
CP2, CP3 et CP4	Formulations des mélanges PP/PEBDr (75/25 ,50/50 et 25/75) respectivement
DMM	Distribution des masses molaires
DTG	Dérivée thermogravimétrique
FDNT	Fibre de diss non traitées
FDTC	Fibres de diss traitées par acide acrylique
FDTK	Fibres de diss traitées par KMnO ₄
FDTNa	Fibres de diss traitées par NaOH
FDTT	Fibres de diss traitées thermiquement
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscope électronique à balayage
PBAT	Polybutylène adipate téréphtalate
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène basse densité
PEBDr	Polyéthylène basse densité régénéré
PET	Polytéréphtalate d'éthylène
PP	Polypropylène.
PP-g-AM	Polypropylène greffé anhydride maléique
PS	Polystyrène
Li	Liquide ionique

SOMMAIRE

Liste des tableaux -----	
Liste des figures -----	
Liste des schémas -----	
Introduction Générale -----	14
Chapitre I Rappels Bibliographiques -----	15
I.1. Polyéthylène :-----	16
I.1.a. Structure chimique et propriétés générales -----	16
I.1.1.a. Polyéthylène haute densité (PEHD) -----	17
I.1.1.b. Polyéthylène basse densité (PEBD) -----	17
I.1.1.c. Polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) -----	18
I.1.2. Effet de la catalyse de polymérisation sur les propriétés finales -----	18
I.2. Polypropylène : -----	20
I.2.1 Polypropylène isotactique (iPP) -----	20
I.2.2 Polypropylène atactique (aPP)-----	21
I.2.3 Polypropylène syndiotactique (sPP) -----	21
I.3 Effet de la catalyse de polymérisation sur les propriétés finales -----	21
I. 4. Différents types de déchets-----	22
I. 5. Recyclage des déchets plastiques-----	22
1.6. Ameloiration de la miscibilité de mélanges PP/PE -----	23
I.6.1.Compatibilisation avec utilisation de copolymère : -----	24
I.6.2. Compatibilisation avec utilisation de copolymère synthétisé in-situ :-----	26
I.6.3.Compatibilisation avec utilisation de charges : -----	27
I.6.4 Nanocharges comme compatibilisants-----	29
I.6.5 Compatibilisation à l'aide de liquides ioniques -----	30
I.6.6 Conclusions sur l'amélioration de la miscibilité des mélanges PP/PE :-----	31
I.7. Biocomposites à base de charges végétales -----	32
I.8. Le Diss -----	32
I.9 Notion d'adhésion -----	34
I.9.1. Paramètres liés à l'adhésion-----	34
I.9.2 Méthodes d'optimisation de l'interface poudres végétales/matrice -----	34
I.9.2.1. Méthodes physiques -----	34
I.9.2.2. Méthodes chimiques -----	35

I.9.2.3. Couplage chimique -----	35
I.9.2.3.a Les agents de couplage organiques -----	35
I.9.2.3.b Les traitements aux anhydrides -----	36
I.9.2.3.c Les agents de couplage inorganiques -----	37
Chapitre II Méthodologie Expérimentale -----	38
II.1. Introduction -----	39
II.2. Produits utilisés -----	39
I.3. Méthodes de traitement des fibres de diss -----	41
I. 3.1 .Traitements thermique des fibres de diss -----	41
I. 3.2.Traitements chimiques des fibres de diss -----	41
II.4. Caractérisation des fibres de diss -----	43
II. 4. 1. Analyse granulométrique -----	43
II. 4. 2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR -----	43
II. 4. 3. Analyse par diffraction des rayons X -----	43
II. 4. 4. Analyse thermogravimétrique -----	44
II.5. Préparation des mélanges -----	44
II.5.1. Cas des mélanges binaires -----	44
II.5.2. Cas des mélanges ternaires -----	45
II.5.3. Cas des biocomposites -----	46
II.6. Techniques de caractérisation des mélanges PP/PEBDr et des biocomposites -----	47
II. 6. 1. Test de traction -----	47
II. 6. 2. Calorimétrie différentielle à balayage -----	47
II. 6. 3. Analyse thermogravimétrique -----	48
II. 6. 4. Analyse par diffraction des rayons X -----	48
II. 6. 5. Microscope électronique à balayage -----	49
Chapitre III Résultats et Discussions -----	50
III.1. Introduction -----	51
III.2. Caractérisation des fibres de diss -----	51
III.2.1. Analyse granulométrique -----	51
III.2.2. Analyse par Spectroscopie Infrarouge -----	52
III.2.3. Analyse par diffraction des rayons X -----	53
III. 2. 4. Analyse thermogravimétrique -----	55
III.3. Caractérisation des mélanges PP/PEBDr non comptabilisés -----	57
III. 3. 1. Propriétés en traction -----	57

III. 3. 2. Caractérisation par analyse calorimétrie différentielle à balayage-----	59
III. 3. 3. Caractérisation par analyse thermogravimétrique : -----	61
III.4. Caractérisation des mélanges PP/PEBDr compatibilisés -----	64
III.4. 1. Evaluation des Propriétés en traction-----	64
III. 4. 2. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage -----	66
III.4.3. Analyse thermogravimétrique-----	68
III. 4. 4. Analyse par diffraction des rayons X -----	70
III. 5. Caractérisation des composites -----	74
III. 5. 1. Propriétés en traction -----	74
III. 5. 2. Caractérisation par analyse thermogravimétrique -----	76
III. 5. 3. Analyse calorimétrique différentielle à balayage-----	78
III.5. 4. Caractérisation par DRX-----	80
III.5. 4. Caractérisation par microscope électronique à balayage -----	82
Conclusion et Perspectives -----	85
Références bibliographiques -----	88

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

Chaque année, des millions de tonnes de déchets provenant de la fabrication des plastiques sont collectés partout dans le monde. Au fil du temps leur recyclage a augmenté progressivement. Cependant, le pourcentage de plastique trouvé dans les décharges est toujours très significatif [1]. Les polymères les plus utilisés sont le polypropylène (PP), le polyéthylène haut densité (PEHD) et le polyéthylène basse densité (PEBD) [2-5]. D'un point de vue fabrication et consommation de plastiques dans le monde, le PE occupe la première place avec 32%, le PP vient en deuxième position avec 20%, suivi du polychlorure de vinyle (PVC) avec 17% [6]. Cela génère de grandes quantités de déchets post-consommation issus de ces polymères. Le PE et le PP ont été largement utilisés en raison de leur densité relativement faible, de leur bonne résistance chimique, de leurs propriétés d'isolation électrique et de leur faible coût. Il est donc souhaitable de préparer des mélanges de ces deux polymères pour une utilisation dans des applications telles que l'emballage, les tuyaux, les fils et les câbles, ainsi que d'autres matériaux isolants [6].

Actuellement, les problèmes liés au développement durable et à la préservation de l'environnement retiennent l'attention de la communauté scientifique. Le recyclage des déchets plastiques municipaux est souvent une tâche délicate, car ces matériaux sont généralement un mélange de différents polymères, ce qui rend le traitement plus difficile et limite également le nombre d'applications [7]. Les solutions traditionnelles du traitement de ce type de déchets sont la mise en décharge, l'incinération et le recyclage [8, 9]. L'ajout de plastiques recyclés au matériau d'origine est une méthode importante pour la gestion des quantités croissantes de divers déchets de polymères. [10–12]. Récemment, une grande attention a été accordée à l'utilisation de différents matériaux à base de polymères, notamment des polymères recyclés, comme matrices de renforcement avec des nanomatériaux afin de développer des matériaux nanocomposites innovants [13–17]. Cette application a été utilisée dans la réhabilitation des anciennes habitations en raison des propriétés mécaniques et physiques de ces matériaux [18].

La nature fibreuse peut offrir des propriétés intéressantes aux matériaux composites. L'objectif de ce travail est de valoriser le polyéthylène basse densité recyclé et régénéré (PEBDr) et les fibres de diss comme ressource locale pour le développement de biocomposite

à base de mélanges polypropylène/polyéthylène /fibres de diss. Les mélanges de PP et de PEBDr peuvent contribuer à rendre le recyclage plus important sur le plan économique.

Dans le présent travail, des mélanges PP/PEBDr de compositions variables ont été préparés, compatibilisés et renforcés (caoutchouc à base de copolymère d'éthylène fonctionnalisé à l'anhydride maléique (CAM), caoutchouc copolymère d'éthylène/SiO₂ (CAM/SiO₂) et caoutchouc copolymère d'éthylène fonctionnalisé à l'anhydride maléique/SiO₂/liquide ionique (CAM/SiO₂/IL)). Leurs propriétés morphologiques, thermiques et mécaniques ont été évaluées. La qualité insuffisante de l'interface entre le diss et la matrice polymère est le premier et le plus important problème des composites renforcés de fibres naturelles. Les fibres de diss ont été traitées thermiquement et chimiquement pour être utilisées comme renforts de mélanges de PP/PEBDr compatibilisés. Les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques des composites ont été étudiées.

Ceci nous amène donc à présenter ce travail de la manière suivante :

Le premier chapitre sera consacré à la synthèse bibliographique sur les mélanges de polymères, les composites à matrices thermoplastiques, ainsi que les procédés de fabrication des matériaux composites fibres cellulosique/plastique (injection et extrusion), l'optimisation des propriétés mécaniques des composites thermoplastiques/charges végétales par la comparaison des traitements connus pour l'amélioration de l'adhésion fibre/matrice, ainsi que les différentes techniques utilisées pour caractériser les composites

Le deuxième chapitre a trait aux techniques expérimentales utilisées (les matériaux utilisés, formulations élaborées et les différentes techniques utilisées pour caractériser les composites).

Le troisième chapitre se rapportera à l'exploitation de l'ensemble des résultats obtenus qui seront discutés.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I
RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1 Polyéthylène

I.1.1 Structure chimique et propriétés générales

Le polyéthylène est l'un des polymères les plus couramment utilisés. Les propriétés du PE varient en fonction de la structure de la chaîne moléculaire, de sa densité ainsi que de son taux de cristallinité comme le montre la figure I.1. Suivant le procédé de polymérisation, les polyéthylènes peuvent être dits de basse densité (PEBD), de haute densité PEHD, basse densité linéaire PEBDL (qui sont des copolymères α -oléfines) ou à haut poids moléculaire. Le schéma de polymérisation de l'éthylène est présenté sur la figure I.3. La figure I.2 présente ainsi les différentes architectures de polyéthylène.

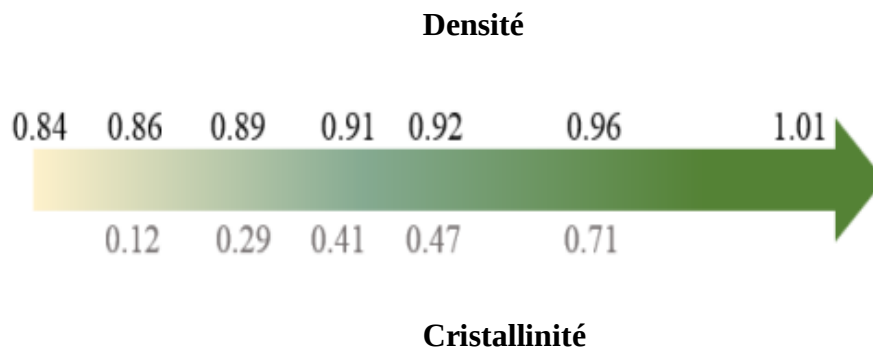


Figure I. 1 : Echelle de variation de la cristallinité et de la densité du PE.

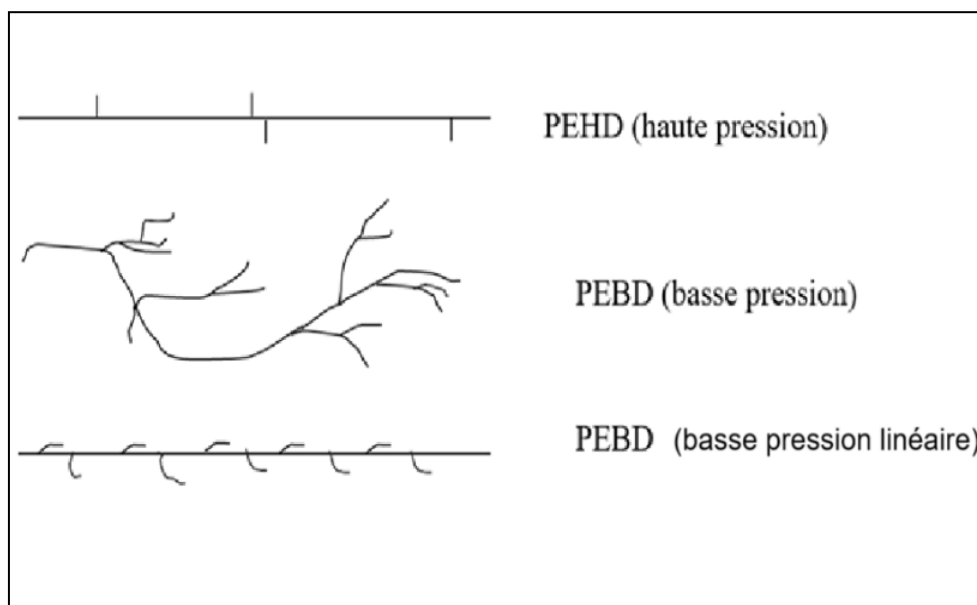


Figure I. 2: Les différentes architectures des PE.

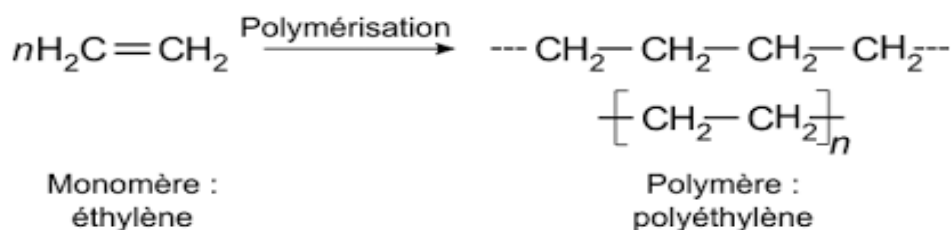


Figure I. 3: Schéma de la polymérisation de l'éthylène.

Tableau I. 1 : Les propriétés mécaniques des polyéthylènes [19].

Propriétés	Unité	PEBD	PEBDL
Indice de fluidité (190°C ; 2,16 MPa/kg)	g/10 min	0,2-6,0	2-70
Contrainte au seuil d'écoulement (traction)	MPa	8,0-15,5	7-10
Allongement à la rupture	%	150-1000	300-800
Module d'élasticité en traction	MPa	200-500	190-280
Dureté Shore (D)	-	40-47	40-47

I.1.1.a Polyéthylène haute densité (PEHD)

Le polyéthylène haute densité est un matériau thermoplastique semi-cristallin obtenu par polymérisation de monomère d'éthylène en utilisant un système catalytique (chrome, Ziegler, métallocène ...) à haute pression. Comme son nom indique il possède une cristallinité élevée due à sa structure linéaire et régulière et donc une densité élevée (Figure I.1).

I.1.1.b Polyéthylène basse densité (PEBD)

Il est obtenu par polymérisation radicalaire sous haute température et basse pression (Figure I.1). Il possède une structure ramifiée qui dépend des conditions de polymérisation dans le réacteur. Ces ramifications donnent une certaine flexibilité au PEBD du fait d'une cristallinité plus faible que pour le PEHD. Par conséquent, sa rigidité est plus faible.

I.1.1.c Polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL)

Il est issu de la copolymérisation de l'éthylène avec un alcène (butène, hexène, octène...). Il est obtenu par polymérisation à l'aide de catalyseurs de type Ziegler ou Phillips... Le PEBDL possède des ramifications plus courtes que le PEBD (en C2, C4 ou C6 selon le comonomère). Sa densité et son taux de cristallinité varient en fonction de la distribution et de la teneur de comonomère.

I.1.2 Effet de la catalyse de polymérisation sur les propriétés finales

La densité de ramification qu'on peut ajouter est conditionnée par le choix de catalyseur : par exemple la densité de ramification pour un PEBDL obtenue par catalyse Ziegler est faible comparée à celle obtenue en utilisant un système catalytique à site unique. En effet, avec un catalyseur à site unique, métallocène on peut obtenir des branchements courts et plus structurés par rapport à un catalyseur à plusieurs sites actifs (Figure I.4-b) où l'incorporation du monomère est plus irrégulière dans les chaînes de polyéthylène (Figure I. 4-a).

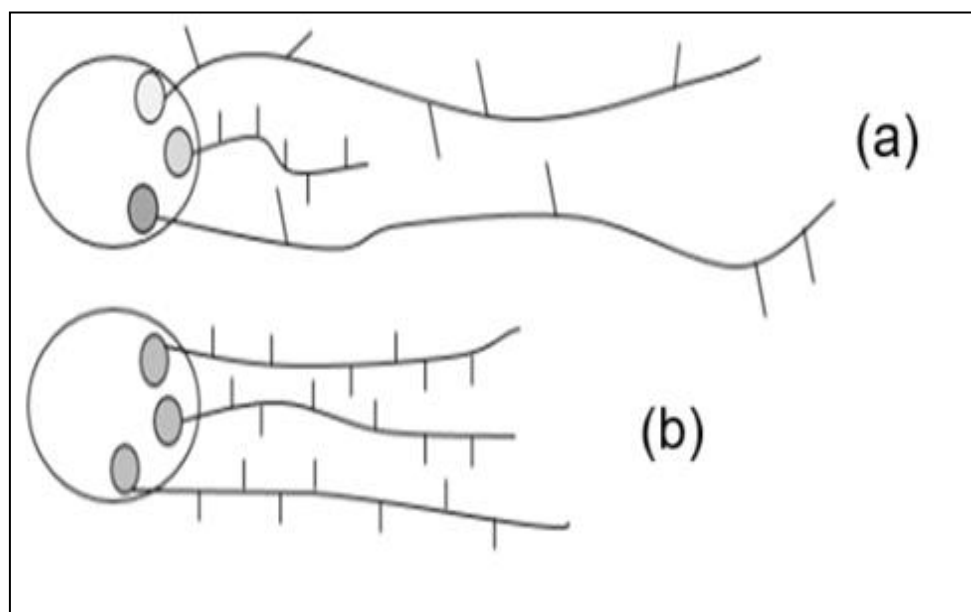
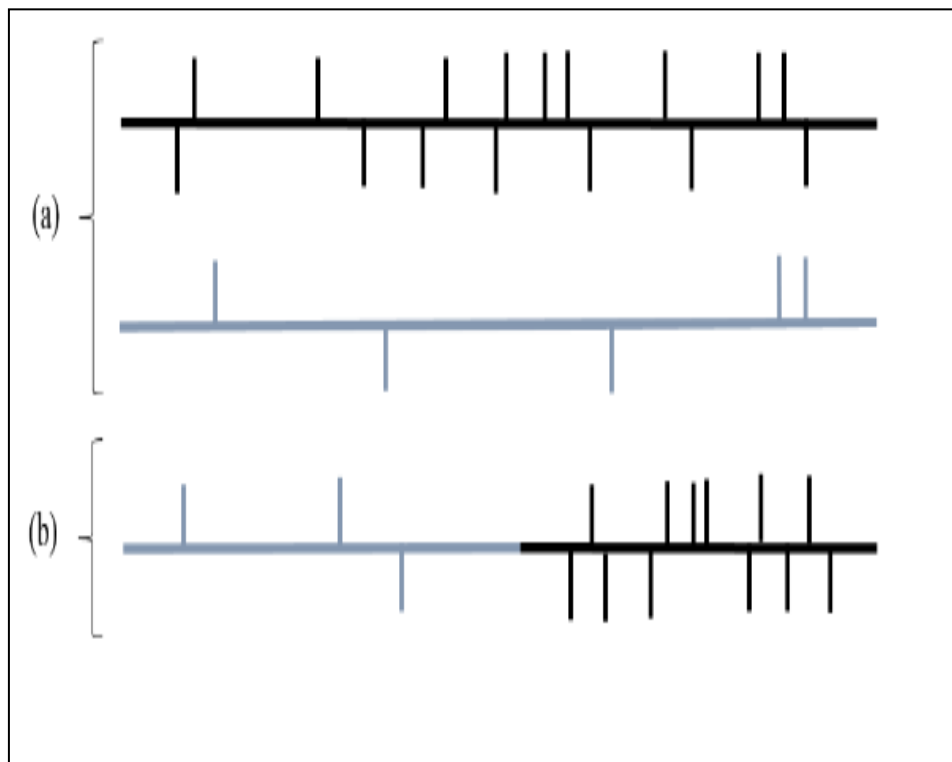


Figure I. 4: Effet du système de catalyse sur le mode d'incorporation de comonomères.

Grâce au catalyseur métallocène, on obtient un copolymère plus régulier en composition et on arrive à contrôler la distribution intramoléculaire du comonomère. En effet, pour une

distribution intermoléculaire on a un mélange des chaînes de structures différentes : des chaînes linéaires et des chaînes ramifiées (figure I.5-a). Pour une distribution intramoléculaire, sur la même chaîne la densité de ramification change en fonction de la position sur la chaîne (figure I.5-b).

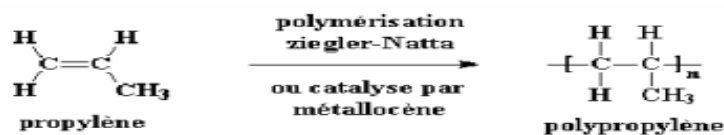


FigureI. 5: La distribution du comonomère[21].

Les catalyseurs Phillips et Ziegler-Natta (Zn) sont des catalyseurs à plusieurs sites actifs. Ils conduisent à la formation d'homo- ou de copolymères d'éthylène qui possèdent une structure hétérogène avec une large distribution des masses molaires (DMM). Le catalyseur d'oxyde de chrome est un catalyseur classique qui contient plusieurs sites actifs qui ne possèdent pas les mêmes environnements stériques, ce qui donne une réactivité différente des sites vis-à-vis du monomère et on obtient une distribution large des masses molaires. L'utilisation du catalyseur Phillips est limitée uniquement à la polymérisation du monomère d'éthylène. Pour les catalyseurs Zn, l'insertion du comonomère est un peu plus homogène. Enfin, les catalyseurs métallocènes, qui sont des catalyseurs à site unique, sont capables de dicter la microstructure du polymère en forçant l'insertion du monomère selon la configuration choisie. Il en résulte un polymère beaucoup plus homogène avec une incorporation uniforme de comonomères. Les propriétés finales des PE dépendent de leur masse molaire et de leur distribution ainsi que de la densité des ramifications et de la nature du comonomère.

I.2 Polypropylène

Le polypropylène est un polymère semi-cristallin. Le secteur d'utilisation du PP est large : on le trouve dans des articles sanitaires, dans des appareils électroménagers, dans les jouets, dans l'industrie automobile et les emballages alimentaires. Le PP possède une très bonne dureté et une bonne résistance à hautes températures. Il a aussi une bonne imperméabilité à l'eau ainsi qu'une bonne résistance chimique. Dans le commerce, il existe de nombreux types de polypropylène le choix du système de catalyse permet de changer la configuration des chaînes de polymère. La figure I.6 illustre la polymérisation du polypropylène et le tableau I.2 regroupe les propriétés mécaniques du polypropylène



FigureI. 6: Schéma de la polymérisation du propylène.

Tableau I. 2: Les propriétés mécaniques du polypropylène [21,22].

Propriétés	Unité	PP
Indice de fluidité (23°C; 2,16 MPa/kg)	g/10 min	0,2-2,5
Contrainte au seuil d'écoulement (traction)	MPa	32-38
Résistance à la rupture	%	31-42
Module d'élasticité en traction	(kgf/m m ²)	110-130
Dureté Shore (D)	-	80

I.2.1 Polypropylène isotactique (iPP)

C'est le polypropylène le plus souvent utilisé. Le mot isotactique signifie que les groupes méthyles sont tous du même côté de la chaîne comme indiqué sur la (figure I.7). Il est obtenu par polymérisation catalytique (coordination/insertion).

I.2.2 Polypropylène atactique (aPP)

Un polypropylène est dit atactique si ses groupes méthyles sont placés aléatoirement de part et d'autre de la chaîne principale (figure I.7). Il est obtenu par polymérisation radicalaire ou anionique. On l'obtient également comme sous-produit lors de la production de iPP dans des procédés à base de solvant tel que l'hexane.

I.2.3 Polypropylène syndiotactique (sPP)

Les substituants d'un polypropylène syndiotactique sont répartis alternativement de part et d'autre du plan du squelette carboné (figure I.7). Ce type d'enchaînement présente une symétrie importante. Il est obtenu par polymérisation catalytique (coordination/insertion).

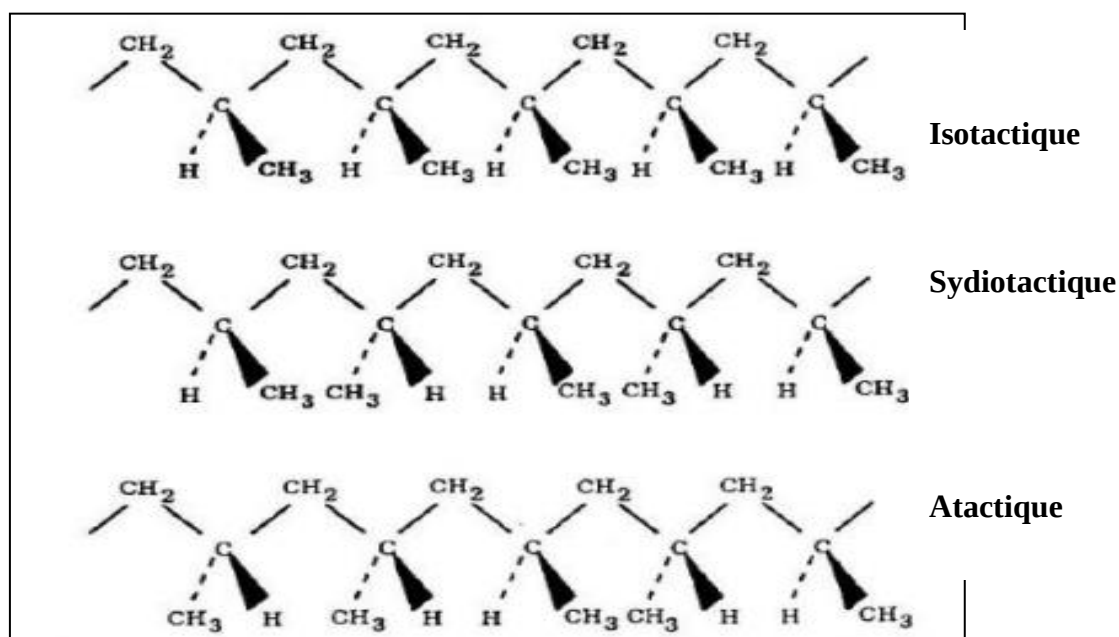


Figure I. 7: Tacticité du polypropylène.

I.3 Effet de la catalyse de polymérisation sur les propriétés finales

Les propriétés du PP, comme sa masse volumique ou son taux de cristallinité, varient en fonction de sa tacticité ainsi que des conditions de mise en œuvre. Par exemple, avec des catalyseurs Ziegler-Natta on obtient des PP avec une distribution de masse molaire plus large

et un indice de polymolécularité I_p qui varie de 6 à 8 [23]. Avec un catalyseur métallocène, on obtient un PP avec un indice de polydispersité I_p plus faible (proche de 2) et donc une distribution de masse molaire plus étroite [23]. Le PP est un polymère semi-cristallin il est donc constitué d'une phase amorphe et d'une phase cristalline. La phase cristalline est composée de chaînes structurellement organisées appelées lamelles. Les lamelles présentent des blocs de construction qui se répètent périodiquement dans l'espace pour constituer les sphérolites. Mais au moment de la synthèse, on ne peut pas éviter les irrégularités et les défauts au niveau des structures moléculaires. Ces irrégularités forment la phase amorphe qui est caractérisée par une configuration enchevêtrée des pelotes statistiques et structurellement non organisées. La capacité du PP à cristalliser dépend de sa tacticité.

I. 4 Les différents types de déchets

Les déchets plastiques sont différenciés en fonction de la source : déchets ménagers et déchets industriels.

Les déchets industriels sont souvent des résidus du procédé de fabrication. Leur composition est connue du fabriquant et leur récupération est aisée. Ces déchets sont généralement directement recyclés par leur producteur, pour des raisons économiques. Ils peuvent être :

- broyés, mélangés au polymère vierge et mis en œuvre à nouveau;
- revendus à un sous-traitant pour être réutilisés sous une autre forme;

dans les objets multicouches, une couche de produits recyclés peut être incorporée au sein du matériau sandwich.

I. 5 Le recyclage des déchets plastiques

De nos jours, la production mondiale de polymères est de l'ordre de 100 millions de tonnes par an [24].

La majorité des plastiques produits sont des thermoplastiques. Les parts de marché des différents polymères sont détaillées dans le tableau I.3. Le PE et le PP représentent plus de 50% de la consommation mondiale de plastiques [25]. L'une des difficultés principales avec les plastiques est qu'ils représentent un gros volume pour un faible poids, d'où des inconvénients de récupération et de stockage.

Il existe quatre méthodes principales de recyclage des déchets plastiques [26] : la récupération d'énergie, le recyclage des matières premières, le recyclage des produits chimiques et le

recyclage des matériaux représentent, à eux deux, plus de 40% de la consommation mondiale de plastiques.

Tableau I. 3: Densité et domaine d'application de différents polymères [27, 28].

Polymère	% production mondiale	Densité	Applications
PEhd	12,2	0,94	Emballage, construction
PEbd	17,5	0,91-0,93	Emballage
PP	19,3	0,83-0,85	Construction, automobile, loisirs
PVC	10,0	1,38	Construction, automobile
PUR	7,9	1,22-1,27	Construction, automobile, loisirs
PET	7,7	1,37	Emballage
PS	6,4	1,05	Emballage, construction
PA	2,0	1,12	Automobile, construction, textile

I.6 Amélioration de la miscibilité de mélanges PP/PE

Il existe trois principales stratégies pour augmenter la miscibilité d'un mélange de phases immiscibles tout en améliorant certaines propriétés.

Dans un premier temps, on peut ajouter dans la formulation un composé appelé copolymère, qui vient migrer sélectivement à l'interface des phases et permet d'améliorer l'adhésion entre elles, d'abaisser la tension de surface et donc d'augmenter leur miscibilité [34-37]. On parle de compatibilisant préformé. Cette stratégie est souvent mise en compétition avec une autre stratégie qui est la formation in-situ d'un copolymère. Dans un second temps, il est possible de réaliser le copolymère pendant la préparation du mélange. On crée des liaisons chimiques entre différentes phases par greffage ou introduction de groupements chimiques spécifiques. Ainsi, suivant l'agent de couplage choisi, des réactions entre les différentes phases pourront avoir lieu, donnant lieu soit à des interactions dites fortes comme des liaisons covalentes soit à des interactions qualifiées de plus faibles comme des liaisons hydrogène ou de Van der Waals [38- 42]. Cette stratégie peut rencontrer des difficultés de mise en œuvre. En effet, la formation in-situ du copolymère doit pouvoir se réaliser dans des milieux réactionnels très visqueux (aux alentours de 103 Pa.S), à des températures assez élevées (supérieures à 200°C) et pour des temps de séjour de l'ordre de la minute de mélange dans le procédé. Pour

terminer, il est possible d'utiliser des charges, et notamment des nanocharges, permettant soit d'écranter les interactions répulsives entre composants, soit de créer des interactions spécifiques entre les différentes phases [43]

I.6. 1 Compatibilisation avec utilisation de copolymère

De nombreuses études traitent de la compatibilisation des mélanges PP/PE via l'utilisation de copolymères préformés. Parmi les copolymères très utilisés, on trouve ceux à base d'éthylène (copolymères éthylène-octène, appelés EO, et copolymères éthylène propylène, appelés EP). Il est difficile de choisir un copolymère a priori puisqu'il faut considérer la nature et la viscosité de la matrice et de la phase dispersée. On peut ainsi trouver le PP sous forme d'homopolymère [44] ou de mélange de PP et de copolymère, [45], appelé polypropylène choc (principalement utilisé pour la fabrication de pare-chocs de voitures). En ce qui concerne le PE, ce dernier peut être polymérisé de différentes façons. On obtient des PE avec des structures différentes, à savoir soit du polyéthylène basse densité, PEBD, avec un fort taux de ramifications le long de la chaîne carbonée de PE [46], ou du polyéthylène haute densité, avec un taux de ramifications beaucoup plus faible [47]. De plus, il existe d'autres grades de PE qui correspondent à des taux de ramification plus ou moins importants par rapport aux deux PE précédemment cités. [48] ont donné une liste non exhaustive des différents types de mélanges de polyoléfines ainsi que des copolymères utilisés [49] ont étudié l'impact de la structure de copolymères de type EO dans un mélange PP/PEHD. Ils ont pu mettre en avant qu'un copolymère multi bloc donnait de meilleures propriétés mécaniques, notamment au niveau de la résilience au choc Charpy sur une large gamme de températures (de -40°C à 40°C) par rapport à un copolymère linéaire. Toutes les études se recoupent en disant que l'ajout de copolymère bien choisi permet de créer une interphase entre les phases immiscibles par la migration sélective du copolymère aux interfaces des phases en mélange, comme le montre la figure I. 8. On parle d'une morphologie "cœur-couronne" entre le compatibilisant et la phase dispersée. Le poids moléculaire et la structure du copolymère peuvent être un frein quant à l'efficacité de ce dernier, du fait de problèmes potentiels de cinétique de migration du copolymère. Il n'existe pas de loi empirique pour orienter le choix d'un copolymère par rapport à un autre. En effet, le changement de matrice ou le choix du procédé de mise en forme peuvent avoir des impacts sur les propriétés mécaniques d'un mélange. Pour un mélange PP/PEHD (75/25) compatibilisé avec un mélange de copolymères de type EP et EO, la substitution de la matrice PP par une matrice de PP choc avec le même taux de EO ne donne pas les mêmes améliorations au niveau de l'allongement à la rupture, passant de près

de 700 % à 150 % [50]. Donc pour valider le choix d'un type de copolymère, une étude préliminaire des propriétés mécaniques est primordiale, afin de cibler au mieux les exigences d'un cahier des charges. L'ajout de copolymère reste néanmoins une voie efficace pour compatibiliser les mélanges de polyoléfinés. Le choix le plus judicieux serait d'opter pour un copolymère à blocs qui présente une bonne miscibilité avec les différentes phases et avec une masse molaire « optimisée » afin d'avoir une bonne migration à l'interface. Cette technique demande donc de pouvoir synthétiser des copolymères avec des structures assez spécifiques et peut impliquer des coûts assez élevés. C'est pourquoi une autre stratégie alternative consiste en la réalisation de ces copolymères in-situ, c'est-à-dire pendant l'élaboration du mélange.

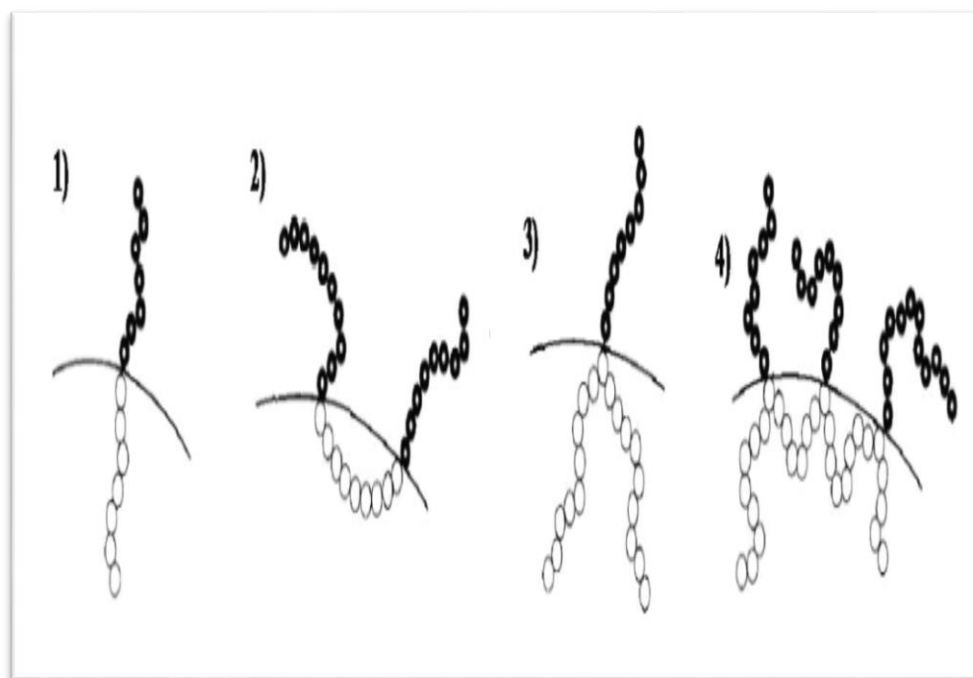


Figure I. 8: Schéma des différents types de copolymères à blocs que l'on peut rencontrer : 1) Di bloc, 2) Tri bloc, 3) Single greffé et 4) Multi greffé.

I.6.2 Compatibilisation avec utilisation de copolymère synthétisé in-situ

La compatibilisation in-situ présente l'avantage de pouvoir synthétiser des copolymères avec des structures originales. Les réactions mises en œuvre sont principalement des réactions de greffage, ces dernières sont considérées comme rapides. Il existe trois principales voies de synthèse de ces copolymères : copolymérisation dite vivante, substitution chimique après

polymérisation ou bien, couplage chimique entre fonctions chimiques spécifiques des polymères d'étude. Les deux premières voies sont qualifiées de "grafting from" et la dernière de "grafting onto". La structure des polymères d'étude, PP et PE; ne permet pas de réaliser des couplages chimiques facilement. Une étape de greffage doit d'abord être réalisée. Cette dernière consiste à introduire une espèce réactive sur le PP ou le PE, afin de pouvoir générer des radicaux permettant le greffage. La Figure I.9, donne l'exemple du greffage de l'anhydride maléique sur du PP via l'utilisation d'un peroxyde [51]. En revanche, cette étape de greffage doit être bien maîtrisée car des réactions secondaires peuvent avoir lieu. Comme on peut le voir, le peroxyde a tendance à couper les chaînes de PP entraînant la dégradation du polymère [52-54]. Sur le PE, des réactions de réticulation peuvent avoir lieu, le rendant plus visqueux, et donc moins bien manipulable [55]. Une fois le greffage réalisé sur les chaînes de PP et PE, des réactions de couplage chimique peuvent avoir lieu. [56] ont étudié l'impact du choix d'agents de couplage entre polyoléfines greffées dans un mélange PP/PE. Dans leurs études ils ont utilisé des PP et PE greffés avec de l'anhydride maléique, PP-g-MA et PE-g-MA, et deux types d'agents de couplage : un composé organique, le (1,2 diaminododécane) et deux sels organiques, (l'acétate de zinc et le bicarbonate de sodium). La particularité de ces agents de couplage, est d'être bifonctionnelle. De cette étude, il ressort que, pour avoir de bonnes propriétés mécaniques et un bon affinement de la morphologie, un minimum de 30 % en masse de polyoléfines greffées doit être introduit. En ce qui concerne le choix de l'agent de couplage, ce dernier va dépendre du choix de la propriété mécanique que l'on souhaite améliorer : le composé organique a tendance à améliorer l'allongement à la rupture et les sels à augmenter la résilience au choc Charpy. Par contre, ces auteurs n'ont pas pu statuer sur les réactions chimiques mises en jeu entre les différentes polyoléfines greffées, c'est-à-dire inter ou intra couplage chimique entre les greffons introduits sur les chaînes de PP et PE et les agents de couplage. Néanmoins, la formation de copolymères, entre PP-g-MA et PE-g-MA à l'aide d'agents de couplage de type diamine est envisageable. Il est alors possible via différentes techniques, réactions radicalaires ou irradiations, de venir greffer des fonctions réactives sur les macromolécules de PP et PE, généralement des anhydrides, des alcools ou des amines. Ces dernières vont permettre de réaliser des interactions de différentes natures (liaisons hydrogène ou interactions de Van der Waals), des liaisons covalentes, entre les greffons introduits et des agents de couplages de type amine, anhydride, époxy... Une des réactions de couplage les plus utilisées est celle entre un anhydride et une amine, car elle est très rapide [57]. Une voie récente de compatibilisation des mélanges PP/PE consiste à venir introduire des charges réactives. C'est une stratégie analogue à la compatibilisation in-situ,

dans le sens où des polyoléfines ayant aussi subi des réactions de greffage sont utilisées et vont venir réagir sur des charges ayant subi des traitements chimiques spécifiques. Cette stratégie consiste simplement à tenter de remplacer les agents de couplage par des charges, et de renforcer mécaniquement le mélange.

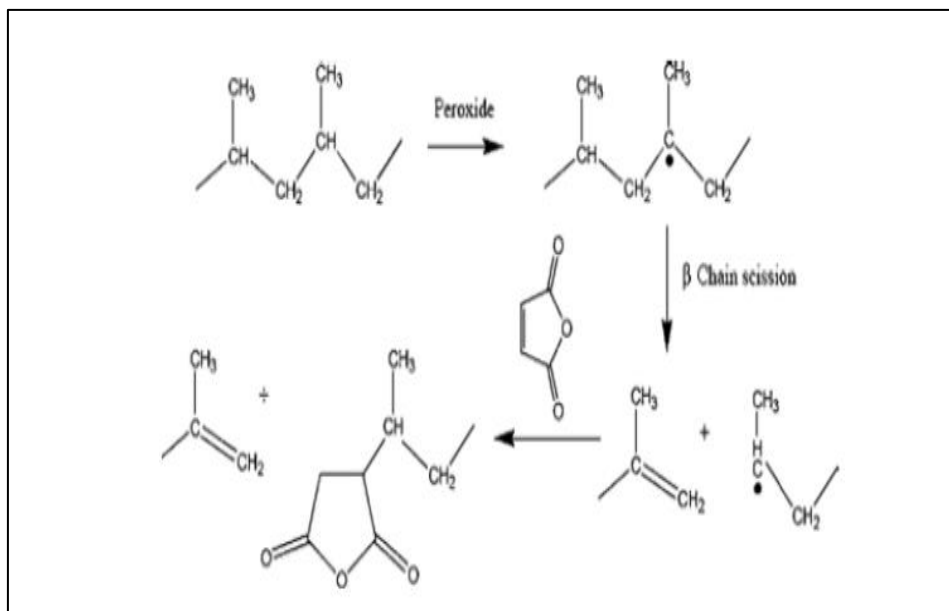


Figure I. 9: Greffage de l'anhydride maléique sur du PP via l'utilisation d'un peroxyde [51].

I.6. 3 Compatibilisation avec utilisation de charges

La compatibilisation de mélanges PP/PE est fortement motivée par l'augmentation des propriétés mécaniques comme l'allongement à la rupture ou la résilience au choc Charpy, mais cette augmentation s'accompagne généralement d'une diminution de la rigidité du mélange. L'addition de charges permet, dans certains cas, de renforcer mécaniquement le mélange. Il existe plusieurs types de charges, celles les plus couramment utilisées dans les mélanges de polyoléfines sont le talc [58-60] et la montmorillonite [61]. De par leurs structures chimiques, présence de fonctions silanols (Si-OH) pour le talc ou bien présence de fonctions siloxane (Si-O-Si) en surface des montmorillonites, ces dernières sont largement utilisées telles quelles ou greffées, en mélanges avec des polyoléfines polaires; comme les polyamides. On peut noter que, d'après la littérature, d'autres charges peuvent être utilisées comme du carbonate de sodium [62-64], des silices) [65], du noir de carbone [66], ou bien des nanoparticules d'alumine, ou de titane [67]. De plus, l'utilisation de ces charges sous forme de nanoparticules est de plus en plus répandue. On peut citer, à titre d'exemple, l'utilisation du carbonate de calcium CaCO_3 , comme charge renforçante dans un mélange de

PP/PEHD [68]. Ces auteurs ont utilisé deux granulométries différentes de CaCO_3 , 3 et 1,8 μm de diamètre moyen, et quatre types d'agents de couplage dont trois étaient des oxydes de titane et un oxyde de zirconium. Quelle que soit la granulométrie utilisée, ils ont pu montrer que, sans ajout d'agent de couplage, une augmentation de la cristallinité et des pertes de propriétés mécaniques étaient obtenues, alors que, lorsque ce dernier était ajouté à la formulation, une diminution de la cristallinité, combinée à une augmentation de certaines propriétés mécaniques, était observée. En fonction de l'agent de couplage utilisé, il est possible de moduler les propriétés mécaniques désirées [69]. En effet, une augmentation du module d'Young et de l'allongement à la rupture est observée lors de l'utilisation d'agents de couplages à base de titane, alors que l'oxyde de zirconium n'impacte que le module d'Young. De plus, des effets de synergie ont été constatés lors de l'utilisation de mélanges d'agents de couplage. En effet, lors de l'ajout d'un mélange de deux oxydes de titane, la résilience au choc Charpy a augmenté de manière significative, passant de 12 pour le mélange PP/PEHD/ CaCO_3 sans agent, à près de 16 J.m^{-1} ; alors qu'avec un seul agent de couplage, l'augmentation de la résilience était aux alentours de 13 J.m^{-1} . Pour conclure, l'utilisation de charges, dans le but de renforcer les propriétés mécaniques finales du mélange, connaît un fort développement. Néanmoins, suivant les conditions de mise en œuvre, des évolutions non attendues des propriétés des mélanges utilisant des charges peuvent être observées, contrairement aux mélanges utilisant des copolymères. En effet, ces derniers forment un système enchevêtré assez facilement et ce, quelle que soit l'orientation du copolymère. En fonction de la forme de la charge considérée, l'orientation de cette dernière dans le mélange se fait préférentiellement selon l'écoulement du mélange durant la mise en œuvre et va avoir une importance cruciale en fonction de la direction de la contrainte (σ) appliquée [70]. Le contrôle de l'orientation des charges durant la mise en œuvre du mélange est un paramètre important pour la compatibilisation par ajout de charges. Nous allons maintenant voir comment on caractérise une compatibilisation dans le cas d'un copolymère préformé. En effet, nous devons nous confronter à la modulation des propriétés des mélanges PP/PE via l'utilisation d'un procédé d'extrusion bi-vis en continu. Ce dernier, est un procédé dont le temps moyen de séjour est de l'ordre de la minute, et dont la distribution des temps de séjour est asymétrique lorsque l'on utilise d'importantes vitesses de rotation des vis. Donc, le développement de compatibilisations in-situ, et l'utilisation de charges peuvent souffrir de problèmes d'efficacité et de reproductibilité.

I.6. 4 Nanocharges comme compatibilisants

Il est possible d'utiliser des nanocharges comme compatibilisants. Si ces charges ont des affinités avec la matrice et la phase nodulaire, elles peuvent créer une interface stable. L'état de dispersion et la localisation des nanocharges (figure I.10) dépendent de la thermodynamique et de la cinétique du mélange. Suivant le paramètre de mouillage, les particules se placeront à l'interface ou dans l'une des deux phases. Rappelons que le paramètre de mouillage dépend des tensions interfaciales entre les phases. La distribution des phases est également contrôlée par la thermodynamique à l'équilibre. Suivant la cinétique du mélange, les particules migreront ou non vers l'une des phases. L'introduction des nanocharges avec un des polymères, et l'ordre d'introduction des matières jouent également un rôle important dans la morphologie obtenue. Toutefois, la différence de nature chimique entre les nanocharges et la matrice, la haute énergie de surface des nanoparticules hydrophiles rendent difficile une répartition homogène et les particules ont tendance à s'agréger [71]. Il est donc généralement nécessaire de modifier la surface des nanocharges en greffant par exemple des copolymères à ces dernières [72]. En plus de compatibiliser, les nanocharges peuvent affiner la phase dispersée et par cela éviter la coalescence des particules. Elles améliorent également les propriétés électriques, réduisent la perméabilité et augmentent la rigidité. Cependant, la résistance au choc et les propriétés mécaniques aux grandes déformations sont en général altérées [74].

Des nanocharges de type nano-argiles ou nano-silices ont été utilisées dans différentes études comme compatibilisants. Une étude sur la compatibilisation entre du PLA et du LLDPE (mélange : 75% PLA/ 25% LLDPE) à l'aide de nanoargile Cloisite, avec un taux de 4.5% a montré que la taille des nodules diminue drastiquement tandis que les propriétés rhéologiques sont améliorées ainsi que la biodégradabilité [75]. De bons résultats ont été obtenus avec du PP/EPR mélangé à de la nanosilice, cette dernière opère comme agent d'interface et limite l'agglomération des nodules d'EPR et ainsi améliore les propriétés du mélange.

L'étude menée par [77] montre que l'utilisation d'anhydride maléique sur un mélange de PP et de silice permet d'éviter la coalescence de la phase nodulaire (silice) et améliore les propriétés mécaniques ainsi que le taux de recristallisation.

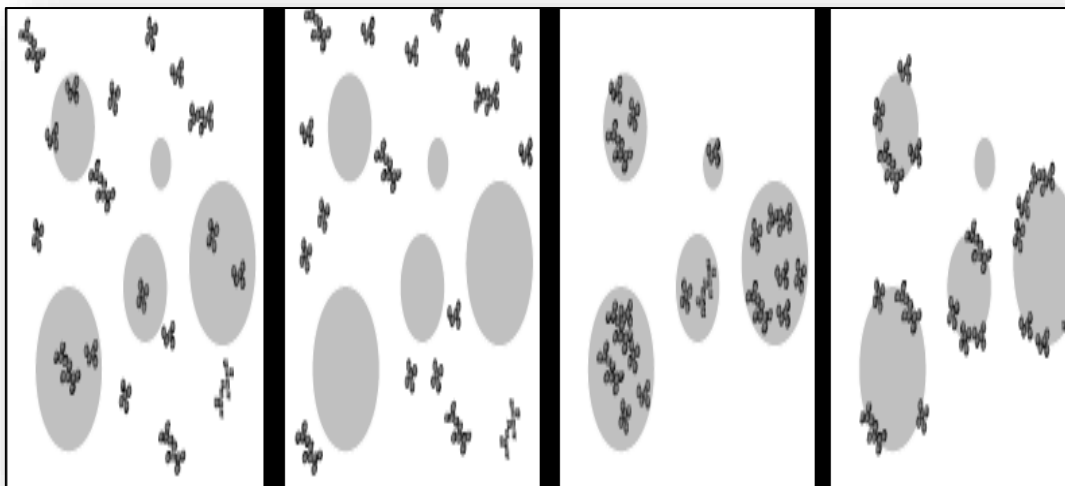


Figure I. 10 : Possibilité de répartitions des nanocharges dans le polymère, de gauche à droite : distribution homogène, distribution dans la matrice, distribution dans les nodules, localisation à l'interface [73].

I.6. 5 Compatibilisation à l'aide de liquides ioniques

Une nouvelle méthode de compatibilisation est l'utilisation de liquides ioniques [78]. Ces derniers sont des sels dont la température de fusion ne dépasse pas 100°C. Ils sont composés uniquement d'anions et de cations et possèdent parfois des groupements alkyles ou chargés. Ils peuvent alors se comporter comme des agents aux affinités multiples et de la sorte créer de bonnes interfaces. Les liquides ioniques sont peu volatiles et leur stabilité thermique fait d'eux de bons composants pour augmenter la durée de vie du matériau. En plus de jouer le rôle de compatibilisant, ils sont aussi utilisés comme plastifiants : en jouant sur la viscosité, il est ainsi possible de jouer sur la taille des nodules de la phase dispersée. Grâce à leurs propriétés, ils limitent également le relargage et diminuent la toxicité. Peu d'études ont été conduites et il est difficile de prévoir le comportement d'un mélange à l'avance. Cependant, de très bons résultats ont été obtenus à l'aide de l'IL102 (trihexyl (tetradecyl) phosphonium bromide) sur un mélange à base de PLA. L'IL102, joue en effet, le rôle de compatibilisant sur ce mélange, rendant la microstructure homogène, fine et dispersée comparé au mélange sans liquide ionique où il est possible d'observer de nombreux nodules figure I.11

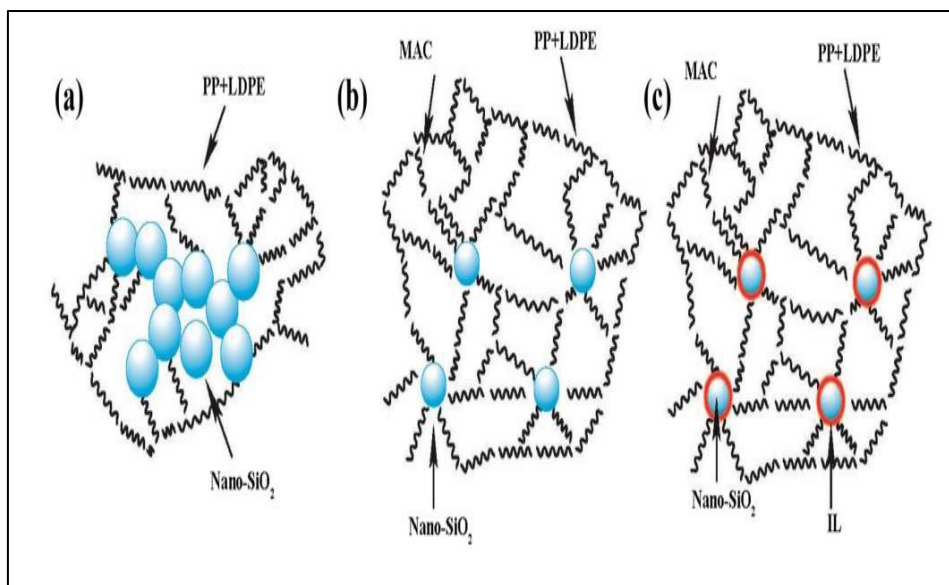


Figure I. 11: Effet de liquide ionique sur les compatibilisants CAM, CAM/SiO₂ [79]

I.6. 6 Conclusions sur l'amélioration de la miscibilité des mélanges PP/PE

Pour améliorer la miscibilité du PP et du PE il existe trois stratégies principales, l'ajout de copolymère préformé, la réalisation de copolymère in-situ, ou l'utilisation de charges. Toutes ces stratégies ont leurs avantages et inconvénients. L'utilisation de copolymère préformé peut souffrir d'un coût élevé de ce dernier, la réalisation de copolymère in-situ doit être maîtrisée et contrôlée tout le long de la fabrication ; l'orientation des charges durant la mise en œuvre peut provoquer des évolutions non désirées. Néanmoins, quelle que soit la stratégie envisagée, l'amélioration de certaines propriétés peut être spectaculaire, notamment au niveau des propriétés mécaniques comme l'allongement à la rupture. C'est pourquoi l'utilisation de copolymère ou de charges reste une très bonne alternative quant à l'amélioration de la miscibilité de certaines polyoléfines entre elles. Il n'est pas rare de voir des études utiliser plusieurs stratégies en même temps, afin de tirer avantage de ces dernières [79]. Ces auteurs ont utilisé un copolymère préformé de type EO afin d'améliorer la miscibilité entre la matrice PP choc et des nodules de PEHD, extrudés à haute vitesse, ce qui conduit à une amélioration de l'allongement à la rupture. Toujours avec de l'extrusion à haute vitesse, ils ont utilisé des nano charges de silice afin d'améliorer le renfort mécanique du mélange, mis en évidence par une augmentation du module d'Young. Pour terminer, on peut aussi s'inspirer de ces stratégies de compatibilisation pour des matériaux en fin de vie. Il est intéressant de noter qu'une réaction de photo-oxydation sur un PE durant sa première vie d'utilisation est

susceptible de former des fonctions réactives de type hydroperoxyde, carbonyle ou vinyle le long de la chaîne carbonée [80]. Ces groupements peuvent, par la suite, être utilisés pour créer des interactions soit par couplage chimique soit par interactions électrostatiques avec un polymère polaire. Ainsi, l'utilisation de matière recyclée et oxydée pour améliorer la compatibilisation de mélange de polyoléfines peut être favorable à une compatibilisation in-situ.

I.7 Biocomposites à base de charges végétales

La préservation des ressources naturelles ainsi que la rigueur des lois adoptées par les pays développés ont conduit au développement de matériaux à base de matières premières renouvelables [81]. Dans ce contexte, les composites doivent utiliser des fibres naturelles à base de plantes telles que le lin, le diss, le jute, le sisal, le kénaf et la banane, en tant que matériaux alternatifs pour remplacer le bois massif. Les composites polymères renforcés à base de fibres cellulosiques ont été utilisés dans de nombreuses applications telles que l'industrie automobile, les pièces pour l'aérospatial, les articles de sport ainsi que les matériaux de construction. Les composites polymères renforcés à base de fibres cellulosiques ont aussi trouvé des applications majeures dans la construction des ponts et des bâtiments au cours des dernières années. Cela est dû aux propriétés avantageuses de ces matériaux, telles que leur faible poids, leur résistance élevée, leur aptitude à la mise en forme et leur grande résistance à la corrosion et à la fatigue. L'inconvénient est le manque de compatibilité entre la matrice polymère et les fibres naturelles, ce qui réduit les performances finales du matériau, limitant ainsi les applications possibles [82, 83]. Ceci est dû au caractère hydrophile des fibres naturelles par rapport à la matrice polymère qui présente un caractère hydrophobe. Afin d'améliorer l'adhésion entre les fibres et la matrice polymère, différentes méthodes physiques et chimiques ont été utilisées [84, 85].

I. 8 Le Diss

Le Diss (*Ampelodesmos mauritanicus*, famille des Poacées) est une grande graminée répandue dans l'Afrique-du-Nord méditerranéenne et les régions sèches de la Grèce à l'Espagne [86]. Cette plante vivace herbacée peut atteindre 2 à 3 m de haut, densément fibreuse, très robuste, elle pousse sous forme de touffe dans les sols plus ou moins secs [87, 88] (figure.12). Cette plante représente l'une des ressources végétales les plus abondantes sur le contour méditerranéen [8]. En France, on la trouve dans les départements des Alpes Maritimes, du Var, de la Corse-du-Sud et de l'Hérault [89]. Elle était autrefois utilisée dans la réalisation des

toits des maisons les plus anciennes (gourbis) en raison de ses qualités mécaniques et hydriques [90]. Actuellement, l'utilisation de cette plante se limite aux applications artisanales, notamment dans la fabrication des parapluies exotiques. Cette plante a commencé récemment à attirer l'attention des chercheurs, notamment pour son exploitation comme un renfort aux composites cimentaires et polymères [92-94] ainsi que pour le traitement des sols expansifs [95]. Cependant, comparativement aux autres fibres naturelles, ces fibres ne sont pas suffisamment étudiées, d'où leur absence dans le secteur industriel. Etant donné le peu d'information sur ses propriétés, les chapitres suivants proposent une méthode d'extraction dédiée à ce type de plantes ainsi que des protocoles de caractérisations chimiques, hydriques, thermiques et mécanique.



Figure I. 12: Plante de diss à l'état nature

I. 9 Notion d'adhésion

La notion d'adhésion ne peut être dissociée de la nature des surfaces impliquées. D'une manière générale, une mauvaise adhésion provient des propriétés antagonistes de la surface des composés associés. L'adhésion est un phénomène complexe qui consiste en la formation d'un contact interfacial au niveau moléculaire entre les différents composés. Les molécules se déplacent ensuite pour atteindre l'équilibre d'adsorption en formant des liaisons physiques, plus ou moins fortes selon leur nature et/ou réagissent chimiquement pour former des liaisons covalentes. L'adhésion est donc affectée par des phénomènes de mouillabilité, de diffusion, d'adsorption, de réactivité chimique et elle peut même être d'origine mécanique. En effet, la surface conditionne fortement les possibilités de liens chimiques ou mécaniques à l'interface entre les matériaux. L'interface peut prendre différentes formes et conduire au concept d'interphase ; l'interphase étant une zone plus ou moins large entre les deux adhérents dans laquelle il existe un gradient de concentration de propriétés des deux composants [29].

I.9.1 Paramètres liés à l'adhésion

Généralement, c'est la nature de la surface (réactivité, porosité, tension de surface, rugosité, etc.) qui permet ou non la présence simultanée des différents mécanismes et qui influence directement l'interface créée lors de la mise en œuvre du matériau. C'est pourquoi la connaissance des paramètres clés qui gèrent l'adhésion, à savoir, la tension de surface, la mouillabilité et le travail d'adhésion pour déterminer les conditions optimales d'adhésion, est nécessaire.

I.9. 2 Méthodes d'optimisation de l'interface poudres végétales/matrice

L'interface charges/matrice joue un rôle déterminant sur les propriétés finales des matériaux composites. Des méthodes physiques et chimiques [29] dont l'objectif est de rendre compatibles les fibres et les matrices, peuvent être utilisées pour optimiser cette interface. Ces méthodes reposent sur la modification de surface des fibres et/ou de la matrice et la mise en place de nouvelles propriétés interfaciales.

I.9.2.1 Méthodes physiques

Parmi ces méthodes, on peut citer l'effet des additifs, comme les plastifiants qui sont utilisés dans les composites à base de bois. Ces produits agissent sur des propriétés spécifiques qui entraînent des modifications de surface. On peut également citer les traitements par décharge

électrique (corona, plasmas froids) qui sont très efficaces sur les polymères non actifs comme les polyoléfines, ainsi que les radiations lumineuses [30].

Diverses techniques de modification de surface, comme les réactions de silanisation, d'alkylation, d'acétylation, d'estérification,...etc. ont été rapportées pour améliorer l'affinité entre les fibres naturelles et les plastiques en facilitant la dispersion des fibres naturelles dans la matrice polymère et induire la formation de liaison entre la fibre naturelle et la matrice [31]. Ces modifications chimiques font appel aux agents d'interface. En effet, l'interface joue un rôle prépondérant dans la tenue du composite lorsqu'il est soumis à des contraintes. L'agent d'interface assure la compatibilité renfort/matrice en transmettant les contraintes de part et d'autre de l'interface, sans déplacement relatif. Plusieurs rôles essentiels sont attribués aux interfaces pour un bon comportement du composite :

- Assurer la continuité physique d'un constituant à l'autre à travers tous les matériaux, en empêchant, par exemple, la formation de porosité.
- Transmettre les efforts : la matrice répartit et transmet les efforts aux fibres par l'intermédiaire des interfaces.

A titre d'exemple de modification chimique de surface on peut citer :

I.9.2.3 Couplage chimique

C'est l'une des méthodes de modification chimique des fibres la plus importante. Son principe repose sur l'utilisation d'agents de couplage qui permettent de former un pont chimique entre la fibre et la matrice. Ceux-ci sont couramment utilisés dans les composites à base de fibres [31]. Les agents de couplage se classent en trois grandes catégories : les organiques, les inorganiques et les organiques-inorganiques.

I.9.2.3.a Les agents de couplage organiques

Ce sont les plus utilisés pour la modification de surface des fibres. Ils disposent dans leur structure moléculaire de groupes bi ou multifonctionnels qui interagissent, d'une part, avec la cellulose et la lignine et, d'autre part, avec la matrice pour former des liaisons covalentes ou hydrogènes.

Tableau I. 4 : L'influence des agents de couplage sur les propriétés mécaniques des matériaux

Fibre/matrice	Agent de couplage	% d'augmentation des propriétés mécaniques		
		Résistance à la traction	Module d'Young	Energie d'impact
Jute/EP	Acide acrylique	Constant	-	100
Sisal/EP	Silane	+ 25%	-	-
Cellulose/PS	Isocyanate	+30%	Constant	50
Cellulose/PP	Acide stéarique	+30%	+15%	50
Lin/PP	Silane	Constant	+50%	-
Lin/PP	Anhydride maléique	+50%	+100%	-

EP : Epoxyde, PS : Polystyrène, PP : Polypropylène.

I.9.2.3.b Les traitements aux anhydrides

Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés pour ce type de traitement chimique en utilisant divers types d'anhydrides tels que l'anhydride maléique, l'anhydride acétique, l'anhydride propanoïque dans le but de diminuer l'hydrophilie des charges végétales], ils ont réalisé une étude de modification chimique en utilisant l'anhydride acétique et l'anhydride propionique sur différentes charges végétales, à savoir, la farine de bois, le chanvre, le lin. L'effet de la réaction d'estérification entre les groupements acétyle, propanoyle et les groupements hydroxyles des fibres a été examiné par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier pour confirmer l'existence des groupements ester dans la structure moléculaire des fibres. La diffraction aux rayons X et la microscopie électronique à balayage ont été employées pour caractériser la cristallinité et la morphologie des fibres traitées et non traitées. Il a été montré que la surface des fibres traitées est devenue plus lisse après le traitement, ce qui a été attribué à l'élimination des cires. Aussi, le taux de cristallinité des fibres a légèrement diminué après ce traitement, ce qui est dû à l'augmentation de la proportion de la phase amorphe. La réaction d'estérification a apporté des changements considérables dans toutes les interactions

entre la farine de bois et d'autres substances ayant pour résultat une diminution considérable de l'absorption de l'eau, qui est l'objectif principal de cette modification [32].

I.9.3.c Les agents de couplage inorganiques

Ils sont nettement moins utilisés dans les composites [33]. Les silicates permettent, par exemple, de créer une certaine compatibilité entre la fibre et le polymère. Il faut noter que ce type d'agent agit plutôt comme un surfactant qui contrebalance la polarité de la surface des fibres issues de la biomasse.

CHAPITRE II
METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

II. 1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des produits, des méthodes de traitements des fibres de diss des méthodes d'élaboration et des techniques expérimentales utilisées pour l'étude et la caractérisation des mélanges binaires PP/PEBDr, des mélanges ternaires PP/PEBDr/compatibilisants et des composites PP/PEBDr/compatibilisant/fibres de diss.

II.2 Produits utilisés

Les produits utilisés sont récapitulés dans le tableau II.1

Tableau II.1: Produits utilisés

Produits	Nature	Formule chimique	Nom commercial	Fournisseur	Aspect
PP	Polypropylène	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ C_1H_3		JABIC VR (Arabie Saoudite)	Granulés blancs
PEBDr	Polyéthylène basse densité	$\sim (\text{CH}_2-\text{H}_2)_n \sim$	-	UTPS (Algérie)	Granulés bleus
Compatibilisant CAM	Copolymère éthylène-propylène fonctionnalisé avec l'anhydride Maléique	MAC	EXXELOR VM 1801	EXXON MOBIL (France)	Granulés transparents
Compatibilisant CAM/SiO₂	Copolymère éthylène-propylène fonctionnalisé avec l'anhydride Maléique/SiO ₂ (CAM/SiO ₂)	(MAC/SiO ₂)		Evonik Industries (Allemagne)	Poudre blanche
Compatibilisant CAM/SiO₂/Li	Copolymère éthylène-propylène fonctionnalisé avec l'anhydride Maléique/SiO ₂ (CAM/SiO ₂ /LI)	CAM/SiO ₂ /LI		Cytac Industries Inc (U. S. A)	Liquide ionique de couleur jaune pale

Le PE utilisé au cours de cette étude est un polyéthylène basse densité (PEBD) recyclé et régénéré commercialisé par la compagnie algérienne «**UTPS**» sous forme de granulés bleus. Il provient de poubelles recyclées avec des déchets non contaminés.

La charge naturelle utilisée dans notre étude est extraite des tiges de diss provenant de la région de M'Sila. Elles ont été récoltées entre les mois de mars et juin 2016

Cette fibre a subi plusieurs prétraitements :

- Lavage des tiges avec de l'eau distillée plusieurs fois pour éliminer le sable et les salissures
- Séchage à l'air libre pendant 48h, puis dans une étuve à une température égale à 80°C pendant 2h.
- Découpage à une longueur inférieure à 1cm.
Broyage à l'aide d'un broyeur électrique

La figure II. 1 illustre les fibres de diss avant et après traitement Le tableau II. 2 regroupe les propriétés de la fibre de diss



Figure II. 1 : fibres de diss traitées et non traitées

Tableau II. 2 : Propriétés physico-chimiques de la fibre de Diss

Propriétés	Valeurs
Densité (g/cm ²)	0,93
Diamètre (µm)	22
Teneur en cellulose (%)	47
Teneur en lignine (%)	34
Contrainte à la rupture (MPa)	273,36
Module de Young (GPa)	11,46
Allongement (%)	2,67

II. 3 Méthodes de traitement des fibres de diss

II. 3. 1 Traitements thermique des fibres de diss

Ce traitement a été réalisé sur la base des travaux de [96]. Les fibres de diss ont été soumises à un traitement thermique en les conservant dans un four à 100 ° C pendant 4 heures sous air.

II. 3.2 Traitements chimiques des fibres de diss

II. 3. 2. 1 Préparation de la charge traitée par l'acide acrylique

Le traitement par l'acide acrylique a été effectué selon la méthode décrite par [97]. Les fibres ont été d'abord gonflées dans un mélange eau /solvant aromatique (45/5 cm³) pendant 15 minutes à 85°C. Ensuite, elles ont été modifiées avec l'acide acrylique (AA) (0,3 M) en utilisant du peroxyde de benzoyle (POB) (0,01 M) en tant qu'initiateur pendant 1 heure à 85°C (Schéma 1). Les fibres modifiées ont été tout d'abord lavées avec une solution alcaline (1g.L⁻¹ NaOH et 6 g. L⁻¹ NaCl) pendant 15 min, puis avec de l'eau distillée pendant 1h. Finalement, les fibres modifiées ont été séchées dans un four à 60 °C pendant 12 h et refroidies dans un dessiccateur.

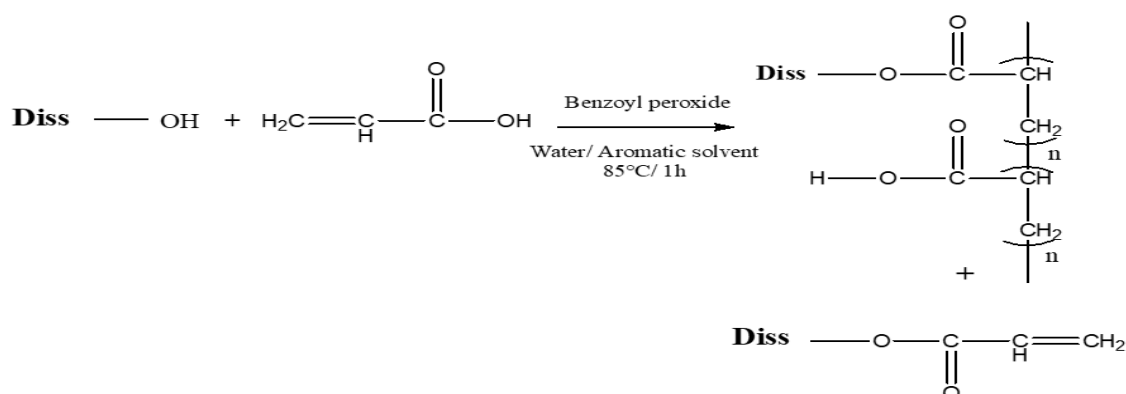


Schéma II. 1: Traitement des fibres de Diss avec l'acide acrylique.

II. 3.2.2 Préparation de la charge traitée par NaOH

Les fibres ont été traitées avec une solution aqueuse de NaOH à 5% pendant 1 heure puis lavées avec du savon doux dilué pendant 2 à 3 minutes et ensuite rincées soigneusement avec de l'eau distillée pour éliminer la graisse et les saletés. L'addition d'hydroxyde de sodium aqueux à la fibre naturelle favorise l'ionisation du groupe hydroxyle en alcoolate (Schéma.II. 2) [98].



Schéma II. 2 : Traitement alcalin des fibres de diss

II.3.2.3 Préparation de la charge traitée par KMnO4

Ce traitement a été basé sur les travaux de Miri [99]. Ainsi, les fibres ont été trempées soigneusement dans une solution à 0,02% de KMnO4/ acétone pendant 3 minutes. Ensuite, elles ont été retirées de solution, lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée et séchées dans un four à air. La réaction subie par les fibres pendant ce traitement est présentée dans le schéma III.3.

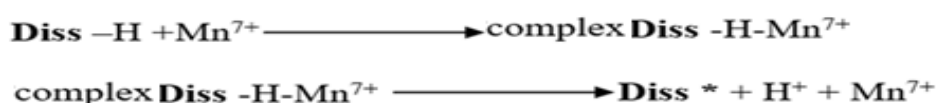


Schéma III. 3 : Traitement des fibres diss par KMnO4.

Les abréviations suivantes ont été utilisées pour désigner les fibres de diss en fonction du traitement subi

FDNT: fibre de diss non traitées

FDTT: fibres de diss traitées thermiquement

FDTNa: fibres de diss traitées par NaOH

FDTK: fibres de diss traitées par KMnO_4

FDTC: fibres de diss traitées par acide acrylique

II.4 Méthodes de caractérisations de fibres de diss

II. 4. 1 Analyse granulométrique

L'analyse de la taille des particules de diss a été effectuée à l'aide d'un granulomètre laser de marque Malvern Instruments Ltd.

II. 4. 2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR

La caractérisation par spectrométrie infrarouge (IR) a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de marque FTIR8400. Les fibres (2 mg) ont été broyées avec 100 mg de KBr et ensuite pressées à 60 KN sous forme des pastilles. Les spectres ont été réalisés entre 400 et 4000 cm^{-1} avec un facteur de résolution de 4 cm^{-1} .

La spectroscopie IR est l'une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Cette analyse est capable de révéler les principales différences entre les fibres traitées et non traitées, et de fournir des informations sur l'efficacité de la modification chimique

II. 4. 3 Analyse par diffraction des rayons X

Les structures cristallines des charges ont été déterminées par analyse par diffraction des rayons X (DRX). Les mesures de DRX ont été effectuées par un diffractomètre Advance D8X fonctionnant avec une source de rayonnement Cu $\text{K}\alpha$. Les rayons X ont été générés à une

puissance de 40 kV et de 27 mA et des balayages XRD ont été enregistrés à 2 θ de 1 à 50°. Le pourcentage de cristallinité a été déterminé à partir de l'équation (1).

$$\text{Cristallinité \%} = \frac{\text{surface des pics cristallins}}{\text{surface totale des pics}} \times 100 \quad (1)$$

II. 4. 4 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a pour but d'évaluer la perte de masse, la stabilité thermique et la vitesse de décomposition que subit un échantillon en fonction de la température. Les thermogrammes des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type ATG Q500 (TA instruments), piloté par un micro-ordinateur. Une masse de 10 à 20 mg est introduite dans un creuset en aluminium. La perte de masse est mesurée à l'aide d'une thermo balance sous atmosphère inerte d'azote dans un intervalle de température de 25 à 500°C avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 10°C/min

II.5. Préparation des mélanges

II.5.1. Cas des mélanges binaires

Des mélanges binaires PP/PEBDr ont été préparés à différentes compositions en (%), allant de 0 à 100 % en poids (Tableau II.3). Les mélanges binaires (PP/PEBDr) ont été préparés dans une machine Leistritz, les granules ont été séchés. Les mélanges ont été extrudés avec une mini bi-vis DSM. Cette machine possède une capacité de 15 g et deux vis coniques. Le mélange fondu séjourne dans l'extrudeuse pendant 3 minutes. Il est poussé vers le bas par les vis et réinjecté en haut par un canal de circulation jusqu'à ouverture de la sortie. La vitesse de rotation est fixée à 100 tours/minute. La température est fixée à 180°C pour les mélanges sans PP et à 190°C pour les mélanges avec PP. La température du mélange est maintenue à 190°C. Les températures des trois zones sont 195; 185 et 180°C. Le produit obtenu est sous forme d'éprouvettes haltères de dimensions (150 x 10 x4) mm³

Tableau II. 3: Composition des formulations binaires (% en poids)

Formulation	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
PEBDr	100	75	50	25	0
PP	0	25	50	75	100

II.5.2. Cas des mélanges ternaires

Nous avons testé trois compatibilisants (MAC, MAC/SiO₂, et MAC/SiO₂/Li) sur deux formulations PP/PEBDr (75/25 et 50/50) (Tableau II.3). Les mélanges ternaires (PP/PEBDr/comptabilisant) ont été préparés dans une machine Leistritz. Les granules ont été séchés. Les mélanges ont été extrudés avec une mini bi-vis DSM. Le mélange fondu séjourne dans l'extrudeuse pendant 3 minutes, il est poussé vers le bas par les vis et réinjecté en haut par un canal de circulation, jusqu'à ouverture de la sortie. La vitesse de rotation est fixée à 100 tours/minute. La température est fixée à 190°C pour les mélanges avec PP respectivement. La température du mélange est maintenue à 190°C. Les températures des trois zones sont 195; 185 et 180°C. Le produit obtenu est sous forme d'éprouvettes haltères de dimensions (150 x 10 x 4) mm³.

Tableau II. 4: Composition des formulations ternaires (% en poids)

Formulations	Phase organique (%)	CAM (%)	SiO ₂ (%)	Li(109) (%)
CP3	PP/PEBDr (50/50)	0	0	0
CP3/CAM	PP/PEBDr (50/50/)	5	0	0
CP3/CAM/SiO₂	PP/PEBDr (50/50)	5	3	0
CP3/CAM/SiO₂/LI	PP/PEBDr (50/50)	5	3	3
CP4	PP/PEBDr (75/25)	0	0	0
CP4/CAM	PP/PEBDr (75/25)	5	0	0
CP4/CAM/SiO₂	PP/PEBDr (75/25)	5	3	0
CP4/CAM/SiO₂LI	PP/PEBDr (75/25)	5	3	3

II.5.3 Cas des biocomposites

Les composites PP/PEBDr (75/25) et (50/50) comptabilisés avec (MAC/SiO₂) ont été préparé en ajoutant 5 % en poids de fibres de diss non traitées et traitées chimiquement et thermiquement par rapport au polymère matrice après séchages des granules. Les mélanges (tableau II.4) ont été extrudés avec une mini bi-vis DSM. Cette machine possède une capacité de 15 g et deux vis coniques. Le mélange fondu séjourne dans l'extrudeuse pendant 3 minutes. Il est poussé vers le bas par les vis et réinjecté en haut par un canal de circulation jusqu'à ouverture de la sortie. La vitesse de rotation est fixée à 100 tours/minute. La température est fixée à 190°C pour les mélanges avec PP respectivement. Les températures des trois zones sont 195; 185 et 180°C. Le produit obtenu est sous forme d'éprouvettes haltères de dimensions (150 x 10 x 4) mm³. Le schéma II.4 décrit les différentes étapes pour l'élaboration des composites

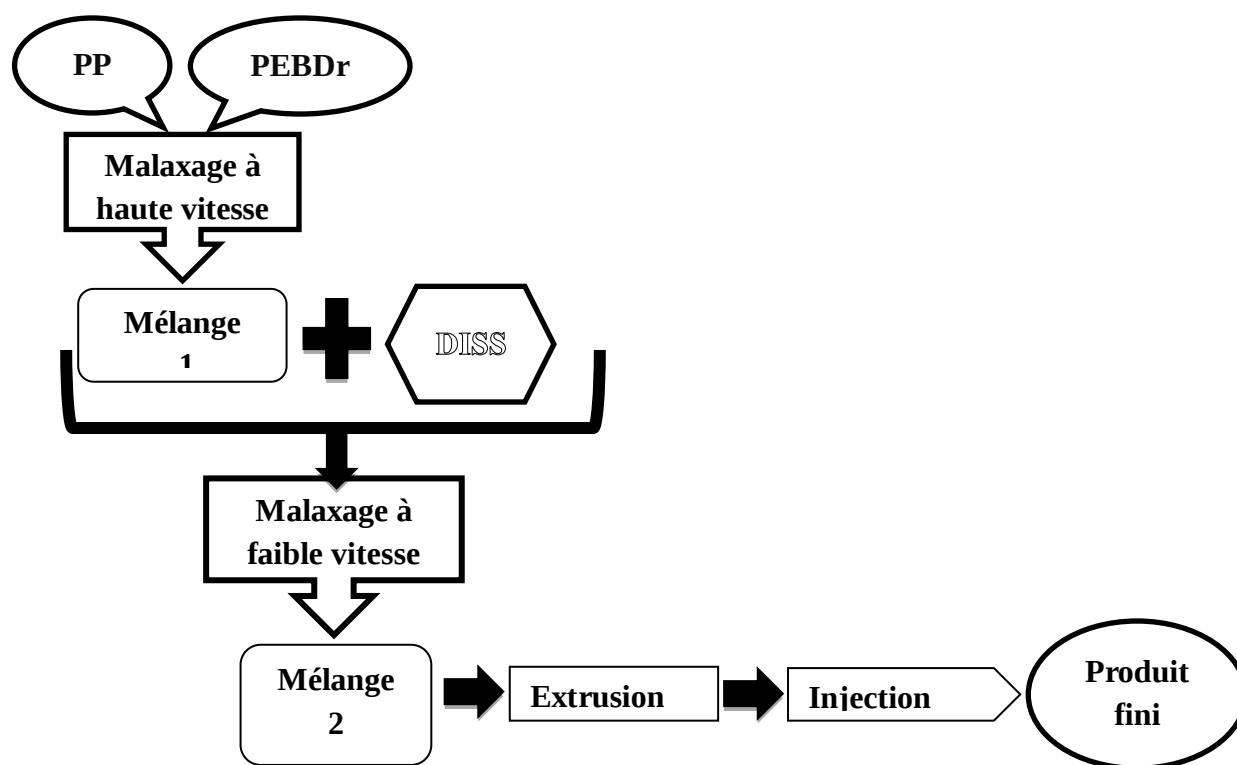


Schéma II. 4 : Description des différentes étapes pour l'élaboration des composites.

Tableau II. 5 : Composition des composites réalisés.

Formulations	Phase organique %	Non traîtée	Na OH	KMnO ₄	Acide acrylique	Thermique
CP 3/FDNT	PP/PEBDr (50/50)	5	0	0	0	0
CP3/FDTNa	PP/PEBDr (50/50)	0	5	0	0	0
CP3/FDTKm	PP/PEBDr (50/50)	0	0	5	0	0
CP3/FDTC	PP/PEBDr (50/50)	0	0	0	5	0
CP3/FDTT	PP/PEBDr (50/50)	0	0	0	0	5
CP4/FDNT	PP/PEBDr (75/25)	5	0	0	0	0
CP4/FDTNa	P/PEBDr (75/25)	0	5	0	0	0
CP4/FDTKm	PP/PEBDr (75/25)	0	0	5	0	0
CP4/FDTC	PP/PEBDr (75/25)	0	0	0	5	0
CP4/FDTT	PP/PEBDr (75/25)	0	0	0	0	5

II. 6 Techniques de caractérisation des mélanges PP/PEBDr et des biocomposites

II.6. 1 Test de traction

Le test consiste à soumettre l'éprouvette à un étirement avec une vitesse constante jusqu'à la rupture; la force de traction nécessaire en fonction de l'allongement est relevée.

Les tests de traction ont été réalisés grâce à une machine Instron, MTS2/M, selon la norme ASTM D638 à température ambiante avec une vitesse d'étirement de 5 mm/min. Le capteur utilisé est de 10kN. L'exploitation des courbes contraintes-déformation est effectuée grâce au logiciel Test Works. Avant l'essai, les échantillons sont séchés dans une étuve à 80°C pendant une nuit, chaque valeur représente le moyen de cinq valeurs.

II. 6. 2 Calorimétrie différentielle à balayage

L'étude du comportement de cristallisation des échantillons a été réalisée à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage modèle DSC Q10 sous atmosphère d'azote. L'indium et

l'étain ont été utilisés, respectivement, pour l'étalonnage de la chaleur et de la température de fusion. Les échantillons ont été soumis à trois cycles différents. D'abord, ils ont été chauffés de 25°C à 200°C (premier cycle de chauffage). Ensuite, ils ont été refroidis de 200°C à -60°C (cycle de refroidissement) et enfin ils ont été réchauffés de -60°C à 200°C (deuxième cycle de chauffage). Les vitesses de chauffage et de refroidissement ont été maintenues à 10°C/ min dans tous les différents cycles. Les enthalpies de fusion et de cristallisation des phases PEBDr et PP ont été calculées à partir des courbes DSC, en intégrant les pics appropriés. Ensuite, le degré de cristallinité (Xc%) des différents biocomposites a été calculé à partir de valeurs antérieures d'enthalpies de fusion ($\Delta H_{f,PEBDr}$ et ΔH_{fPP}) et la chaleur de fusion du polyéthylène cristallin parfait (289 J/g [101]) et le polypropylène (209 J/g [102]) comme indiqué dans les équations (2) et (3):

$$X_{\%rLDPE} = \frac{\Delta H_{f,PEBDr}}{w\Delta H_{f,PEBDr}^0} 100 \quad (2)$$

$$X_{\%PP} = \frac{\Delta H_{f,PP}}{w\Delta H_{f,PP}^0} 100 \quad (3)$$

Avec :

ΔH_f^0 : enthalpie de fusion d'un cristal parfait de taille infinie (=209 J/g pour le PP)

ΔH_f : enthalpie de fusion de l'échantillon.

II. 6. 3 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a pour but d'évaluer la perte de masse, la stabilité thermique et la vitesse de décomposition que subit un échantillon en fonction de la température. Les thermogrammes des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type ATG Q500 (TA instruments), piloté par un micro-ordinateur. Une masse de 10 à 20 mg est introduite dans un creuset en aluminium. La perte de masse est mesurée à l'aide d'un thermo balance sous atmosphère inerte d'azote dans un intervalle de température de 25 à 500°C avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 10°C/min.

II. 6. 4 Analyse par diffraction des rayons X

Les structures cristallines des mélanges PP/PEBDr compatibilisés et renforcés par CAM, CAM/SiO₂ et CAM /SiO₂/LI. Ont été déterminées par analyse par diffraction des rayons X

(DRX). Les mesures de DRX ont été effectuées par un diffractomètre Advance D8X fonctionnant avec une source de rayonnement Cu K α . Les rayons X ont été générés à une puissance de 40 kV et de 27 mA et des balayages XRD ont été enregistrés à 2 θ de 1 à 50°. Le pourcentage de cristallinité a été déterminé à partir de l'équation (4).

$$\text{Crystallinité \%} = \frac{\text{surface des pics cristallins}}{\text{surface totale des pics}} \times 100 \quad (4)$$

II. 6. 5 Microscope électronique à balayage

Les morphologies des mélanges PP/PEBDr compatibilisés par CAM, CAM/SiO₂ et CAM/SiO₂/liquide ionique ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les observations MEB ont été réalisées en utilisant un appareil FEI modèle Quanta 250 avec une tension de 5 kV. Les échantillons ont été fracturés dans l'azote puis métallisés avec un mélange de Au /Pd.

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des différents résultats obtenus.

III. 2 Caractérisation des fibres de diss

III. 2. 1 Analyse granulométrique

Cette analyse granulométrique consiste à déterminer la taille ou le diamètre des particules par un faisceau laser. Le spectre donne la quantité (volume) en fonction de la taille des particules. La figure III.1 montre que le diamètre moyen des fibres de diss traitées et non traitées est de l'ordre de 570 μm .

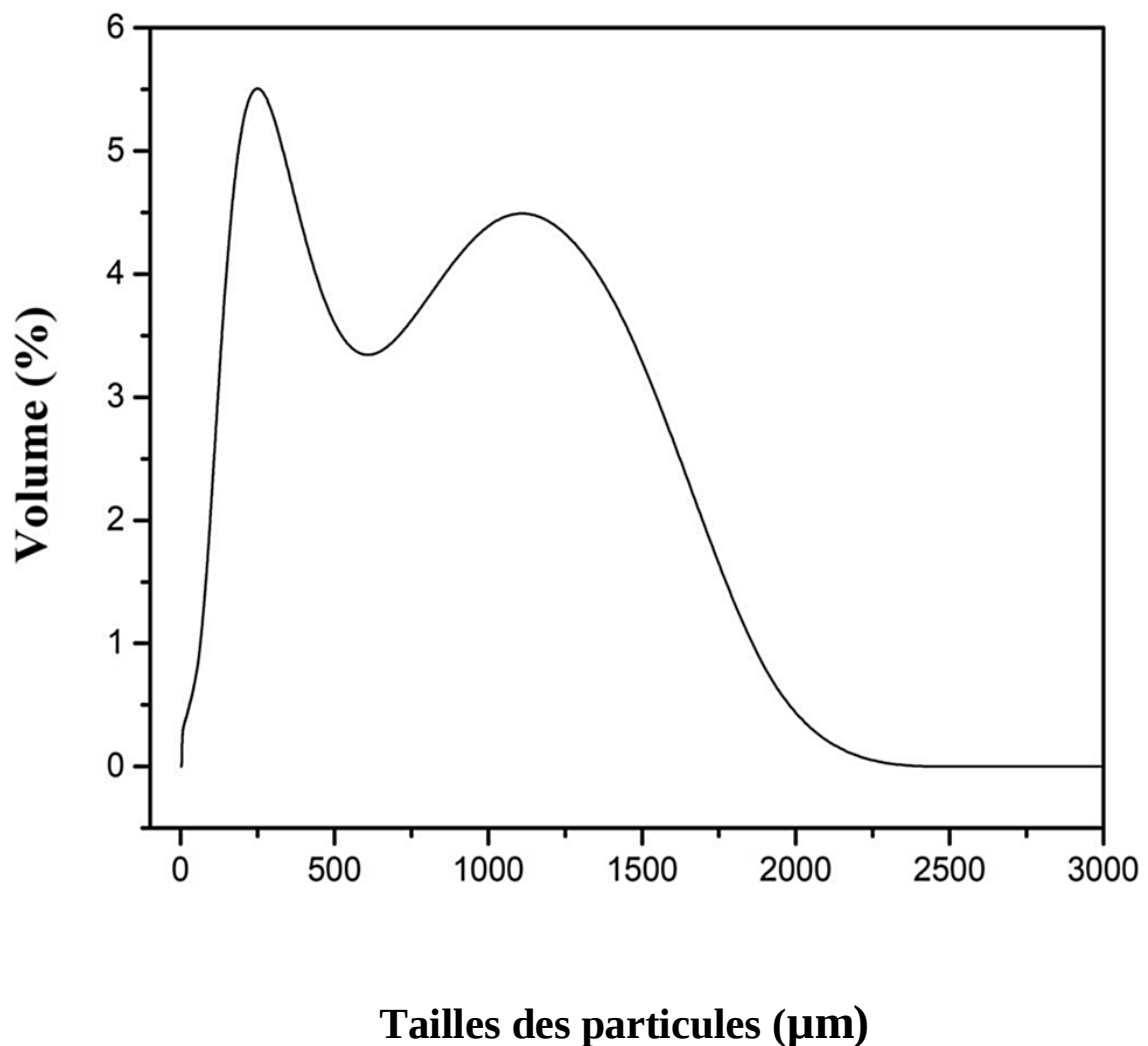


Figure III. 1 : Analyse granulométrique laser des fibres de Diss.

III.2.2 Analyse par Spectroscopie Infrarouge

L'efficacité des traitements thermiques et chimiques sur les fibres a été étudiée par spectroscopie FTIR en mode ATR en comparant les spectres IR des fibres avant et après chaque traitement (Figure III.2). Le diss est composé principalement de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et de quelques pectines. Le pic d'absorption principal reflétant le cycle C-C du squelette glucidique de la cellulose apparaît à 1160 cm^{-1} [41-43]. Sur les spectres IR des fibres non traitées, la liaison glycosidique C-O-C a été détectée par la bande vibratoire d'étirement à 1100 cm^{-1} . Le C-OH du squelette cellulosique, les alcools C-O secondaires et les groupes C-O ont été observés à 1056 cm^{-1} et 1030 cm^{-1} , respectivement. Les bandes dues aux groupes cellulosiques alcooliques (déformation OH) sont localisées à 1360 cm^{-1} et 1320 cm^{-1} alors que la bande à 1315 cm^{-1} correspond à la vibration $-\text{CH}_2-$ de la cellulose. La bande de 1426 cm^{-1} a été attribuée à la vibration du $-\text{CH}_2-$ de la cellulose. Le pic d'absorbance élevé à 1650 cm^{-1} est dû à la présence de lignine [44, 46]. La bande observée dans la région 3340 cm^{-1} est principalement liée aux groupes OH. Les spectres des fibres de diss traitées chimiquement (FDTC) et des fibres de diss traitées thermiquement (FDTT) ont été comparés au spectre des fibres non traitées (FNT) (Figure III.2). La bande observée à 3340 cm^{-1} a été réduite pour les FDTT et les FDTC. Le traitement thermique n'affecte pas beaucoup la surface des fibres. L'augmentation de la cristallinité de la fibre a été observée par Touati et al [35]. Pour le traitement FDTC, cette observation s'explique par l'addition de groupes CH_2 et $-\text{CH}-$ sur les fibres [45]. L'avantage de l'ajout des groupes CH_2 et CH est la réduction de la nature hydrophile de la fibre de diss et donc l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre la fibre et la matrice.

En comparant les spectres des FDTC et des FDTT à ceux des FDNT, la bande observée à 3340 cm^{-1} a été réduite pour les deux fibres traitées. Ceci est dû à la diminution des groupes hydroxyles dérivés de ces traitements.

Les nouvelles bandes situées à $2900\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ sont plus marquées dans les spectres des fibres traitées par l'acide acrylique que dans le spectre des fibres non traitées car ce traitement entraîne la formation des groupes $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}-$ sur la fibre et la conjugaison avec le groupe carbonyle a un effet marqué ; le groupe $(\text{C}=\text{CH}-\text{COOR})$ absorbe près de 810 cm^{-1} [47].

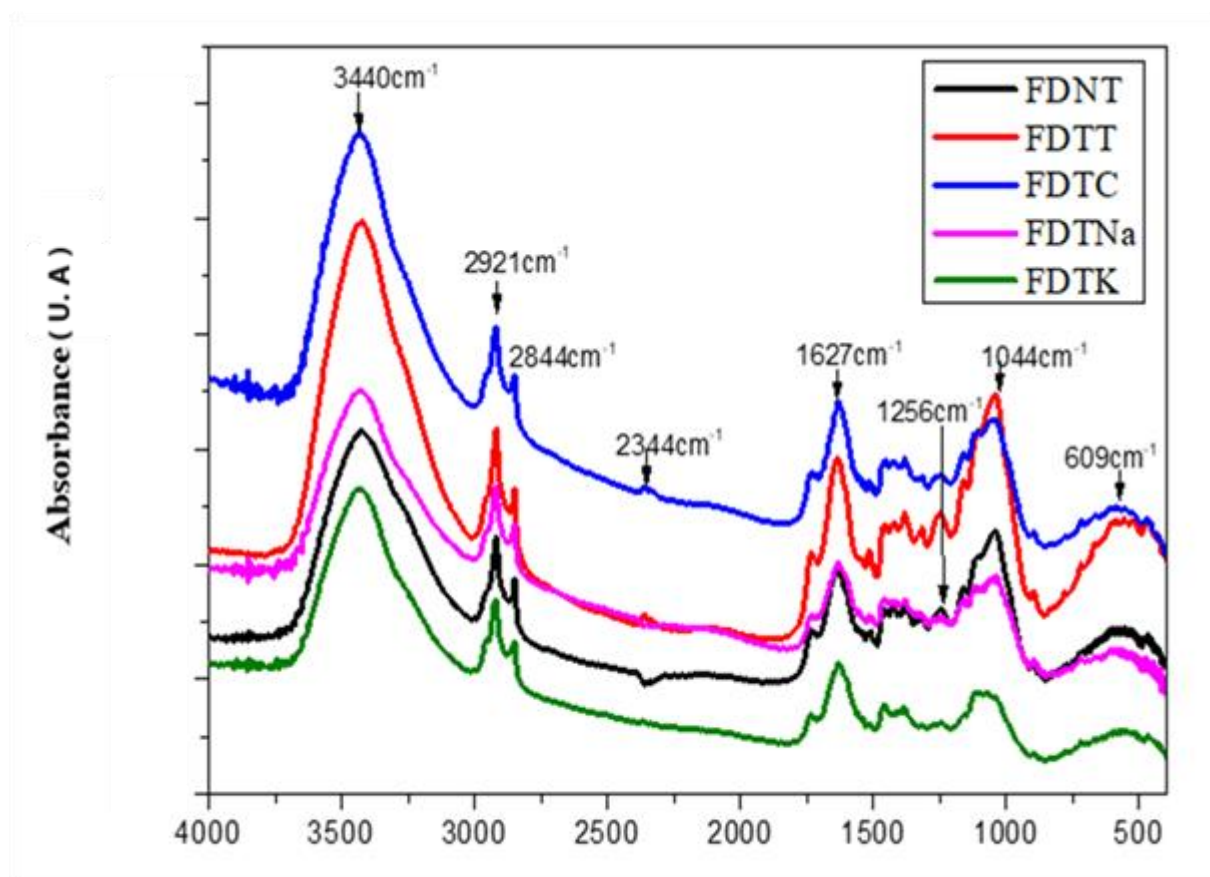


Figure III. 2: Analyse IR des fibres de diss non traitées (FDNT), traitées thermiquement (FDTT) et chimiquement (FDTC), FDTNa et FDTK.

III.2.3 Analyse par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des FDNT, des FDTC, FDTT, FDTNa et FDTK est illustré dans la Figure III.3, les paramètres interparticulaires sont calculés par la loi de Bragg (2θ). Pour la cellulose, trois pics principaux ont été observés à $2\theta = 15,3^\circ$, $2\theta = 22,4^\circ$ et $2\theta = 34,6^\circ$ correspondant à la diffraction du plan (110) de la cellulose amorphe tandis que $2\theta = 22,4^\circ$ et $2\theta = 34,6^\circ$ correspondent respectivement aux diffractions des plans (002) et (004), ces pics sont attribuées à la forme cristalline de la cellulose observée par UmaMaheswari et al. [48] et par Haibo Zhao et al. [49] pour l'analyse radiographique des microfibrilles de cellulose extraites [47]. Le traitement thermique n'affecte pas beaucoup la surface des fibres. Seule une augmentation de la cristallinité et l'élimination de l'humidité se produisant après le traitement thermique. L'augmentation de la cristallinité de la fibre a été également observée par Sreekumar et al. [35]. A partir des différentes courbes de rayons X,

les valeurs de cristallinité des fibres après chaque traitement ont été calculées et présentées dans le tableau III.1. Au regard de ces résultats, il a été prouvé que le traitement thermique a permis d'obtenir une augmentation considérable de la cristallinité. La croissance de la cristallinité de la fibre due au traitement thermique a été déjà souligné par Sreekumar et al. [35]. La plupart des traitements chimiques ont permis l'augmentation de la cristallinité des fibres. La valeur la plus élevée a été observée pour la fibre traitée à l'acide acrylique (FDTC) dont la cristallinité était similaire à celle du traitement thermique en raison du greffage des groupes CH et CH₂.

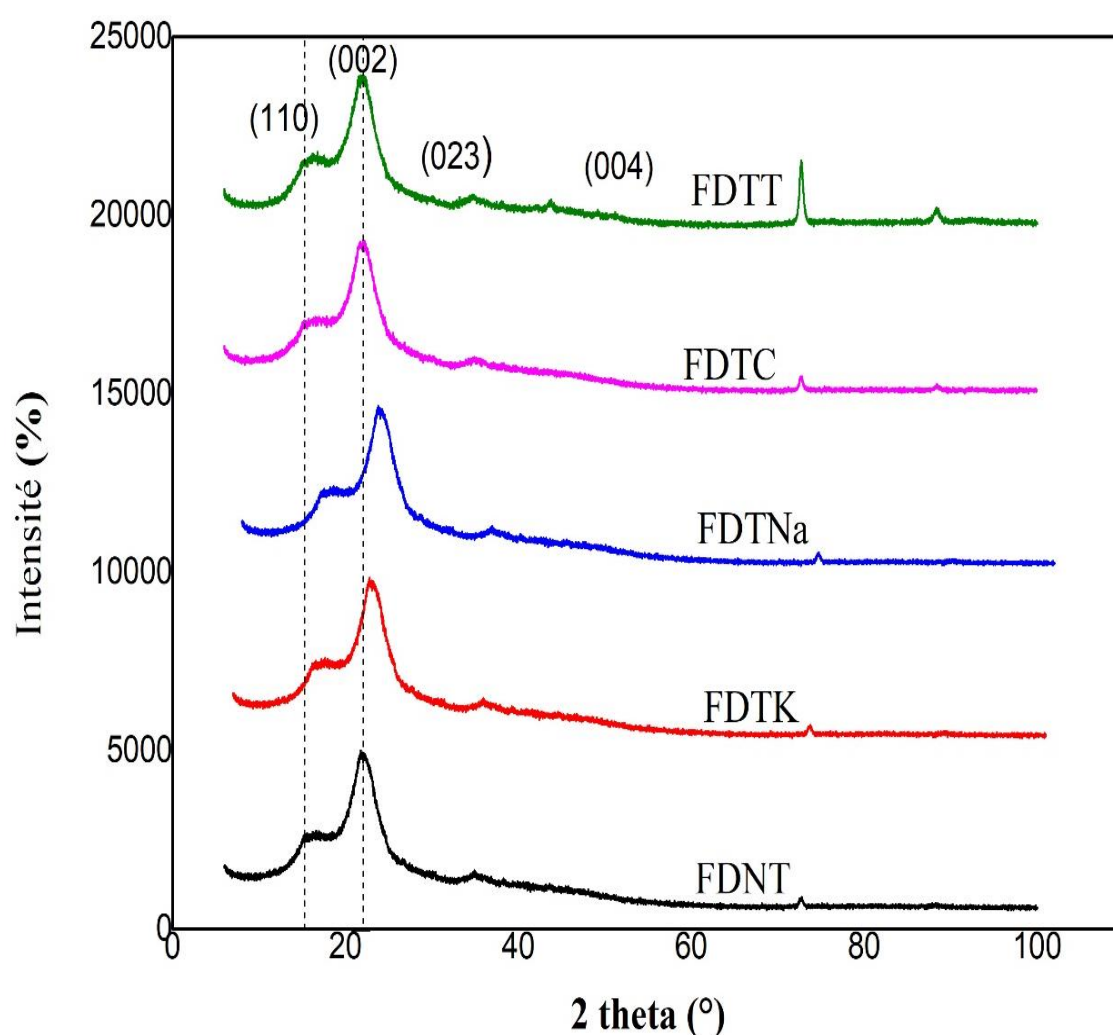


Figure III. 3: Diagrammes de diffraction des rayons X des fibres de diss non traitées (FDNT), traitées thermiquement (FDTT) et chimiquement (FDTC, FDTNa et FDTK).

Tableau III. 1: Cristallinité des fibres de diss non traitées (FDNT), traitées thermiquement (FDTT) et chimiquement (FDTC, FDTNa et FDTK)

Formulations	Cristallinité (X_c %)
FDNT	40.3
FDTT	83.3
FDTC	79.6
FDTNa	58.6
FDTK	42.7

III. 2. 4 Analyse thermogravimétrique

Les différents échantillons de fibres de diss, à savoir les non traitées (FDNT), les fibres traitées thermiquement (FDTT) et chimiquement (FDTC, FDTNa et FDTK), ont été soumis à des tests thermogravimétriques pour évaluer leur comportement thermique. Les courbes TG et DTG, sont données dans les figures III.4 (a et b). Les données correspondantes sont présentées dans le tableau III.2. D'après les résultats obtenus, quatre pics de perte de masse ont été observés. La première s'est produite entre 30 et 100 °C et est liée à l'évaporation de l'humidité. Cette étape ne correspond pas à une forte diminution de la masse de l'échantillon (5%). La deuxième dégradation se situe entre 200 et 280 °C et est liée à la carbonisation des hémicelluloses [38]. Cela n'a pas été pris en compte pour le traitement alcalin, car une grande partie de la fraction d'hémicellulose aurait été dissoute au cours le traitement. Ensuite, la troisième étape de dégradation se située entre 300 et 370 °C. Cette étape correspond à la perte de masse principale des échantillons (45-50%) et a été associée au déploiement de la cellulose [39, 40]. La dernière détectée dans la plage de 400-520°C, est due à la dégradation pyrolytique de la lignine [41]. Lorsque l'on compare les performances des fibres traitées et non traitées, on observe une nette tendance à l'amélioration de la stabilité thermique. Ainsi, toutes les fibres traitées ont affiché une température de début de dégradation plus élevée que celle des fibres non traitées. L'amélioration la plus importante a été obtenue pour les fibres traitées thermiquement (FDTT) et à l'acide acrylique (DFTC) (environ 18 %). Les fibres traitées à l'alcali (FDTNa) et celles traitées au permanganate FDTK) ont également montré une augmentation de la température de début de dégradation (15 % et 13% respectivement).

En outre, la température de dégradation maximale a également augmenté après le traitement des fibres de diss. Cette croissance a été observée principalement après le traitement avec l'acide acrylique (de $T_{\max}=315,6^{\circ}\text{C}$ pour FDNT à $T_{\max}= 341,4^{\circ}\text{C}$ pour FDTK).

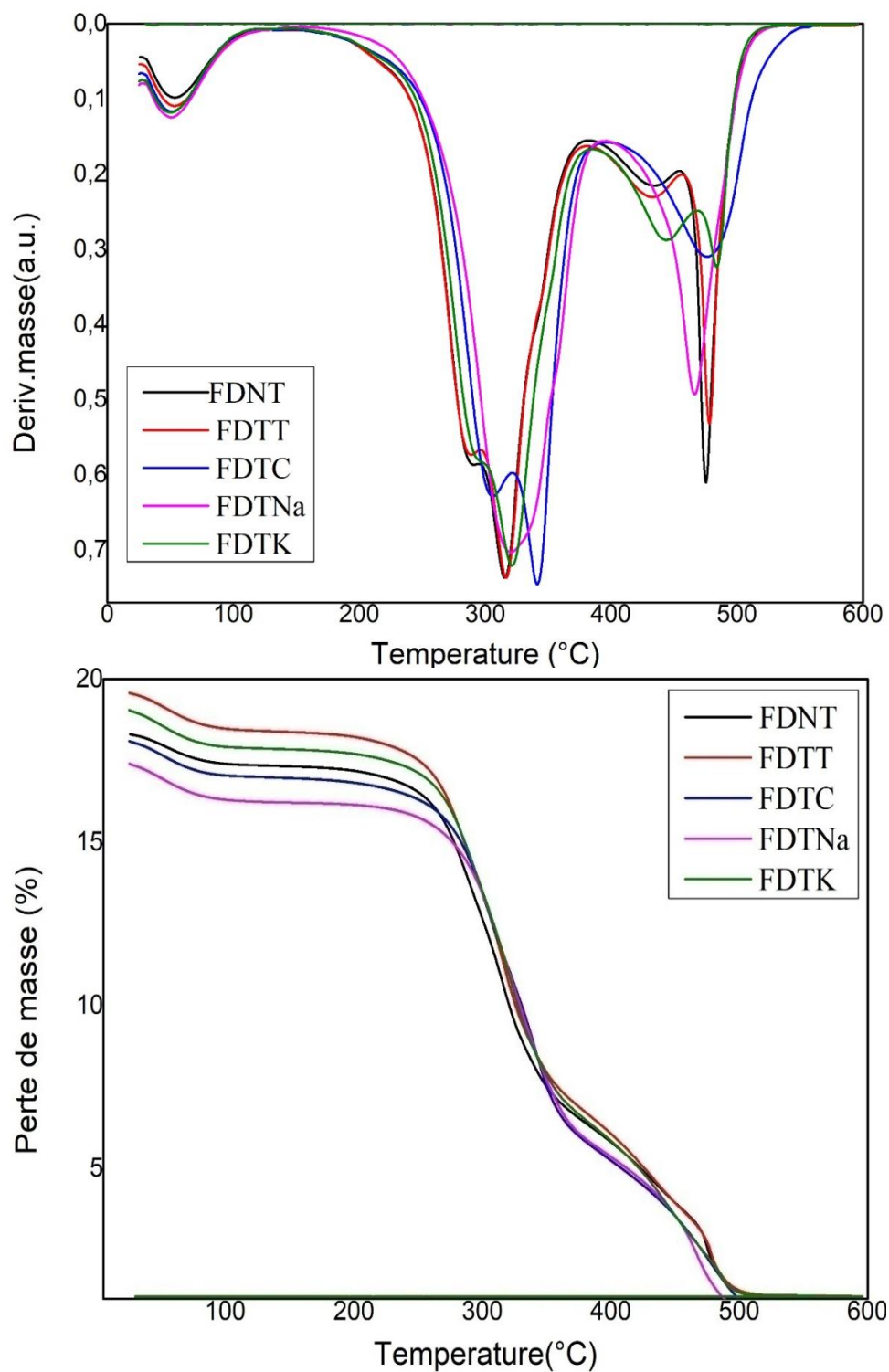


Figure III. 4: Courbes ATG (a) et DTG (b) des fibres de diss non traitées (FDNT), traitées thermiquement (FDTT) et chimiquement (FDTC, FDTNa et FDTK).

Tableau III. 2: Températures et caractéristiques des résidus de carbonisation des différentes fibres obtenues par analyse thermogravimétrique

Formulations	T_{début} (°C)	T_{50%} (°C)	T_{ams} (°C)	T_{hemicellulose} (°C)	T_{cellulose} (°C)	T_{lignine} (°C)	R (%)
FDNT	106.8	326.9	315.6	290.4	315.6	475.3	5.7
FDTT	126.6	326.6	316.6	288.8	316.6	478.1	5.4
FDTC	126.0	337.6	341.4	305.9	341.4	478.3	2.2
FDTNa	123.5	339.9	320.5	--	320.5	466.5	3.1
FDTK	121.3	331.1	321.3	293.8	321.3	483.9	5.6

T_{début}: Température de début de dégradation, T_{50%}: Température a 50% de perte de masse,

T_{max}: Température maximale de dégradation, T_{end}: Température de fin de dégradation

R: résidu

III.3 , la température de dégradation maximale a également augmenté après le traitement des fibres de diss. Cette croissance a été observée principalement après le traitement avec l'acide acrylique (de T_{max}=315,6°C pour FDNT à T_{max}= 341,4°C pour FDTC).

L'une des caractéristiques intéressantes des mélanges PP/PEBDr est leur comportement en traction. Les propriétés en traction des polymères seuls et de leurs mélanges sont représentées en fonction du taux de PEBDr, comme le montrent les (figures III.5a b et c). Les variations de la contrainte à la rupture sont proches de ce que prédit la règle des mélanges (figure III. 5b) ; la limite d'élasticité a augmenté de façon monotone lorsque le pourcentage de PP est passé de 0 à 75 en poids. En revanche la déformation à la rupture a diminué avec l'addition du PEBDr (Figure III. 5c). Ces résultats confirment la littérature [108, 109]. D'après des études détaillées des propriétés en traction et de la morphologie des mélanges PP/PEBDr, il a été conclu que les effets morphologiques peuvent être les principales raisons du comportement en traction des mélanges PP/PEBDr[110]. Ces effets comprennent la taille des sphérulites, et certaines interactions entre les deux phases incompatibles et leurs limites mutuelles. Les meilleurs résultats mécaniques ont été obtenus avec les mélanges PP/PEBDr (75/25) et PP/PEBDr (50/50). La résistance à la traction et le module de Young sont les meilleurs.

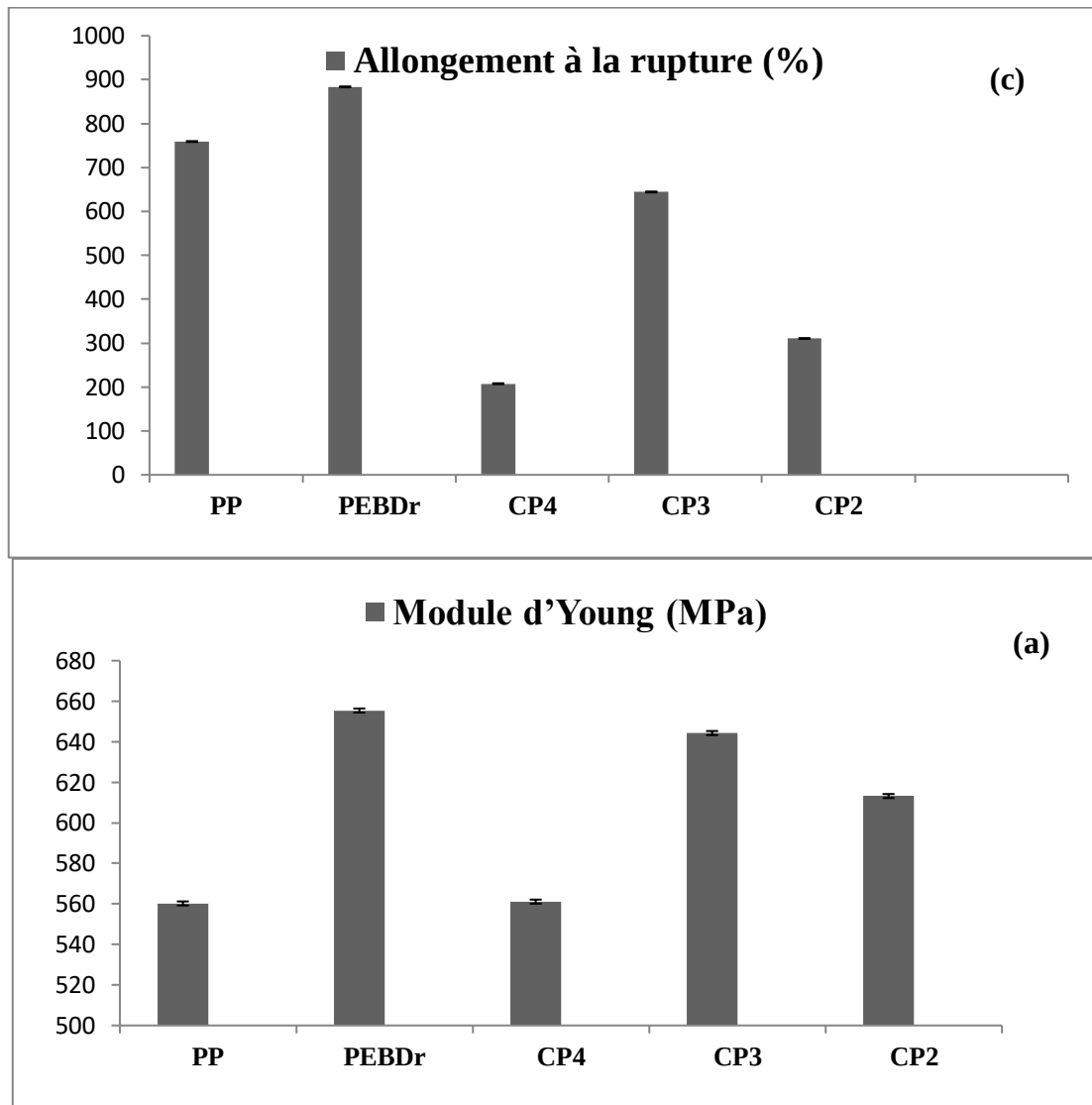


Figure III. 5 : Propriétés en traction des mélanges binaires PP/PEBDr.

Tableau III. 3 : Propriétés en traction des mélanges PP/PEBDr et des polymères seuls

Formulations	Module d'Young (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PP	560.2±4.9	30.5±0.5	759.1±1.9
PEBDr	655.4±5.9	34.1±0.4	883.6±5.3
CP4	561.1±2.1	22.7±0.8	207.5±9.6
CP3	644.3±1.0	25.2±1.7	644.3±6.6
CP2	613.2±6.8	24.3±1.7	310.5±8.3

III.3. 2 Caractérisation par analyse calorimétrique différentielle à balayage

Les courbes DSC typiques obtenues à partir des mélanges des PP/PEBDr et des polymères seuls sont représentées sur les figures III. 6 et 7 et les données correspondantes dans le tableau III.4. Deux pics de fusion sont apparus dans le flux thermique total des courbes, un pour le PP et un autre pour le PEBDr. Il est bien connu que le mélange PP/PEBDr est un système hétérogène à deux phases, dont les composants cristallisent séparément en phases discrètes [18,19]. Deux pics exothermiques dus à la cristallisation au refroidissement ont été obtenus dans le balayage DSC de ce mélange binaire. Il semble qu'il y ait une miscibilité limitée du PP dans le PEBDr, en particulier, à des teneurs plus faibles en PEBDr. Ceci pourrait être expliqué par la structure moléculaire moins régulière et l'indice de polydispersité plus élevé du PP résultant de l'oxydation et de la scission de la chaîne subie pendant le retraitement des matériaux. D'autre part, comme les températures de cristallisation des composants sont proches, la cristallisation simultanée du PP et du PEBDr est attendue [20]. L'influence du mélange sur les paramètres thermiques, comme les températures de fusion et la cristallinité des mélanges PP/PEBDr est illustrée dans les figures III.6 et 7 et. Il est clair que les pics endothermiques de fusion du PP ne sont pas modifiés de manière significative par le mélange. Cependant, dans la plupart des mélanges, on observe une baisse de la température de fusion du PEBDr avec l'augmentation de la teneur en PP, ce qui indique que le degré de cristallinité est réduit par le mélange. Il a été rapporté dans la littérature que dans le cas de mélanges incompatibles, le point de fusion diminue car le composant non cristallisable retarde la croissance des cristaux, ce qui conduit à des cristaux imparfaits [21]. La fraction de cristallinité du PP diminue avec l'augmentation du composant PEBDr, alors que la fraction de cristallinité du PEBDr diminue avec la fraction de poids de PP dans les mélanges. Il semblerait que le mélange ait eu tendance à réduire la cristallinité du PP. La présence de PEBDr fondu s'est avérée retarder la cristallisation du PP [24,25]. Il a été postulé que l'adhésion interfaciale médiocre dans ces mélanges conduit à des propriétés thermiques insatisfaisantes [26].

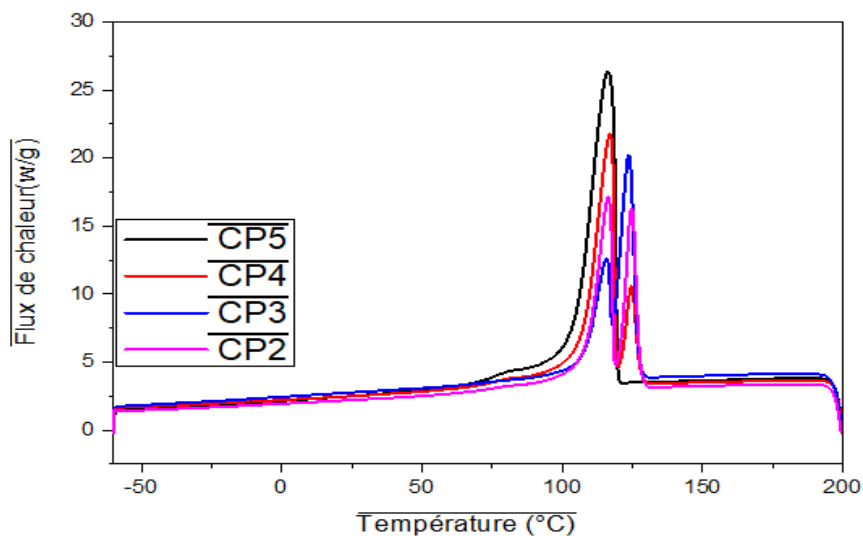


Figure III. 6: Courbes du premier refroidissement correspondant aux pics de cristallisation du PP, du PEBDr et des mélanges PP/PEBDr

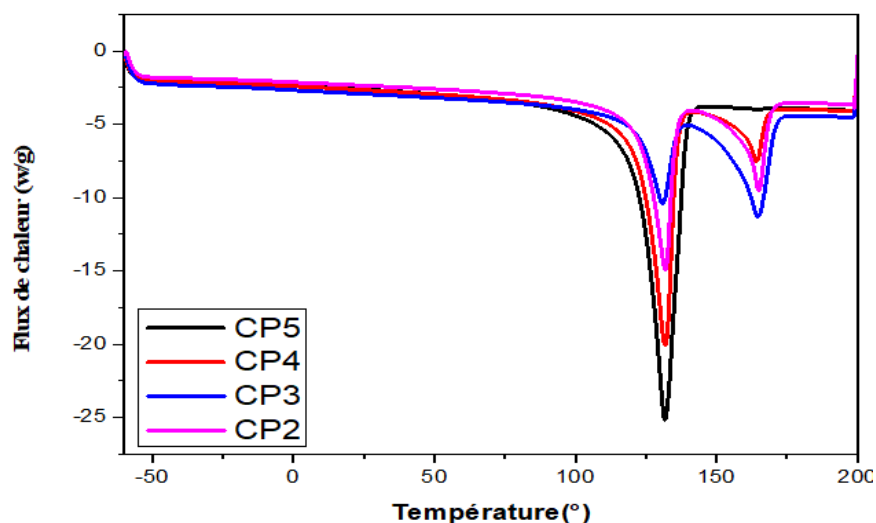


Figure III. 7: Courbes du second chauffage correspondant aux pics de fusion du PP, du PEBDr et des mélanges PP/PEBDr.

Tableau III. 4: Données de l'analyse DSC du PP, du PEBDr et de leurs mélanges.

Formulations	Phase PP					Phase PEBDr				
	T_f	ΔH_f	T_c	ΔH_c	X_c	T_f	ΔH_f	T_c	ΔH_c	X_c
	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(%)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(%)

PP	165.0	34.0	124,8	39.6	25.3	131.8	67.8	116.3	59.2	81.7
PEBDr	164.0	52.1	123.5	54.2	34.6	129.8	32.5	116.7	26.0	35.8
CP4	164.7	36.9	122.3	32.2	20.6	131.1	25.9	114.0	15.7	21.7
CP3	164.7	45.9	122.5	40.5	25.8	130.1	24,9	115.2	14.1	19.5
CP2	164.5	46.0	122.6	40.2	25.6	130.0	24.7	115.0	14.8	20.4

III. 3. 3 Caractérisation par analyse thermogravimétrique :

Les thermogrammes de perte de poids du PP et du mélange PP avec 25, 50 et 75 en masse de PEBDr obtenus sous atmosphère d'azote, sont présentés dans la Figure.III.8 et les données correspondantes sont présentées dans le tableau III.5. Les données obtenues ont été utilisées pour évaluer l'effet de la teneur en PEBDr sur les mélanges.

L'analyse TG révèle un schéma de décomposition en une seule étape à la fois dans le cas du PP, du PEBDr et de leurs mélanges, comme le montre le tableau III.5. L'échantillon de PP reste stable de 30 à 184 °C sans perte de poids de l'échantillon. Cette zone stable est suivie d'une décomposition lente à partir de 184°C - 436 °C, ou on observe une perte de poids d'environ 2 %. Une décomposition plus rapide commence ensuite jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement décomposé à 517°C avec un pic de température à 496 °C. Une perte de poids d'environ 59% a été enregistrée dans cette zone.

La dégradation du PP/PEBDr (75/25) suit un schéma similaire et ne présente qu'une seule étape de dégradation. La température de début de dégradation passe à 444°C lorsque la teneur en PEBDr passe de 0 à 25 %. De même, la température de pic passe à 506°C avec l'augmentation correspondante de la teneur en PEBDr. La perte de poids pour le mélange PP/PEBDr (75/25) est de 64%. Les données indiquent clairement que la dégradation des molécules de PP est légèrement retardée par la présence de PEBDr ce qui pourrait être dû à une plus grande interaction entre les molécules de PEBDr, Dans le cas des autres mélanges, on peut observer une zone autour de 460 °C et un pic principal à environ 500°C, tous deux devenant plus clairs et se déplaçant vers des valeurs plus faibles lorsque la teneur en PEBDr augmente. Ces échantillons subissent un schéma de dégradation en deux étapes. Au cours de la première étape de dégradation, la perte de poids correspond approximativement à la teneur en PP dans le mélange et s'est avérée dépendre de la teneur en PP. Les résultats montrent

également que le pic de température (T_{max2}) pour la seconde étape est la température de dégradation correspondant à celle du PEBDr. Plus de 60% de perte de poids se produit à ce stade, indiquant l'achèvement de la plupart des processus de dégradation. Les valeurs des températures de dégradation à 50% ($T_{50\%}$) pour les mélanges montrent que les mélanges PP/PEBDr (75/25) possèdent la valeur la plus basse, le mélange PP/PEBDr (25/75) possède la valeur la plus élevée. On constate donc que les mélanges PP/PEBDr (75/25) et PP/PEBDr (50/50) sont des compositions stables qui apportent une stabilisation maximale. Dans une étude réalisée par Walker et al [112] qui ont utilisé la DSC, l'ATG et la chimiluminescence (CL) pour évaluer la stabilité du polypropylène recyclé PP et du polyéthylène haute densité recyclé, ainsi que d'un mélange PP/PEHDr à 20 % en poids, il a été conclu que la DSC et l'ATG peuvent être utilisées pour évaluer la stabilité thermique du PP, du PE, et de leurs mélanges. Ces techniques montrent que le mélange et ses composants seuls subissent une dégradation substantielle juste au début des cycles de retraitement. Ils ont également constaté que la stabilité thermique du PE diminue avec le nombre de cycles de traitement, ce qui pourrait indiquer que les forces de cisaillement pendant le traitement induisent des scissions de chaîne de polymère, ce qui entraîne principalement leur raccourcissement et diminue leur stabilité thermique. Ainsi, les scissions ont prédominé pendant le traitement et aucune ramification de la chaîne ou réticulation n'a été observée. Le comportement du mélange a montré une tendance synergique, et n'a pas obéi à la "règle du mélange". Les essais CL ont montré que le mélange de PP et de PEHD est un système biphasé dans l'état fondu.

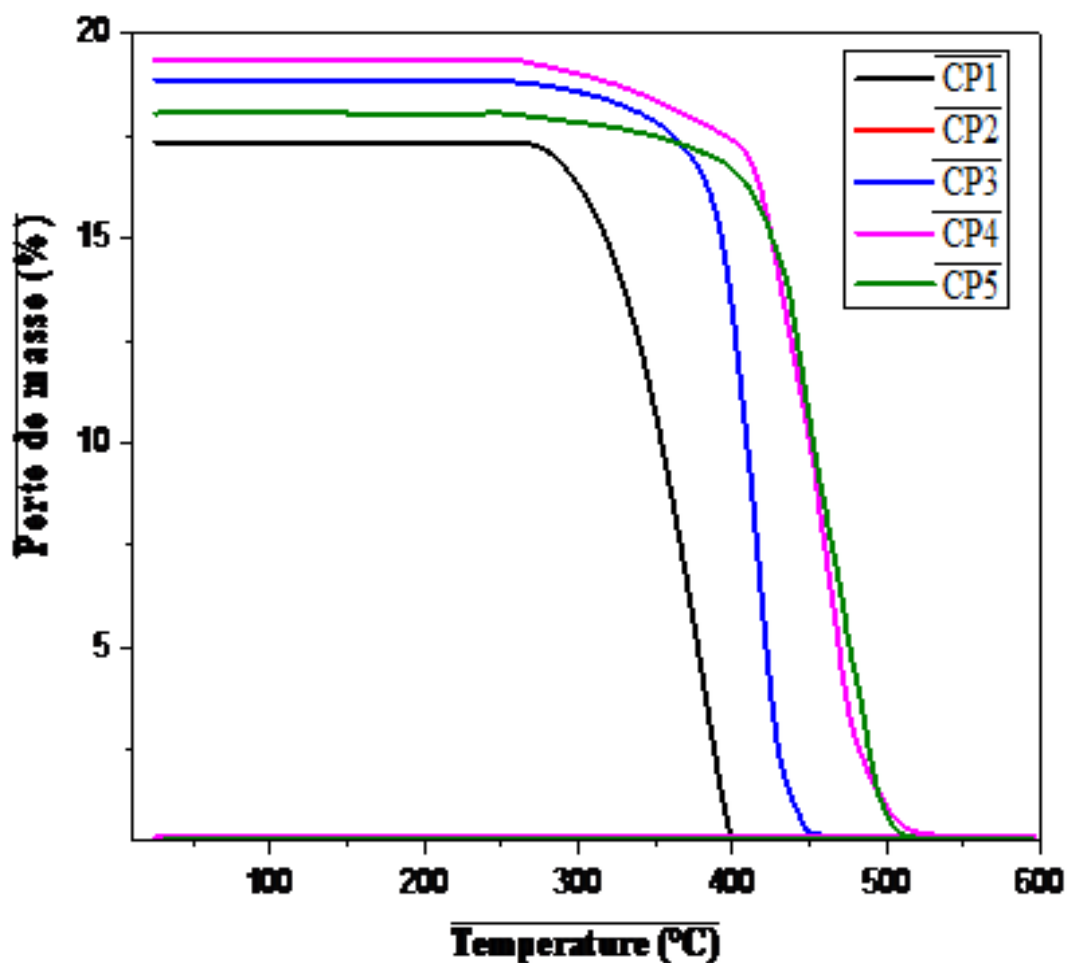


Figure III. 8: courbes ATG des mélanges binaires PP et PEBDr seuls.

Tableau III. 5: Données thermogravimétriques obtenues pour le PP, le PEBDr et les mélanges PP/PEBDr.

Formulations	T _{debut} (°C)	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{max} (°C)	T _{end} (°C)	R (%)
pp	242.7	373.6	411.1	417.6	452.7	2.0
PEBDr	354.3	449.2	467.2	469.2	493.1	2.4
CP4	365.6	430.0	470.6	474.1	508.7	6.4
CP3	360.8	437.6	470.5	473.6	508.0	6.3
CP2	375.4	428.3	465.6	470.1	497.6	4.1

III. 4 Caractérisation des mélanges PP/PEBDr compatibilisés

III. 4. 1 Evaluation des Propriétés en traction

Comme le montre la figure III.9 (a,b et c) et le tableau III.6 illustrent les résultats du test de traction, les meilleurs résultats ont été obtenus pour le mélange PP/PEBDr (75/25). Une augmentation significative des propriétés en traction a été obtenue avec les trois compatibilisants (module d'Young (de 503,2 MPa pour PP/PEBDr (75/25) à 588,6, 655,4 et 622,0 MPa pour, respectivement, PP/PEBDr/CAM, PP/PEBDr/CAM/SiO₂ et PP//CAM/SiO₂/IL) ; contrainte à la rupture (de 25.5 MPa pour PP/PEBDr (75/25) à 33,5, 34,1 et 31,8 MPa pour, respectivement, PP/PEBDr/CAM, PP/PEBDr/CAM/SiO₂ et PP/PEBDr/CAM/SiO₂/IL)) ; et allongement à la rupture (de 109.1% pour PP/PEBDr (75/25) à 954,6, 883,6 et 844,2 MPa pour, respectivement, PP/PEBDr/CAM, PP/PEBDr/CAM/SiO₂ et PP/PEBDr/CAM/SiO₂/IL). La présence de CAM, qui agit comme agent dispersant entre les deux polymères améliore l'adhérence interfaciale par laquelle le module d'Young, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture ont augmenté. Zhao et al. [47] ont étudié l'effet de divers compatibilisants sur les mélanges de PEHD, PP et PVC et ont constaté que le copolymère éthylène-méthacrylate de glycidyle offre une meilleure interface. Les améliorations relativement plus élevées du module d'Young, de la contrainte et de la déformation à la rupture ont été observées lors de l'ajout de CAM/nano-SiO₂. Le CAM agit comme un support de charge qui renforce le composite et améliore également l'adhérence entre le nano-SiO₂ et le polymère en favorisant une bonne dispersion du nano-SiO₂ dans la matrice polymère et une restriction subséquente de la mobilité des chaînes polymères [28, 30-32].

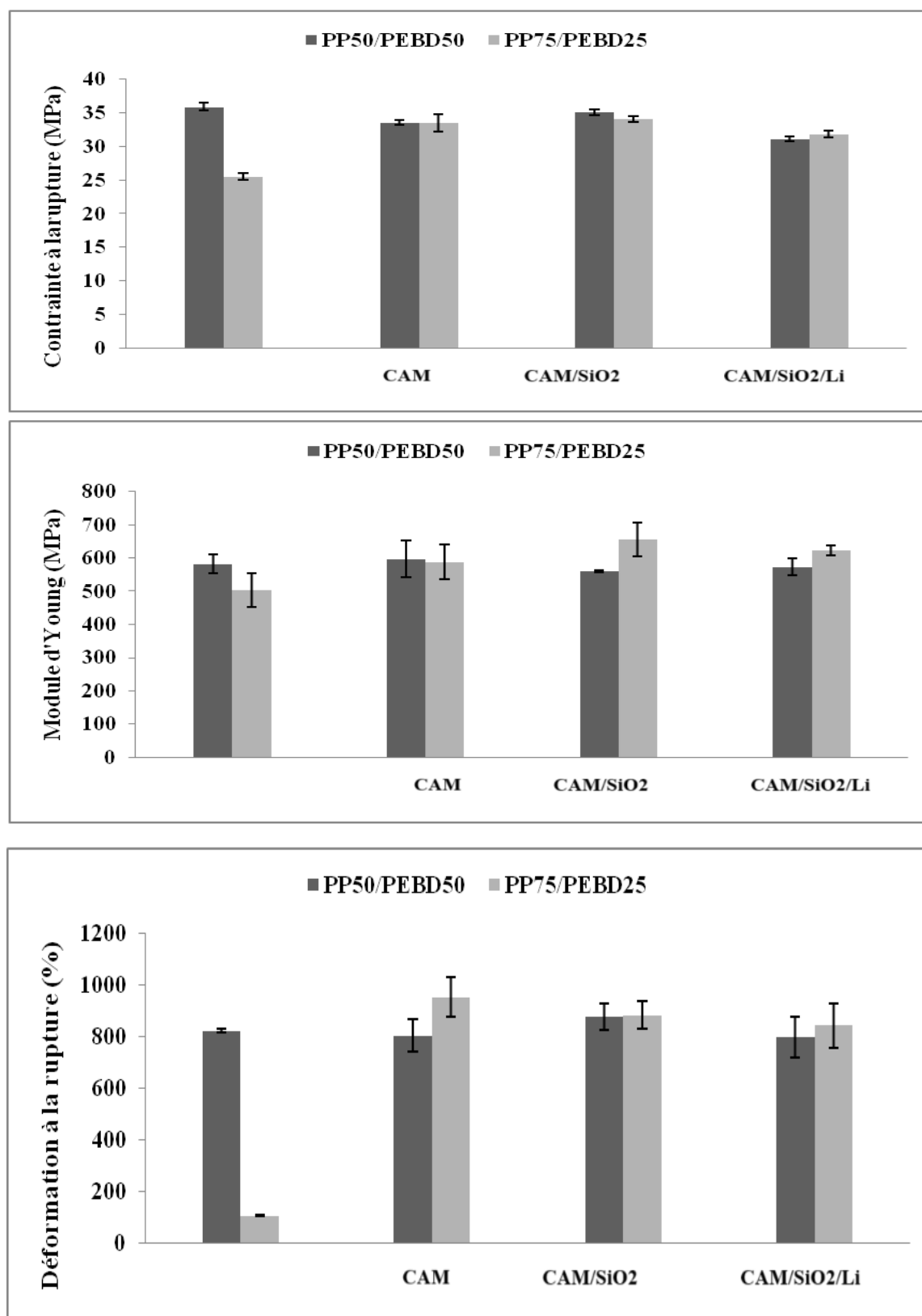


Figure III. 9: (a, b, c): Propriétés en traction des mélanges PP/PEBD sans et avec compatibilisants.

Tableau III. 6: Propriétés en traction des mélanges PP/PEBDr sans et avec compatibilisants.

Formulations	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture(%)
PP/PEBDr (50/50)	560.2±4.9	30.5±0.5	759.1±1.9
PP/PEBDr/CAM (50/50/5)	597.3±5.6	33.5±0.4	805.3±6.4
PP/PEBDr/CAM/SiO ₂ (50/50/5/3)	559.8±1.7	35.1±0.4	880.4±5.5
PP/PEBDr/CAM/SiO ₂ /LI (50/50/5/3/3)	572.2±2.4	31.1±0.4	799.5±1.6
PP/PEBDr (75/25)	581.9±2	35.5±0.5	824±6.2
PP/PEBDr/CAM (75/25/5)	561.0±2.5	33.5±1.3	937.0±0.0
PP/PEBDr/CAM/SiO ₂ (75/25/5/3)	655.4±5.9	34.1±0.4	883.6±5.3
PP/PEBDr/CAM/SiO ₂ /LI (75/25/5/3/3)	622.1±1.4	31.8±0.4	844.2±4.7

III. 4. 2 Analyse par calorimétrie différentielle à balayage

Les courbes de fusion et de cristallisation des seconds cycles de chauffage et de refroidissement des mélanges PP/PEBDr compatibilisés avec CAM, CAM/SiO₂ et CAM/SiO₂/LI ont été analysées (figure III.10 et figure III.11). Les données correspondantes figurent au tableau III.7. Des caractéristiques intéressantes peuvent être obtenues à partir de ces résultats. Deux pics de fusion sont apparents dans les thermogrammes. Les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c) des phases PP et PEBDr sont déterminées au maximum des pics de fusion et de cristallisation. Les mélanges ont des pics endothermiques dans deux régions différentes. Le pic de fusion à environ 132°C a été attribué au PEBDr et le second pic à environ 165°C au PP en l'absence des agents compatibilisants dans les mélanges. Globalement, T_f et T_c de chaque constituant des mélanges compatibilisés sont restées pratiquement constantes (163,6-164,7°C et 129,8-131,8°C pour T_f du PP et du PEBDr,

respectivement ; 122,2-123,8°C et 114,0-117,4°C pour T_c du PP et du PEBDr, respectivement).

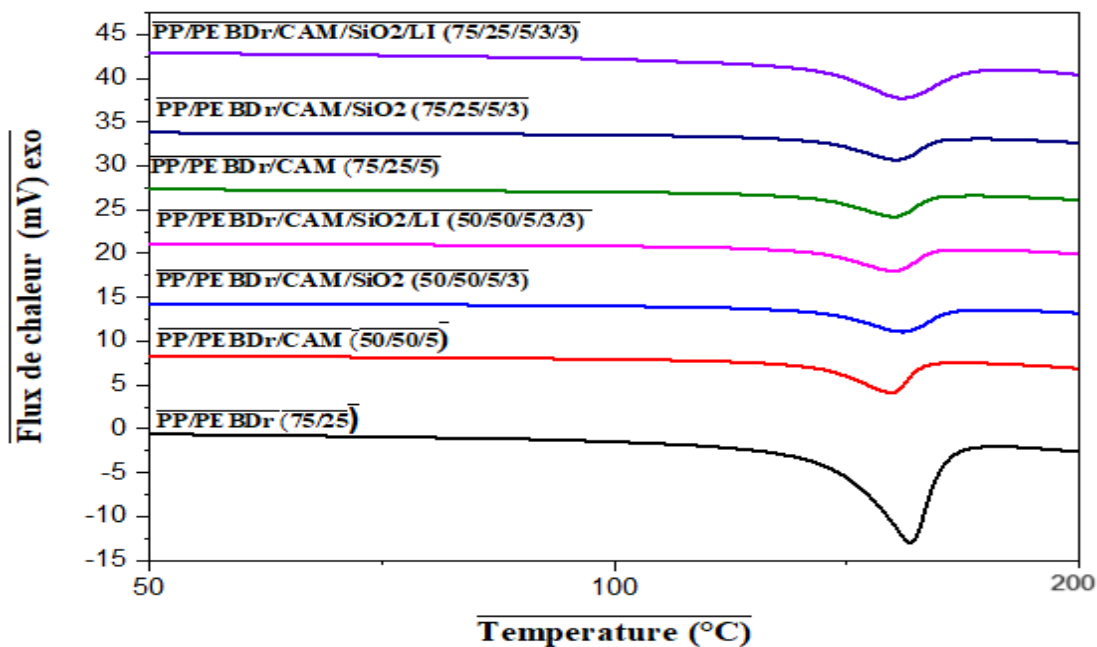


Figure III.10 : Courbes du premier refroidissement correspondant aux pics de cristallisation des mélanges PP/PEBDr compatibilisés par CAM, CAM/SiO₂ et CAM/ SiO₂/Li.

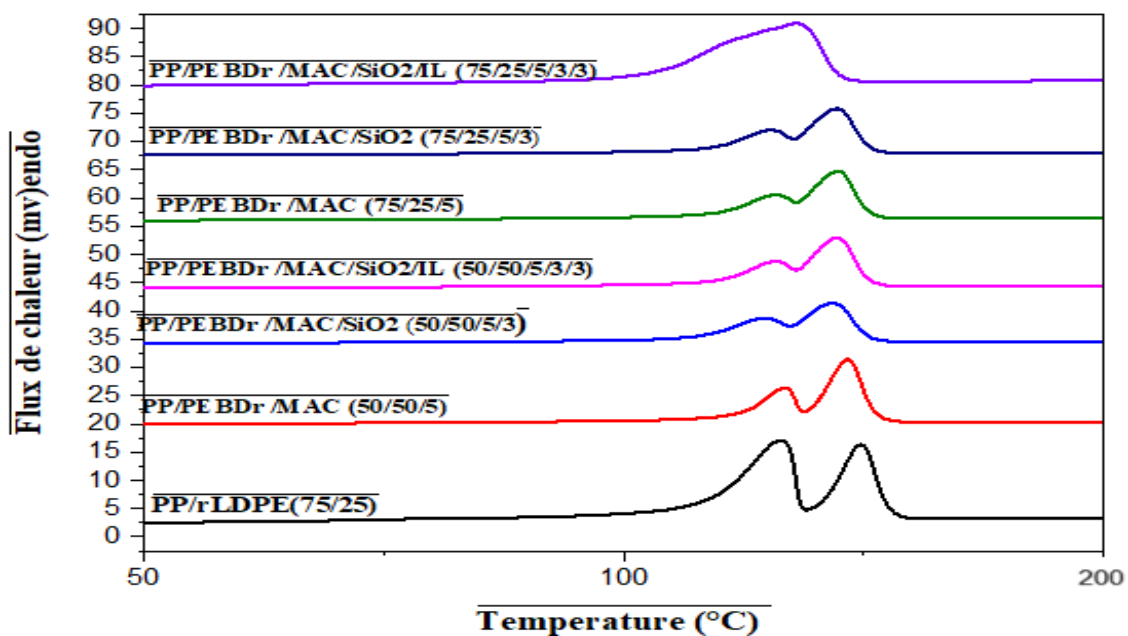


Figure III. 11: Courbes du second chauffage correspondant aux pics de fusion des mélanges PP/PEBDr compatibilisés par CAM, CAM/SiO₂ et CAM/ SiO₂/Li.

Tableau III. 7: Température de fusion (T_f), enthalpie de fusion (ΔH_f), température de cristallisation (T_c), enthalpie de cristallisation (ΔH_c) et degré de cristallinité (X_c) des mélanges compatibilisés.

Formulations	Phase PP					Phase PEBDr				
	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X (%)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X (%)
PP/PEBDr (50/50)	164.6	50.2	123.8	52.1	49.8	130.9	29.8	115.4	24.3	36.2
PP/PEBDr /CAM (50/50/5)	164.7	28.8	122.8	31.0	29.7	131.4	69.2	115.7	55.9	38.5
PP/PEBDr /CAM/SiO ₂ (50/50/5/3)	163.6	32.9	123.9	37.1	35.5	130.3	68.3	117.4	57.8	39.9
PP/PEBDr /CAM/SiO ₂ /Li (50/50/5/3/3)	164.1	29.2	123.6	29.4	28.2	130.7	68.1	116.6	56.0	38.6
PP/PEBDr (75/25)	165.0	34.0	124.8	39.6	25.3	131.8	67.8	116.3	59.2	30.4
PP/PEBDr /CAM (75/25/5)	164.0	52.0	123.5	54.5	34.7	130.0	28.9	116.8	24.7	34.1
PP/PEBDr /CAM/SiO ₂ (75/25/5/3)	164.0	52.1	123.5	54.2	34.6	129.8	32.5	116.7	26.0	35.8
PP/PEBDr /CAM/SiO ₂ /Li (75/25/5/3/3)	164.6	50.1	122.8	46.4	29.7	130.2	28.0	115.1	18.5	25.5

III.4.3 Analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique est un paramètre très important pour les matériaux polymères car elle est souvent le facteur limitant à la fois pour la transformation et pour les applications finales [50]. La figure.III.12. illustre l'évolution de la perte de masse des différents mélanges Les données des thermogrammes des mélanges PP/PEBDr compatibilisés sont données dans le Tableau.III.8. Quel que soit le compatibilisant introduit dans le mélange PP/PEBDr, la température maximale de décomposition des matériaux a augmenté sensiblement ((491,9, 493,1 et 499,5°C) pour PP/PEBDr/CAM, PP/PEBDr/CAM/SiO₂ et PP/PEBDr/CAM/SiO₂/LI, respectivement), comparativement au PP (360°C). En fait, l'amélioration de la stabilité thermique peut être liée à l'effet barrière du SiO₂ [50]. Même le CAM a agi comme agent dispersant entre les polymères, ce qui a amélioré l'adhésion interfaciale, et le nano-SiO₂ inhibant la diffusion des molécules d'oxygène nécessaires pour déclencher la dégradation oxydative en créant un "chemin tortueux" dans la matrice [51]. Un effet barrière dû au nanoSiO₂ peut également ralentir le taux de perte de masse en empêchant l'échappement des produits volatils dus au processus de dégradation thermique des nanocomposites [50]. Dans le

cas du compatibilisant CAM/SiO₂/LI, les températures T_d (347,1 °C), $T_{50\%}$ (466,6 °C) et T_{max} (499,6 °C) sont améliorées. Ceci est probablement attribué à une meilleure dispersion du nano-SiO₂ qui augmente la longueur du chemin tortueux ce qui empêche la diffusion des gaz de décomposition [51]. Une autre raison de cette amélioration pourrait être la plus grande stabilité thermique du liquide ionique [52]. Ces liquides ioniques phosphonium à longues chaînes alkyles sont utilisés ici comme nouveaux agents de compatibilisation dans les mélanges de polymères. En contrôlant la nature chimique du contre-anion, la stabilité thermique intrinsèque des liquides ioniques a été étudiée. Selon la littérature, la combinaison de l'anion associé au cation organique joue un rôle fondamental sur la stabilité thermique des sels de phosphonium [67-69]. En fait, l'utilisation de l'anion TFSI combiné au cation phosphonium entraîne une augmentation de la température de dégradation d'environ 20°C, par rapport aux mélanges compatibilisés par CAM qui est réduite à environ 479,6°C. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [108].

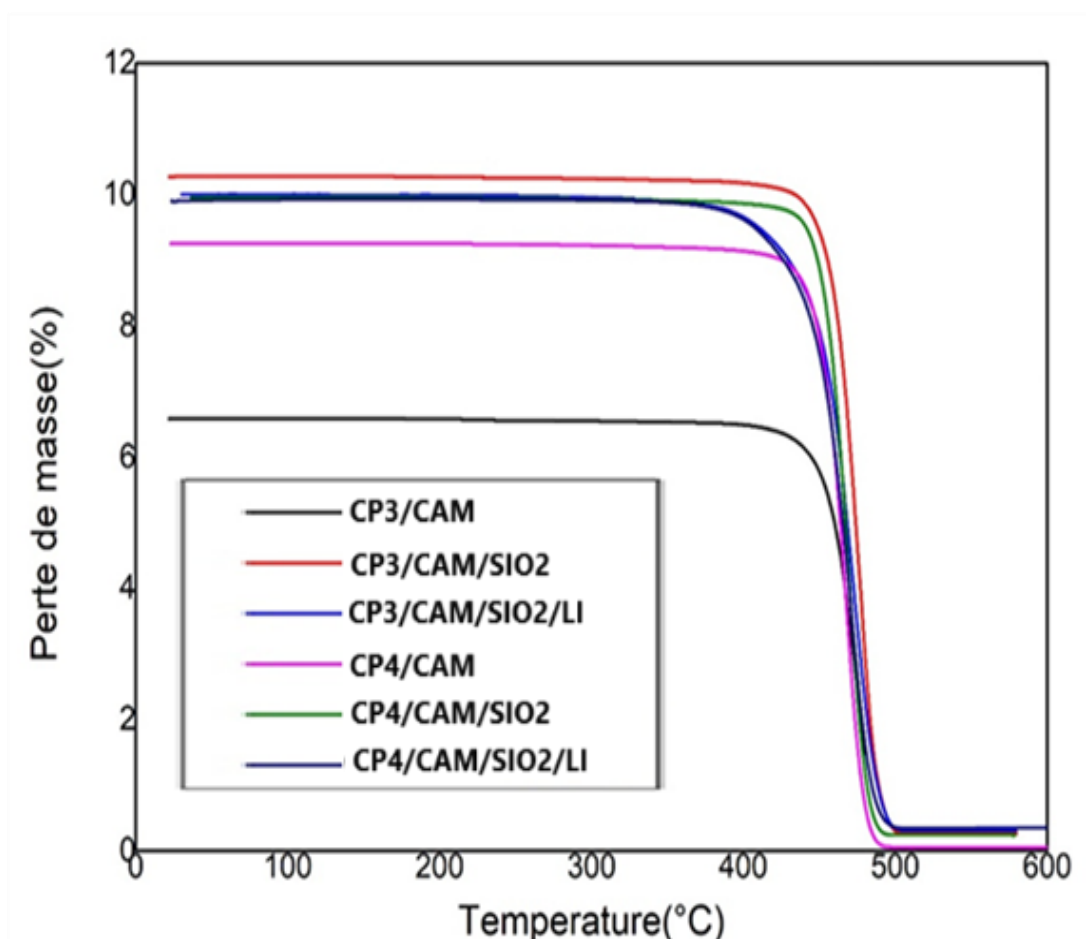


Figure III. 12: Courbes ATG des mélanges PP/PEBDr compatibilisés par CAM, CAM/SiO₂ et CAM/SiO₂/Li.

Tableau III. 8 : Données thermogravimétriques des mélanges PP/PEBDr et des mélanges compatibilisés.

Formulations	Td(°C)	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{max} (°C)	S(%/°C)	R (%)
CP3	322.5	425.6	464.2	476.2	-0.3	3.2
CP3/CAM (50/50/5)	336.5	446.4	470.6	479.5	-0.2	5.2
CP3/CAM /SiO ₂ (50/50/5/3)	341.8	452.1	473.6	499.8	0.3	2.9
CP3/CAM /SiO ₂ /I (50/50/5/3/3)	313.9	429.4	467.4	499.2	-0.2	3.3
CP4	335.6	429.7	466.3	477.3	0.4	3.1
CP4/CAM (75 /25/5)	333.3	444.7	464.4	491.9	-0.3	5.2
CP4/CAM/SiO ₂ (75/25/5/3)	354 .3	448.7	467.4	493.1	-0.3	2.4
CP4/CAM/SiO ₂ /LI (75/25/5/3/3)	347.1	428.2	466.4	499.5	-0.2	3.5

T_d: Température de début de dégradation, T_{10%}: Température à 10% de perte de masse, T_{50%}: Température à 50% de perte de masse, T_{max}: Température de décomposition maximale, S: Vitesse de dégradation. R : résidu.

III. 4. 4 Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est utilisée pour caractériser les changements structuraux qui se produisent dans les polymères cristallins à la suite du mélange. Le diagramme de diffraction des rayons X des mélanges PP/PEBDr compatibilisés est illustré dans la (figure III.13) par une fonction d'angle de Bragg (2θ) et les données correspondantes sont présentées dans le tableau III.9. Pour le PEBDr, deux pics typiques à $2\theta = 21,4^\circ$ et $2\theta = 23,6^\circ$ correspondant respectivement aux plans cristallographiques (110) et (200) de la forme orthorhombique du polyéthylène superposé au halo amorphe sont observés [70] Les pics de diffraction à $2\theta = 14,2^\circ$, $17,0^\circ$, $18,8^\circ$ et $20,0^\circ$ sont respectivement attribués aux plans (110), (040), (130) et (111) du PP. Les pics de récupération entre $21,1^\circ$ et $22,1^\circ$ sont corrélés à une combinaison de phase (131 et 041) et de phase (301) de PP. Enfin, le petit pic observé à $25,4^\circ$ est lié à la forme du PP (060) [52]. En ajoutant les compatibilisants (Figure III.13), la courbe reste la même qu'auparavant. Par conséquent, les compatibilisants n'ont pas altéré la structure cristalline de ce mélange binaire. En ce qui concerne le nano-SiO₂, on peut observer un seul

pic de réflexion sur $2\theta = 26,5^\circ$ pour les mélanges. Ainsi, l'absence du pic de diffraction " intercalé " à une valeur inférieure à 2θ suggère que le nano-SiO₂ est dilaté à la température de traitement pendant le mélange à chaud. De plus, aucun nouveau pic de diffraction n'a pu être observé pour les mélanges PP /PEBDr, ce qui indique que l'utilisation de charges nano-SiO₂n'a aucune influence significative sur la structure cristalline des mélanges PP/PEBDr. Cependant, les variations de l'intensité relative des pics de diffraction de la matrice PP/PEBDr causées par l'addition de CAM, nano-SiO₂ et LI peuvent affecter le degré de cristallinité et donc les propriétés physiques finales des composites résultants.

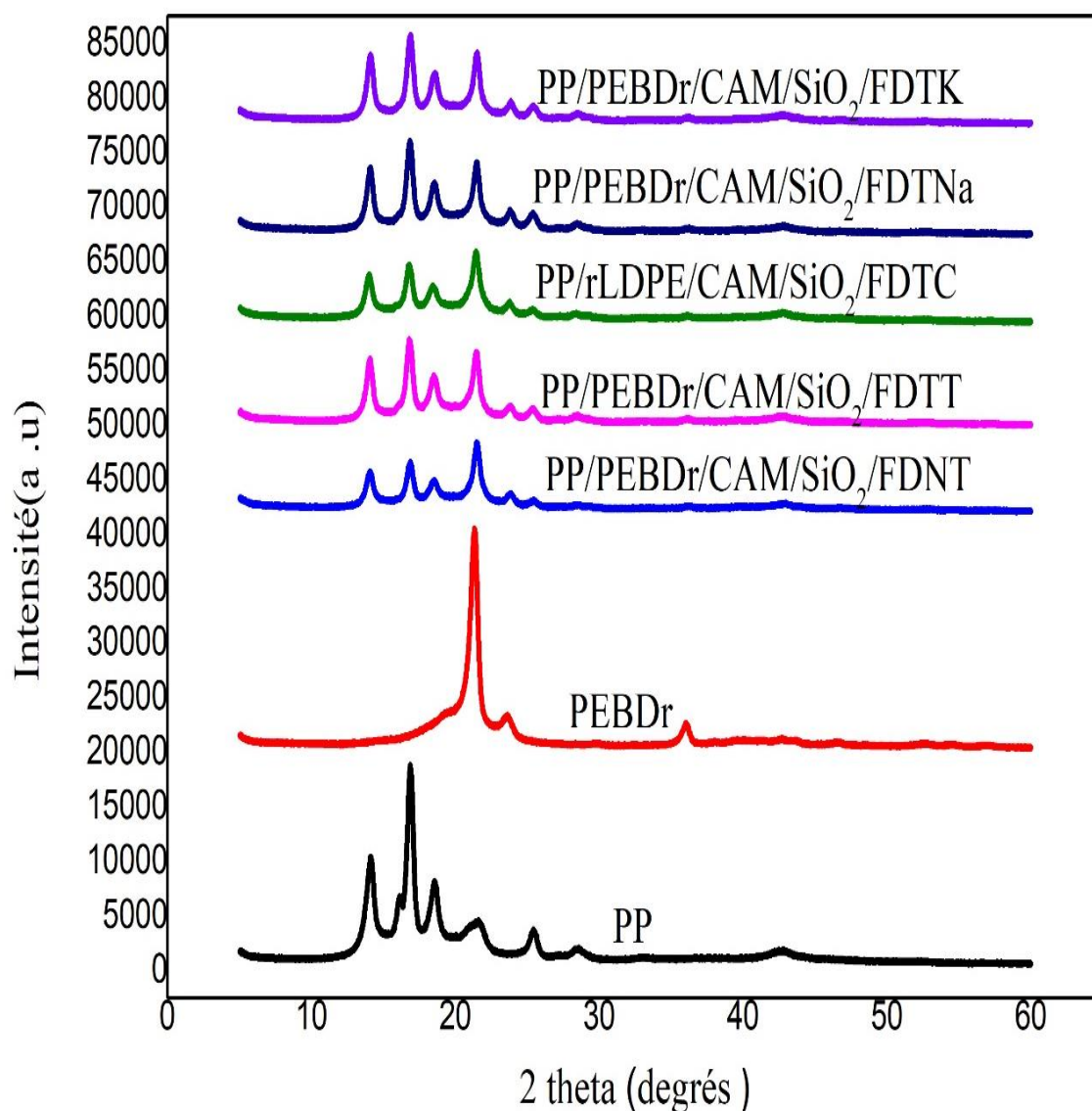


Figure III. 13: Diagrammes DRX des mélanges PP/PEBDr compatibles par CAM, CAM/SiO₂ et CAM/SiO₂/Li.

Tableau III. 9: Taux de cristallinité (X_c (%)) des mélanges PP/PEBDr en l'absence et en présence de compatibilisants.

Formulations	X_c (%) du PP	X_c (%) du PEBDr
PP	38.6	-
PEBDr	-	53.4
PP/PEBDr /CAM (50/50/5)	29.5	38.3
PP/PEBDr /CAM/SiO ₂ (50/50/5/3)	35.3	39.7
PP/PEBDr /CAM/SiO ₂ /LI (50/50/5/3/3)	28.0	38.4
PP/PEBDr /CAM (75/25/5)	34.5	34.4
PP/PEBDr /CAM/SiO ₂ (75/25/5/3)	34.5	35.5
PP/PEBDr /CAM/SiO ₂ /LI (75/25/5/3/3)	29.4	25.3

III. 4. 5 Analyse par microscope électronique a balayage

La morphologie des mélanges compatibilisés a été observée par MEB afin d'évaluer l'état de dispersion de CAM, nano-SiO₂ et LI-TFSI dans la matrice PP/PEBDr ainsi que l'évolution de la dispersion et l'adhésion interfaciale entre le PP et le PEBDr (Figure.III. 14). Le problème d'agglomération du nano-SiO₂ hydrophile dans la matrice polymère semble être dû à sa nature et à son rapport surface/volume élevé.

En présence de CAM, on observe simultanément une réduction de la tension interfaciale et une amélioration de l'adhérence interfaciale. En effet, ce copolymère doit être situé dans la zone interfaciale entre PP/PEBDr et nano-SiO₂ en raison des interactions polaires telles que les liaisons hydrogènes entre les groupes carboxyles de l'agent greffant et les groupes hydroxyles de surface de nano-SiO₂, ainsi que les interactions entre les chaînes polypropylène et les parties non polaires de l'agent greffant. L'amélioration de l'état de dispersion et l'homogénéisation de la distribution granulométrique des agrégats de nano-SiO₂ à l'aide d'un agent greffant observés dans cette étude sont similaires à celles rapportées par Byrne et McNally [109] dans leur étude sur l'effet du polypropylène maléique sur les propriétés mécaniques et morphologiques du PA6/PP/organo-granulés de nanocomposites moulés par injection. Plus récemment, Leroy et al. [110] ont montré que l'utilisation de nanoparticules dans un mélange de polymères agit comme un émulsifiant qui stabilise le mélange [109].

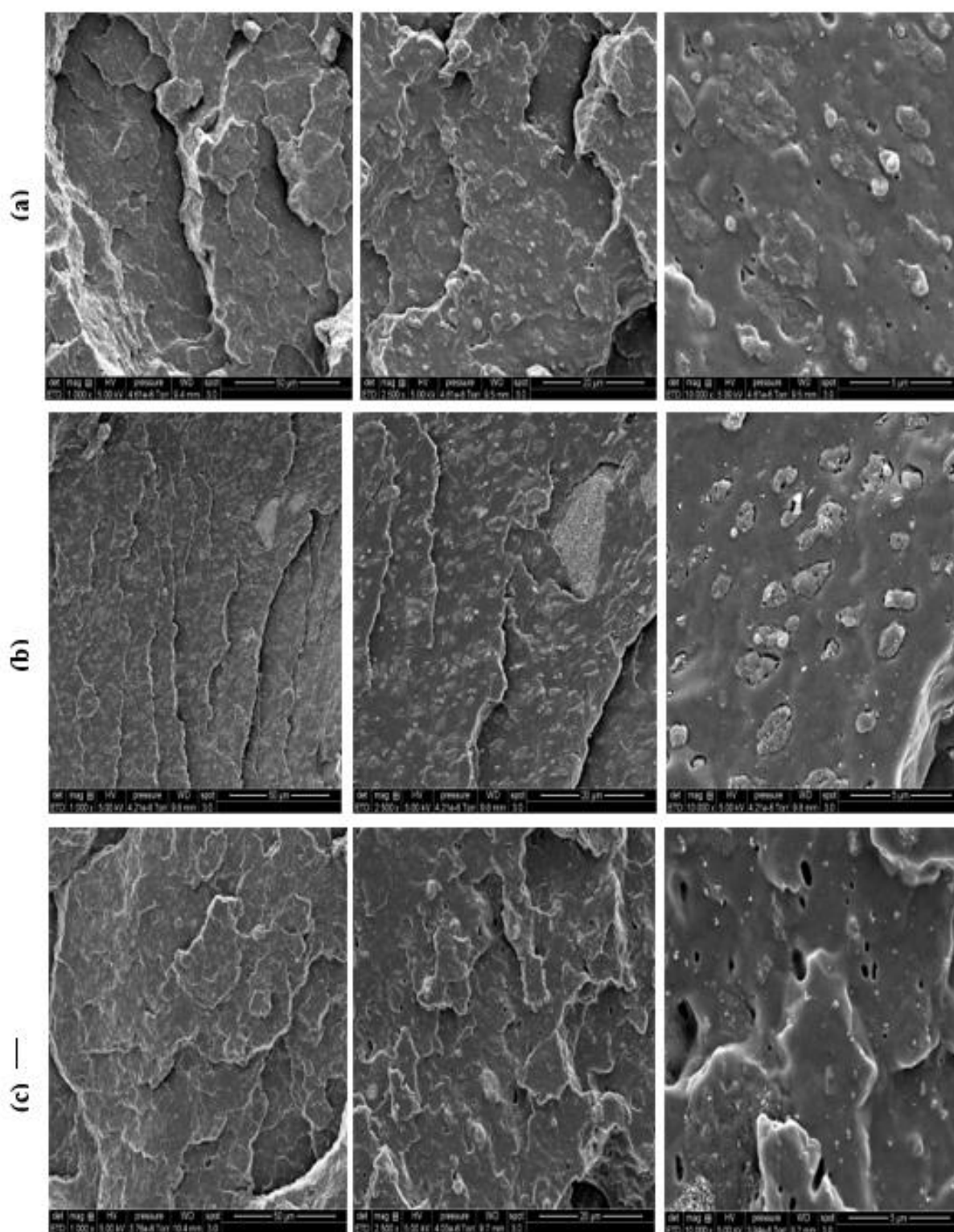


Figure III. 14 : Micrographies MEB des mélanges compatibilisés : a) PP/PEBDr/CAM (75/25/5) b) PP/PEBDr /CAM/SiO₂ (75/25/5/3) et c) PP/PEBDr /CAM/SiO₂/LI (75/25/5/3/3).

III. 5 Caractérisation des biocomposites

III. 5. 1 Propriétés en traction

Plusieurs paramètres des biocomposites, à savoir le module d'Young, la contrainte et l'allongement à la rupture ont été considérés (figures III.15 (a, b, c)). Les résultats ont été regroupés dans le tableau III.10. L'effet de l'introduction de fibres disséminées dans le polymère et leur influence sur les propriétés des biocomposites a été étudié. Il a été observé que l'introduction de fibres de diss non traitées dans les composites a diminué de façon spectaculaire les propriétés comme le montre la figure 4. Cependant, les traitements se sont avérés changer la nature entière des fibres [26] et donc les propriétés des composites renforcés par les fibres traitée sont été améliorés par rapport à celles des composites renforcés par les fibres non traitées. Par exemple, selon [27], le traitement thermique aurait augmenté la cristallinité des fibres et réduire l'humidité. Par conséquent, une amélioration de l'adhérence des fibres/matrices des composites a été atteinte. Ainsi les biocomposites renforcés par des fibres traitées thermiquement (CFDTT) sont considérés comme les formulations les moins compromettantes des propriétés des biocomposites par rapport a celles des formulations composites sans fibres.

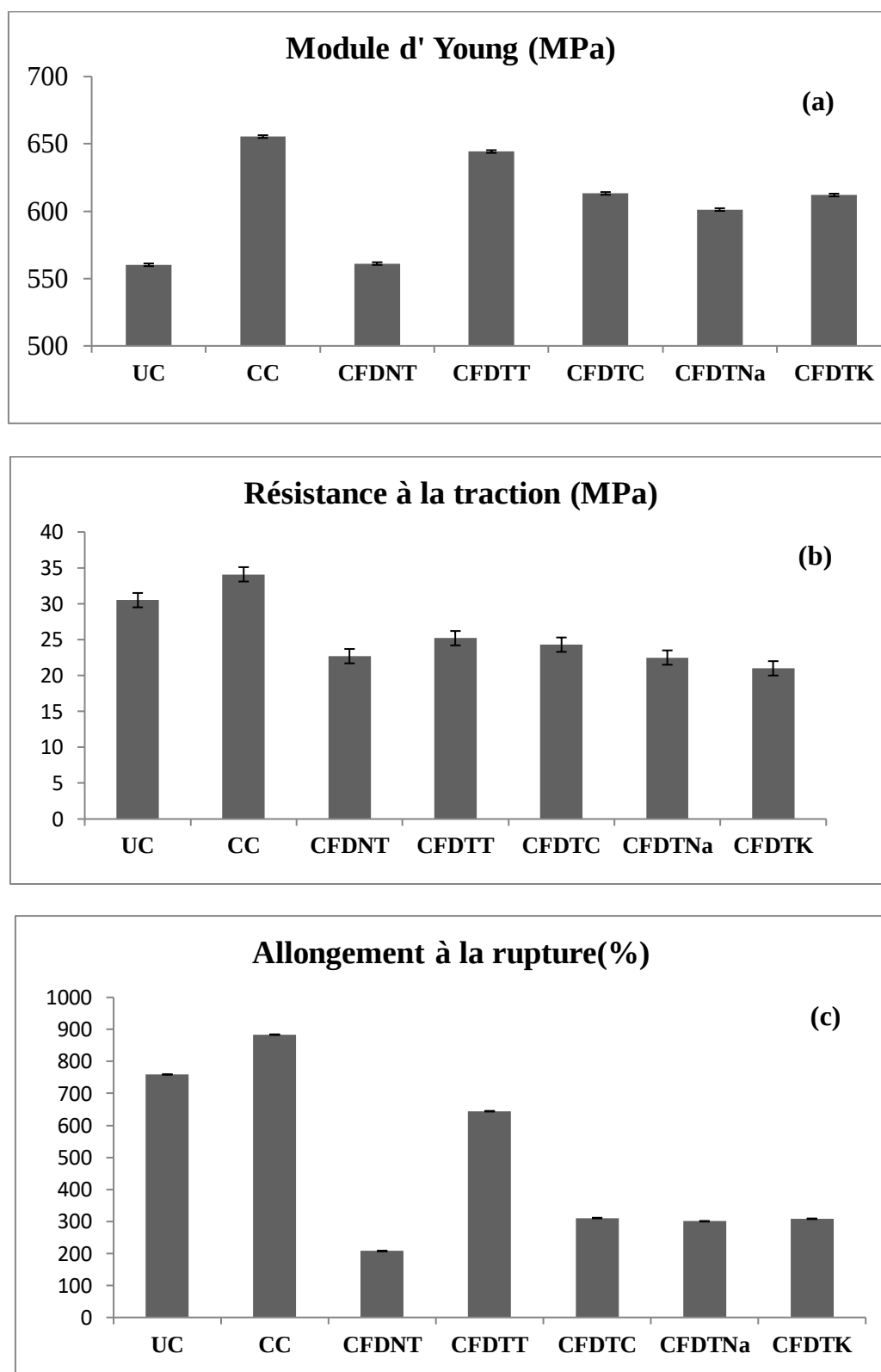


Figure III. 15 : Propriétés de traction des mélanges PP/PEBDr et des biocomposites.

Tableau III. 10 : Propriétés de traction des mélanges PP/PEBDr et biocomposites.

Formulations	Module de Young (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture(%)
UC	560.2±4.9	30.5±0.5	759.1±1.9
CC	655.4±5.9	34.1±0.4	883.6±5.3
CFDNT	561.1±2.1	22.7±0.8	207.5±9.6
CFDFT	644.3±1.0	25.2±1.7	644.3±6.6
CFDTC	613.2±6.8	24.3±1.7	310.5±8.3
CFDTNa	601.2±4.8	22.5±1.0	300.5±8.3
CFDTK	612.0±5.2	21.0±1.7	308.3±4.5

III. 5. 2 Caraterisation par analyse thermogravimétrique

Les résultats illustrés par la figure III.16 et mentionnés dans le tableau III.11 montrent que le composite renforcé par 5% de fibres de diss présente une diminution de la dégradation initiale et une augmentation de la température maximale du PP. Ces résultats indiquent que la stabilité des composites est influencée par l'ajout de petites quantités de fibres de diss. En revanche, la température à 10% de perte de masse du biocomposite PP/PEBDr /CAM/SiO₂/FDFT (436,7°C) est supérieure à celle à 10% de perte de masse des deux biocomposites PP/PEBDr/CAM/SiO₂/FDNT (429,4°C) et PP/PEBDr/CAM/SiO₂ (427,7°C), ce qui suggère que la stabilité thermique est meilleure en présence des FDFT.

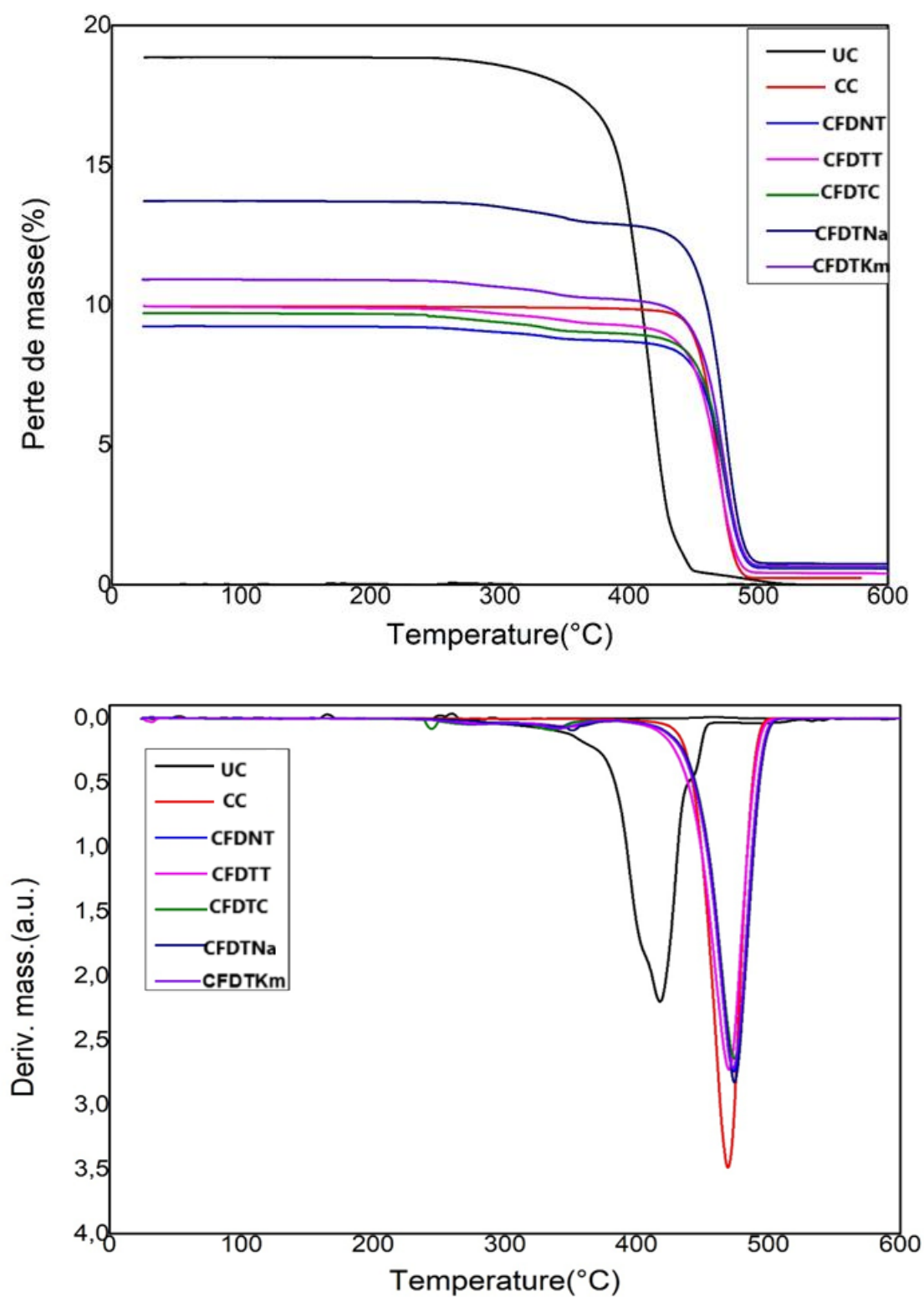


Figure III.16 : (a, b): courbes de pertes de masse et dérivées de perte de masse des différentes formulations des composites.

Tableau III. 11 : Données thermogravimétriques obtenues pour les différentes formulations des composites et biocomposites.

Formulations	T _{debut} (°C)	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{max} (°C)	T _{end} (°C)	R (%)
UC	242.7	373.6	411.1	417.6	452.7	2.0
CC	354.3	449.2	467.2	469.2	493.1	2.4
CFDNT	365.6	430.0	470.6	474.1	508.7	6.4
CFDTT	360.8	437.6	470.5	473.6	508.0	6.3
CFDTC	375.4	428.3	465.6	470.1	497.6	4.1
CFDTNa	378.9	436.4	470.9	474.1	507.4	5.5
CFDTKm	367.8	433.7	469.8	473.1	506.7	6.0

III. 5. 3. Analyse calorimétrique différentielle à balayage

Les courbes de fusion et de cristallisation des seconds cycles de chauffage et de refroidissement des biocomposites à base de mélanges PP/PEBDr compatibilisés ont été analysées (Figures III.17 a, b). Les données correspondantes figurent dans le tableau III.12. Des caractéristiques intéressantes peuvent être obtenues à partir de ces résultats. Deux pics de fusion sont apparents (Figure.III.17). Les mélanges ont des pics endothermiques dans deux régions différentes. Le pic de fusion à environ 132°C a été attribué au PEBDr et le second pic à environ 165°C au PP en l'absence d'agents compatibilisants dans les mélanges. Globalement, T_f et T_c de chaque constituant des mélanges compatibilisés et des biocomposites sont restées pratiquement constantes (163,6-164,7°C et 129,8-131,8°C respectivement pour T_f du PP et du PEBDr ; 122,2-123,8°C et 114,0-117,4°C respectivement pour T_c du PP et du PEBDr). Ces valeurs sont restées pratiquement constantes après l'introduction des compatibilisants, prouvant leur bonne dispersion dans la matrice polymère. Ainsi, les températures de fusion sont demeurées dans la plage de 129,8 à 131,8 °C et de 163,6 à 164,7 °C pour le PEBDr et le PP, respectivement. De même, les températures de cristallisation sont comprises entre 114,0 et 117,4°C et 122,2 et 123,8°C pour les mêmes constituants, le X_c de chaque constituant des mélanges diminue lorsque la teneur du constituant correspondant diminue. Une diminution de X_c des constituants cristallins dans les

mélanges par rapport aux polymères seuls est généralement observée lorsqu'il y a des interactions spécifiques entre les constituants [110]. Xc de chaque constituant du mélange a augmenté avec l'addition des FDNT, FDTC et FDTT, respectivement [111]. Le traitement thermique n'affecte pas beaucoup la surface des fibres. Seule une augmentation de la cristallinité et l'élimination de l'humidité a eu lieu pour les fibres de diss après traitement thermique. L'augmentation de la cristallinité des fibres a également été observée par Gui et al [55]. IL en résulte une amélioration de l'adhérence fibre/matrice. L'ajout des FDNT, des FDTT et des FDTC au PP/PEBDr a affecté la cristallinité du PP et du PEBDr.

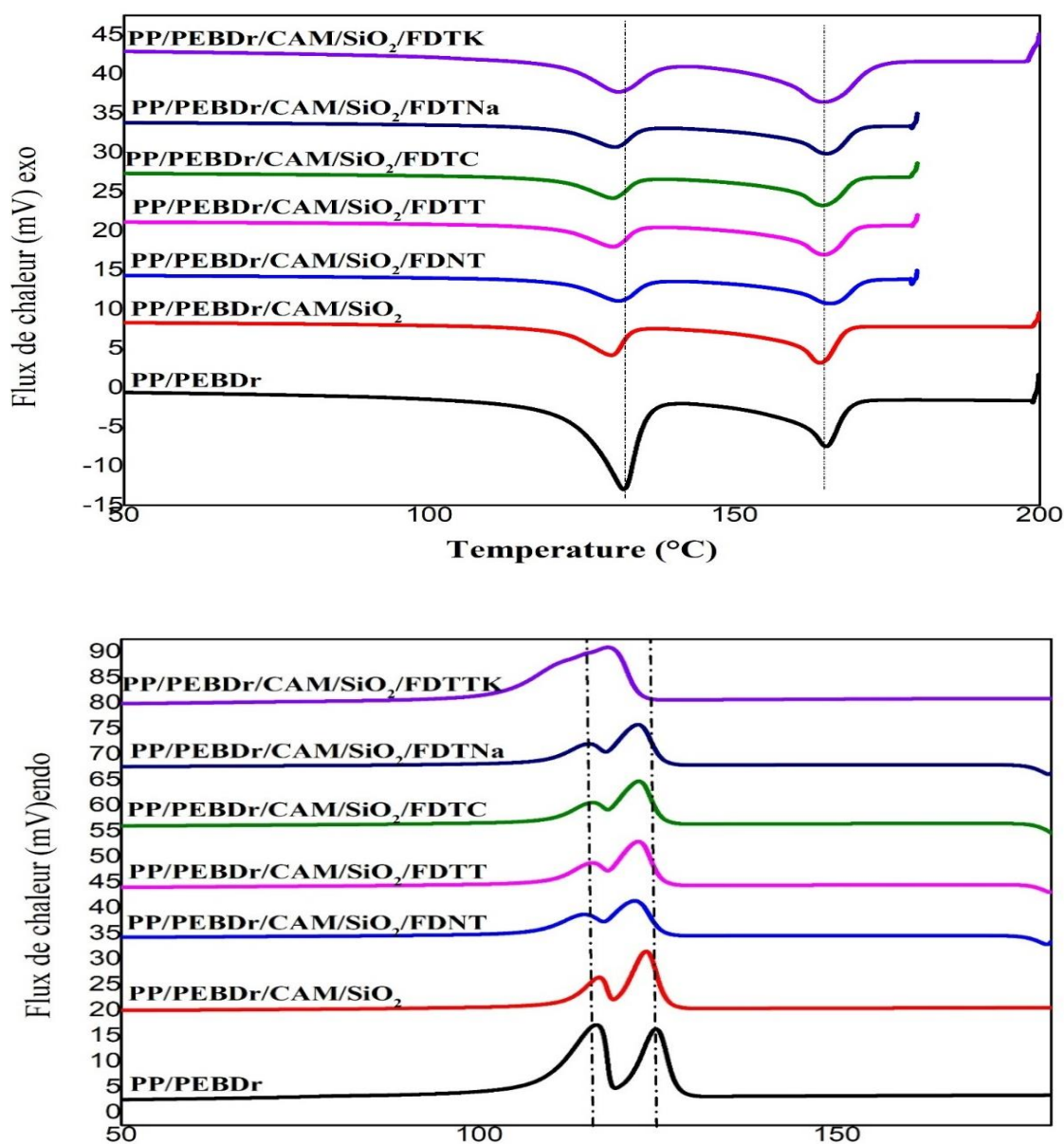


Figure III. 17: (a, b) : Courbes du premier refroidissement et de 2eme chauffage correspondant aux pics de cristallisation et de fusion des différentes formulations de biocomposites.

Tableau III.12 : Données de l'analyse DSC pour les différentes formulations de biocomposites.

Formulations	Phase PP					Phase PEBDr				
	T _f	ΔH _f	T _c	ΔH _c	X _c	T _f	ΔH _f	T _c	ΔH _c	X _c
	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(%)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(%)
UC	165.0	34.0	124,8	39.6	25.3	131.8	67.8	116.3	59.2	81.7
CC	164.0	52.1	123.5	54.2	34.6	129.8	32.5	116.7	26.0	35.8
CFDNT	164.7	36.9	122.3	32.2	20.6	131.1	25.9	114.0	15.7	21.7
CFDTT	164.7	45.9	122.5	40.5	25.8	130.1	24.9	115.2	14.1	19.5
CFDTC	164.5	46.0	122.6	40.2	25.6	130.0	24.7	115.0	14.8	20.4
CFDTNa	164.1	40.5	125.3	33.9	24.6	130.4	24.4	117.5	14.3	19.7
CFDTK	164.6	38.5	-	-	-	130.9	21.1	-	-	-

III.5. 4 Caractérisation par DRX

L'addition de fibres (FDNT, FDTT et FDTC) n'affecte pas la forme de la courbe comme indiqué sur la figure.III.18. Par conséquent, ces fibres n'ont pas pu modifier la structure cristalline de ce mélange binaire. Pour le nano-SiO₂, un seul pic de réflexion à $2\theta = 26,5^\circ$ peut être observé pour les mélanges, de sorte que l'absence du pic de diffraction à une valeur inférieure à 2θ suggère que le nano-SiO₂ est dispersé lorsque la température augmente pendant le mélange en fusion. De plus, aucun nouveau pic de diffraction n'a pu être observé pour les mélanges PP/PEBDr, ce qui indique que l'utilisation de charges nano-SiO₂ n'a pas d'influence notable sur la structure cristalline du mélange PP/PEBDr. Toutefois, les variations de l'intensité relative des pics de diffraction de la matrice PP/PEBDr causées par l'addition des fibres FDNT, FDTT et FDTC peuvent affecter le degré de cristallinité et donc affecter les propriétés physiques finales des composites obtenus.

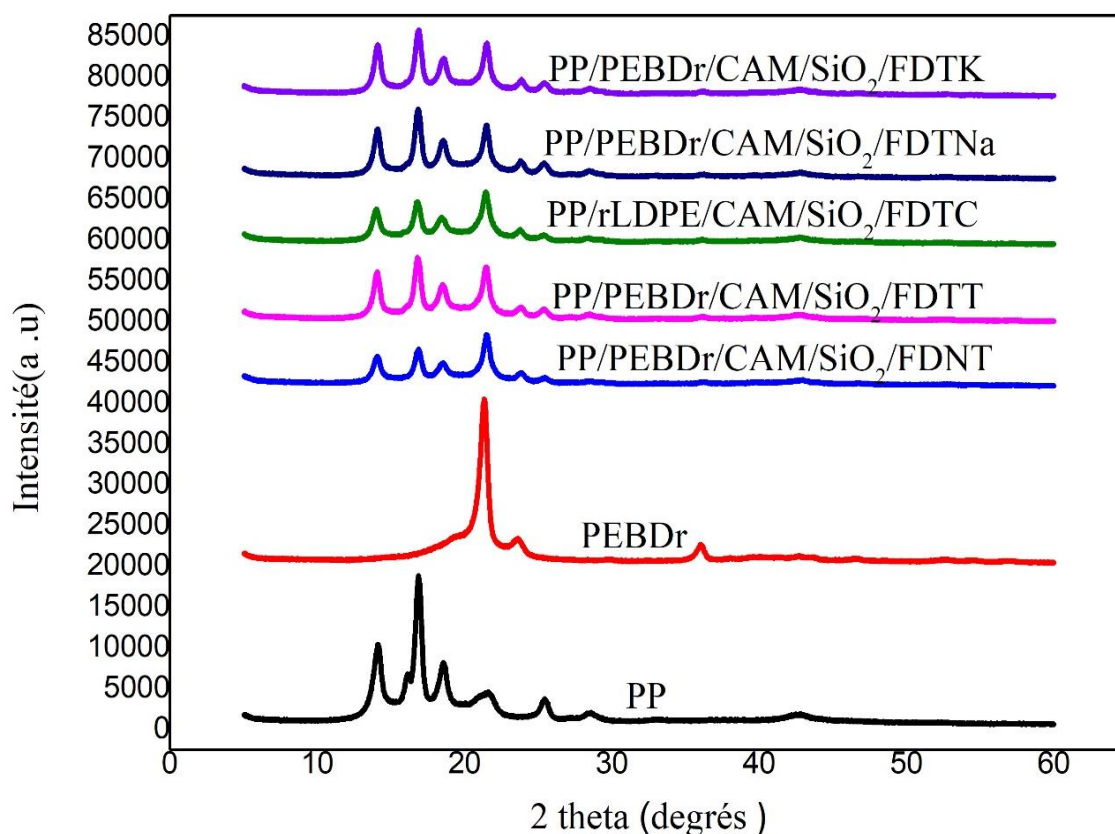


Figure III. 18: Diagrammes de DRX des mélanges PP/PEBDr et des biocomposites.

Tableau III. 13: Taux de cristallinité ($X_c(\%)$) des mélanges PP/PEBDr et des biocomposites.

Formulations	$X_c (\%)$ du PP	$X_c (\%)$ du PEBDr
PP	38.6	-
PEBDr	-	53.4
CC	34.5	35.5
CFDNT	20.3	21.9
CFDTT	25.7	19.3
CFDTC	25.3	20.2
CFDTNa	21.6	19.7
CFDTK	20.9	19.4

III.5. 4 Caractérisation par microscope électronique à balayage

La morphologie des différentes formulations de composites a été observée par microscopie électronique à balayage. Cette technique a permis d'évaluer l'état de dispersion des fibres dissoutes dans la matrice polymère à base de PP/PEBDr et l'évolution de l'adhésion interfaciale entre les différents composants. Tout d'abord, les images du composite compatibilisé (CC) ont été représentées (Figure.III.19 a) et utilisées comme référence pour la comparaison avec le reste des formulations. Les images du CC ont montré une bonne dispersion de SiO_2 et une bonne adhésion interfaciale entre les composants grâce à l'utilisation du compatibilisant (MAC/ SiO_2).

Les images de la première formulation de biocomposite (CFDNT) (Figure III. 19. b), ont montré que l'introduction de la fibre non traitée dans le composite a entraîné une mauvaise adhésion interfaciale entre les phases. Ce problème est dû à l'incompatibilité des fibres dissoutes et de la matrice polymérique. En outre, l'énergie de surface élevée des fibres a produit une agglomération, conduisant à une grande surface spécifique et à une augmentation supplémentaire de la tension interfaciale. En conséquence, des interactions plus importantes entre les charges attribuées aux liaisons hydrogènes et aux interactions de Van Der Waals sont apparues, conduisant à une faible interaction entre les chaînes polymères hydrophobes et les fibres hydrophiles de Diss

Les autres formulations de biocomposites ont présenté une meilleure adhésion interfaciale entre les phases grâce aux traitements subis par les fibres. Ainsi, le composite renforcé par des fibres traitées thermiquement (CFDTT) (Figure III.19.c) a donné une meilleure adhésion interfaciale par l'élimination de l'humidité des fibres. Cela a contribué à la réduction des groupes hydroxyles qui diminuent considérablement le caractère hydrophile des fibres. D'autre part, les traitements chimiques des fibres ont également permis d'améliorer la compatibilité entre les phases. Dans le cas du traitement des fibres avec de l'acide acrylique (CFDT) (Figure. III.19.d), la substitution des groupes hydroxyle par des groupes -CH et -CH₂ a amélioré l'adhésion interfaciale en diminuant le caractère hydrophile des fibres. D'autre part, le traitement alcalin a éliminé une certaine quantité de matériau cimentant (hémicellulose et lignine partiellement) et a défibrillé les microfibrilles de cellulose externes comme le montre la (figure.III.19.e). Par conséquent, le composite renforcé par les fibres ayant subi un traitement alcalin (CFDTNa) a présenté une bien meilleure adhérence interfaciale. Le traitement au permanganate des fibres de diss (figure III. 19f) a provoqué une augmentation de leur nature poreuse. En outre, les ions permanganate hautement réactifs sont responsables

de l'initiation de la copolymérisation par greffage [110], augmentant ainsi l'interaction entre les fibres et la matrice. Ainsi, les images ont montré une bonne compatibilité entre les deux phases.

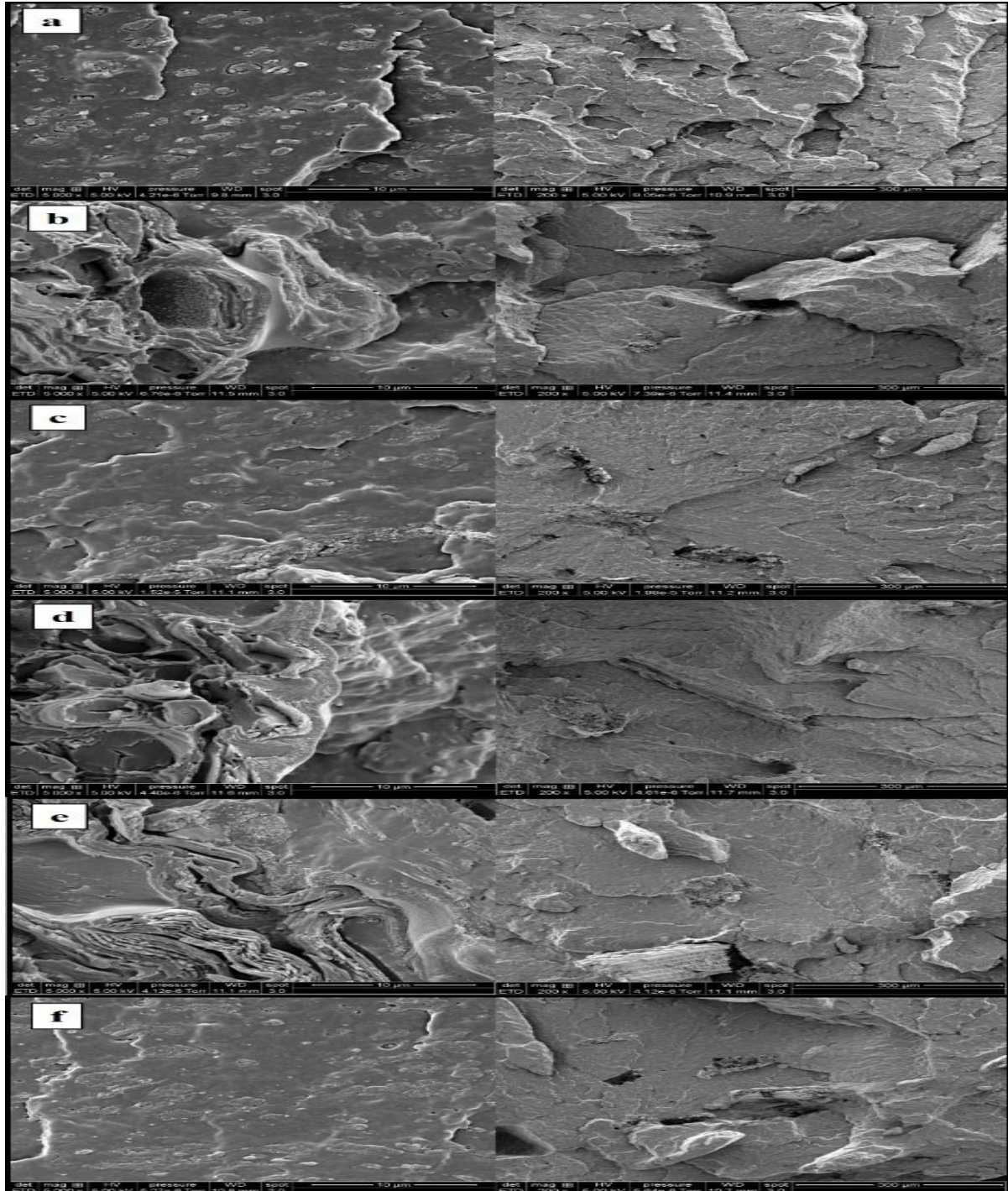


Figure III. 19: Micrographies MEB de mélanges compatibilisés : a) PP/PEBDr/CAM (75/25/5) b) PP/PEBDr /CAM/SiO₂ (75/25/5/3) et c) PP/PEBDr /CAM/SiO₂/LI (75/25/5/3/3) et les biocomposites.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion Générale

Dans l'objectif de valorisation de déchets plastiques et des fibres de diss, nous avons élaboré des biocomposites à base de mélanges de polyéthylène basse densité recyclé et régénéré et de polypropylène compatibilisés par trois produits différents (et renforcés par des fibres de diss brutes et traitées). Les meilleures propriétés en traction ont été obtenues dans le cas du mélange (PP/PEBDr) (75/25) compatibilisé avec les trois compatibilisants considérés. Parmi les compatibilisants testés, les meilleurs résultats pour le mélange PP/PEBDr (75/25) ont été obtenus avec le CAM/SiO₂ (5/3). La résistance à la traction, le module d'Young et les interactions interfaciales entre le PP et le PEBDr sont les meilleurs. La stabilité thermique des biocomposites n'a pas été affectée par l'incorporation de 5% de fibres de diss. Par ailleurs, les biocomposites à base de mélanges PP/PEBDr renforcés de fibres de diss ont présenté de bonnes propriétés mécaniques et une adhésion satisfaisante.

Enfin, d'un point de vue pratique, l'utilisation des fibres de diss dans le développement de composites bio-sourcés à base de mélanges PP/PEBDr constitue un moyen efficace de valorisation de ces fibres et du PEBD régénéré et recyclé.

Le PE et le PP ont été largement utilisés en raison de leur densité relativement faible, de leur bonne résistance chimique, de leurs propriétés d'isolation électrique et de leur faible coût. Il est donc souhaitable de préparer des mélanges de ces deux polymères pour une utilisation dans des applications telles que l'emballage, les tuyaux, les fils et les câbles, ainsi que d'autres matériaux isolants [6].

Les mélanges de PP et de PEBDr peuvent contribuer à rendre le recyclage plus important sur le plan économique.

Perspectives

Afin d'approfondir ce travail, les perspectives suivantes peuvent être envisagées :

- Elaboration de matériaux composites à base de PP/PEBD_r/CAM/SiO₂/diss à différentes tailles par les procédés d'extrusion ou d'injection.
- Utilisation d'autres techniques de traitement des fibres (corona, plasma), afin d'apporter des éléments de réponse au problème d'adhésion à l'interface fibre/matrice.
- Etude de la biodégradabilité et la durabilité de ces matériaux pour mieux préciser leurs domaines d'application.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Suslova, T.N.; Salakhov, I.I.; Nikonorova, V.N.; Gilaeva, G.V.; Trifonova, O.M. Biodegradation features of composite materials based on high-density polyethylene and starch. *Microbiology* 2023, 92, 695–703.
- [2] Koffi, A.; Koffi, D.; Toubal, L. Mechanical properties and drop-weight impact performance of injection-molded HDPE/birch fiber composites. *Polym. Test.* 2021, 93, 106956.
- [3] Lokesh, P.; Surya Kumari, T.S.A.; Gopi, R.; Babu Loganathan, G. A Study on Mechanical Properties of Bamboo Fiber Reinforced Polymer Composite. *Mater. Today Proc.* 2020, 22, 897–903.
- [4] Karthi, N.; Kumaresan, K.; Sathish, S.; Gokulkumar, S.; Prabhu, L.; Vigneshkumar, N. An Overview: Natural Fiber Reinforced Hybrid Composites, Chemical Treatments and Application Areas. *Mater. Today Proc.* 2020, 27, 2828–2834.
- [5] Jagadeesh, P.; Puttegowda, M.; Mavinkere Rangappa, S.; Siengchin, S. A Review on Extraction, Chemical Treatment, Characterization of Natural Fibers and Its Composites for Potential Applications. *Polym. Compos.* 2021, 42, 6239–6264.
- [6] Agüero, Á.; Garcia-Sanoguera, D.; Lascano, D.; Rojas-Lema, S.; Ivorra-Martinez, J.; Fenollar, O.; Torres-Giner, S. Evaluation of Different Compatibilization Strategies to Improve the Performance of Injection-Molded Green Composite Pieces Made of Polylactide Reinforced with Short Flaxseed Fibers. *Polymers* 2020, 12, 821.
- [7] Anbupalani, M.S.; Venkatachalam, C.D.; Rathanasamy, R. Influence of Coupling Agent on Altering the Reinforcing Efficiency of Natural Fibre-Incorporated Polymers—A Review. *J. Reinf. Plast. Compos.* 2020, 39, 520–544.
- [8] Pham, N.T.H. Characterization of low-density polyethylene and ldpe-based/ethylene-vinyl acetate with medium content of vinylacetate. *Polymers* 2021, 13, 2352.
- [9] Güney, O.; Bilici, I.; Dogan, D.; Metin, A.U. Mechanical and thermal properties of recycled polyethylene/surface treated hempfiber bio-composites. *Polym. Compos.* 2023, 44, 4976–4992.
- [10] Zaman, H.; Beg, M.D.H. Study on binary low-density polyethylene /thermoplastic sago starch (tps) blend composites. *Prog. Appl. Sci. Technol.* 2021, 11, 53–65.
- [11] Martins, P.C.; Latorres, J.M.; Martins, V.G.; Machado, A.V. Effect of starch nanocrystals addition on the physicochemical, thermal, and optical properties of low-density polyethylene films. *Polym. Eng. Sci.* 2022, 62, 1786–1796.

- [12] Fortelny, I.; Juza, J. The effects of copolymer compatibilizers on the phase structure evolution in polymer blends—A review. *Materials* 2021, 14, 7786.
- [13] Carvalho, B.O.; Gonçalves, L.P.C.; Mendonça, P.V.; Pereira, J.P.; Serra, A.C.; Coelho, J.F.J. Replacing harmful flame retardants with biodegradable starch-based materials in polyethylene formulations. *Polymers* 2023, 15, 4078.
- [14] Pham, N.T.H. Characterization of low-density polyethylene and ldpe-based/ethylene-vinyl acetate with medium content of vinylacetate. *Polymers* 2021, 13, 2352.
- [15] Güney, O.; Bilici, I.; Dogan, D.; Metin, A.U. Mechanical and thermal properties of recycled polyethylene/surface treated hempfiber bio-composites. *Polym. Compos.* 2023, 44, 4976–4992.
- [16] Bosenbecker, M. W., Silva, E. V., Paganotto, G. F. d. R., Zanon, T. T. M., Langone, F., Rodrigues, M. B. B., Marini, J., Labidi, J., Missio, A. L., & de Oliveira, A. D.. Effect of Different Compatibilizers on the Properties of Green Low-Density Polyethylene Composites Reinforced with Bambusa Vulgaris Bamboo Fibers. *Polymers*, 2024, 16-1760.
- [17] Martins, P.C.; Latorres, J.M.; Martins, V.G.; Machado, A.V. Effect of starch nanocrystals addition on the physicochemical, thermal, and optical properties of low-density polyethylene (ldpe) films. *Polym. Eng. Sci.* 2022, 62, 1786–1796.
- [18] Fortelny, I.; Juza, J. The effects of copolymer compatibilizers on the phase structure evolution in polymer blends—A review. *Materials* 2021, 14, 7786.
- [19] Carvalho, B.O.; Gonçalves, L.P.C.; Mendonça, P.V.; Pereira, J.P.; Serra, A.C.; Coelho, J.F.J. Replacing harmful flame retardants with biodegradable starch-based materials in polyethylene formulations. *Polymers* 2023, 15, 4078.
- [20] Hong, S.I.; Wang, L.F.; Rhim, J.W. Preparation and characterization of nanoclays-incorporated polyethylene/thermoplastic starch composite films with antimicrobial activity. *Food Packag. Shelf* 2022, 31, 100784.
- [21] Dewi, R.; Sylvia, N.; Zulnazri; Riza, M. Melt flow index (mfi) analysis of sago based thermoplastic starch blend with polypropylene and polyethylene. *Mater. Today Proc.* 2023, 87, 396–400.
- [22] Bangar, S.P.; Whiteside, W.S.; Ashogbon, A.O.; Kumar, M. Recent advances in thermoplastic starches for food packaging: A review. *Food Packag. Shelf* 2021, 30, 100743.
- [23] Teran, J.L.L.; Maldonado, E.V.C.; Rangel, J.D.A.; Otazo, J.P.; Rico, M.I.B.; Xie, F. Development of antibacterial thermoplastic starch with natural oils and extracts: Structural, mechanical and thermal properties. *Polymers* 2024, 16, 180.
- [24] Jeziorska, R.; Szadkowska, A.; Studzinski, M.; Chmielarek, M.; Spasowka, E. Morphology and selected properties of modified potato thermoplastic starch. *Polymers* 2023, 15, 1762.

- [25] Rodriguez-Gonzalez, F.J.; Ramsay, B.A.; Favis, B.D. High performance ldpe/thermoplastic starch blends: A sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer* 2003, 44, 1517–1526.
- [26] Velásquez, E.; Espinoza, S.; Valenzuela, X.; Garrido, L.; Galotto, M.; Guarda, A.; de Dicastillo, C.L. Effect of Organic Modifier Types on the Physical–Mechanical Properties and Overall Migration of Post-Consumer Polypropylene/Clay Nanocomposites for Food Packaging. *Polymers* 2021, 13-1502.
- [27] De Dicastillo, C.L.; Velásquez, E.; Rojas, A.; Guarda, A.; Galotto, M.J. The use of nanoadditives within recycled polymers for food packaging: Properties, recyclability, and safety. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2020, 19, 1760–1776.
- [28] Nanda, S.; Patra, B.R.; Patel, R.; Bakos, J.; Dalai, A.K. Innovations in applications and prospects of bioplastics and biopolymers: A review. *Environ. Chem. Lett.* 2022, 20, 379–395
- [29] BaniHani, S.; Al-Oqla, F.M.; Mutawe, S. Mechanical performance investigation of lignocellulosic coconut and pomegranate/LDPE biocomposite green materials. *J. Mech. Behav. Mater.* 2021, 30, 249–256.
- [30] X. Lv, S. Wang, Y. Zhao, P. Shan, A reinforcement learning based method for protein's differential scanning calorimetry signal separation, *Measurement* 188 (2022) 110391-10.1016.
- [31] Tripathi, N.; Misra, M.; Mohanty, A.K. Durable Polylactic Acid (PLA)-Based Sustainable Engineered Blends and Biocomposites: Recent Developments, Challenges, and Opportunities. *ACS Eng. Au* 2021, 1, 7–38.
- [32] Nanni, A.; Parisi, M.; Colonna, M.; Messori, M. Thermo-Mechanical and Morphological Properties of Polymer Composites Reinforced by Natural Fibers Derived from Wet Blue Leather Wastes: A Comparative Study. *Polymers* 2021
- [33] Jafri, N.F.; Salleh, K.M.; Zakaria, S.; Hassan, N.J.M. Penghasilan Filem Selulosa Terjana Semula: Suatu Ulasan. *Sains Malays.* 2022, 51, 1525–1543.
- [34] Smail, D.; Chaoui, S. Influence of organoclay filler and dicumyl peroxide (DCP) on the properties of the low-density polyethylene (LDPE)/thermoplastic starch (TPS) blend. *Polym. Polym. Compos.* 2020, 29, 1599–1611
- [35] Bhasney, S.M.; Kumar, A.; Katiyar, V. Microcrystalline cellulose, polylactic acid and polypropylene biocomposites and its morphological, mechanical, thermal and rheological properties. *Compos. Part B Eng.* 2020, 184, 107717.
- [36] Nasir, M.; Wafiqah, A.; Sahmat, M.A.; Kamaruddin, H.; Razman, F.I.; Hanif, M.W.Z.; Romzi, N.; Faizal, N. Awareness in reducing single-use plastic: A case study of students in UKM. *Opcion* 2020, 36, 1910–1917.

- [37] BaniHani, S.; Al-Oqla, F.M.; Mutawe, S. Mechanical performance investigation of lignocellulosic coconut and pomegranate/LDPE biocomposite green materials. *J. Mech. Behav. Mater.* 2021, 30, 249–256.
- [38] Bumbudsanpharoke, N.; Wongphan, P.; Promhuad, K.; Leelaphiwat, P.; Harnkarnsujarit, N. Morphology and permeability of bio-based poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(butylene succinate) (PBS) and linear low-density polyethylene (LLDPE) blend films control shelf-life of packaged bread. *Food Control* 2022, 132, 108541.
- [39] Rodríguez, L.J.; Álvarez-Láinez, M.L.; Orrego, C.E. Optimization of processing conditions and mechanical properties of banana fiber-reinforced polylactic acid/high-density polyethylene biocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021, 139, 51501.
- [40] Aliotta, L.; Seggiani, M.; Lazzeri, A.; Giganate, V.; Cinelli, P. A brief review of Poly (Butylene Succinate) (PBS) and Its Main Copolymers: Synthesis, Blends, Composites, Biodegradability, and Applications. *Polymers* 2022, 14, 844.
- [41] Starkova, O.; Platnieks, O.; Sabalina, A.; Gaidukovs, S. Hydrothermal Ageing Effect on Reinforcement Efficiency of Nanofibrillated Cellulose/Biobased Poly (butylene succinate) Composites. *Polymers* 2022, 14, 221
- [42] Sahi, S.; Djidjelli, H.; Boukerrou, A. Study of the properties and biodegradability of the native and plasticized corn flour-filled low density polyethylene composites for food packaging applications. *Mater. Today Proc.* 2021, 36, 67–73
- [43] El-Rafey, E.; Walid, W.M.; Syala, E.; Ezzat, A.A.; Ali, S.F.A. A study on the physical, mechanical, thermal properties and soil biodegradation of HDPE blended with PBS/HDPE-g-MA. *Polym. Bull.* 2021, 79, 2383–2409.
- [44] Hemsri, S.; Puttiwanit, K.; Saeang, K.; Satung, P. Low density polyethylene/poly (butylene adipate-co-terephthalate) films: Effect of a compatibilizer on morphology and properties. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2020, 965, 012020.
- [45] Da Silva Barbosa Ferreira, E.; Luna, C.B.B.; Siqueira, D.D.; dos Santos Filho, E.A.; Araujo, E.M.; Wellen, R.M.R. Production of Eco-Sustainable Materials: Compatibilizing Action of Poly(Lactic Acid)/High-Density Biopolyethylene Bioblends. *Sustainability* 2021, 13, 12157
- [46] Nunes, F.C.; Ribeiro, K.C.; Martini, F.A.; Barrioni, B.R.; Santos, J.P.F.; Carvalho, B. PBAT/PLA/cellulose nanocrystals bio-composites compatibilized with polyethylene grafted maleic anhydride (PE-g-MA). *J. Appl. Polym. Sci.* 2021, 138, 51342.
- [47] Czarnecka-Komorowska, D.; Nowak-Grzebyta, J.; Gawdzińska, K.; Mysiukiewicz, O.; Tomasik, M. Polyethylene/Polyamide Blends Made of Waste with Compatibilizer: Processing, Morphology, Rheological and Thermo-Mechanical Behavior. *Polymers* **2021**, 13, 2385

- [48] T. Aravind, M. Shaikhul A, Rajesh A. S., N. Ahalya, Mahavir Singh Rawat, B. Uma, Rajneesh Sharma, Ram Subbiah, Study of Progress on Nanocrystalline Cellulose and Natural Fiber Reinforcement Biocomposites ,Journal of Nanomaterials 2022, ID 6519480, 16.
- [49] Y. Zhou H. Long , Chuanshuang Hu , Litao Guan , Hong Yun , Yonghui Zhou , Jin Gu, Robust holocellulose barrier films from agricultural byproduct of *Camellia Oleifera* shells through dilute acid and ultrasonic treatments , Int. J. Biol. Macromol. 2024, volume 277 , 133998.
- [50] Zare, L.; Arezafar, A.; Jazanl, O.M. Effects of processing conditions on the phase morphology and mechanical properties of highly toughened polypropylene/polybutylene terephthalate (PBT) blends. Iran. Polym. J. 2021, 30, 1181–1200.
- [51] Lekube, B.M.; Burgstaller, C. Study of mechanical and rheological properties, morphology, and miscibility in polylactid acid blends with thermoplastic polymers. J. Appl. Polym. Sci. 2021, 139, 51662.
- [52] Mooninta, S.;Poompradub, S.; Prasassarakich, P. Packaging Film of PP/LDPE/PLA/Clay Composite: Physical, Barrier and Degradable Properties. J. Polym. Environ. 2020, 28, 3116–3128
- [53] Ismail, A.B.; Bakar, H.B.A.; Shafei, S.B. Comparison of LDPE/corn stalk with eco degradant and LDPE/corn stalk with MAPE: Influence of coupling agent and compatibilizer on mechanical properties. Mater. Today Proc. 2020, 31, 360–365.
- [54] Chow, H.M.; Koay, S.C.; Choo, H.L.; Chan, M.Y.; Ong, T.K. Investigating effect of compatibilizer on polymer blend filament from post-used styrofoam and polyethylene for fused deposition modelling. J. Phys. Conf. Ser. 2022, 2222, 012006.
- [55] Panrong, T.; Karbowiak, T.; Harnkarnsujarit, N. Effects of acetylated and octenylsuccinated starch on properties and release of green tea compounded starch/LLDPE blend films. J. Food Eng. 2020, 284, 110057.
- [56] Su, S.; Kopitzky, R.; Berrenrath, C. Experimental Determination of Molecular Weight-Dependent Miscibility of PBAT/PLA Blends. Polymers 2021, 13, 3686.
- [57] Scholten, P.B.V.; Ozen, M.B.; Soyler, Z.; Thomassin, J.-M.; Wilhelm, M.; Detrembleur, C.; Meier, M.A.R. Rheological and mechanical properties of cellulose/LDPE composites using sustainable and fully renewable compatibiliser. J. Appl. Polym. Sci. 2020, 137, 48744.
- [58] Ayu, R.S.; Khalina, A.; Harmaen, A.S.; Zaman, K.; Isma, T.; Liu, Q.; Ilyas, R.A.; Lee, C.H. Characterization Study of Empty Fruit Bunch (EFB) Fibers Reinforcement in Poly(Butylene) Succinate (PBS)/Starch/Glycerol Composite Sheet. Polymers 2020, 12, 1571.

- [59] Ayu, R.S.; Khalina, A.; Harmaen, A.S.; Zaman, K.; Isma, T.; Liu, Q.; Ilyas, R.A.; Lee, C.H. Characterization Study of Empty Fruit Bunch (EFB) Fibers Reinforcement in Poly(Butylene) Succinate (PBS)/Starch/Glycerol Composite Sheet. *Polymers* 2020, 12, 1571.
- [60] Rajeshkum Rajeshkumar, L. Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources. In *Biodegradable Polymers, Blends and Composites*; Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2022; pp. 527–549.,
- [61] L. Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources. In *Biodegradable Polymers, Blends and Composites*; Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2022; pp. 527–549
- [62] Hong, S.-H.; Hwang, S.-H. Construction, physical properties and foaming behaviour of high-content lignin reinforced low-density polyethylene biocomposites. *Polymers* 2022, 14, 2688
- [63] Gall, M.; Freudenthaler, P.J.; Fischer, J.; Lang, R.W. Characterization of composition and structure–property relationships of commercial post-consumer polyethylene and polypropylene recyclates. *Polymers* 2021, 13, 1574
- [64] Santos, R.M.; Costa, A.R.M.; Almeida, Y.M.B.; Carvalho, L.H.; Delgado, J.M.P.Q.; Lima, E.S.; Magalhães, H.L.F.; Gomez, R.S.; Leite, B.E.; Rolim, F.D.; et al. Thermal and Rheological Characterization of Recycled PET/Virgin HDPE Blend Compatibilized with PE-g-MA and an Epoxy Chain Extender. *Polymers* 2022, 14, 1144.
- [65] Kim, G.M.; Chang, W.S.; Kim, Y.K. Biocomposites using whole or valuable component-extracted microalgae blended with polymers: A review. *Catalysts* 2021, 12, 25.
- [66] Yang, L., Zhou, Q., & Li, H. Enhancing the performance of recycled polyethylene and polystyrene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 140 ,2023 10-1002.
- [68] Ray, S. Effect of polymer blending on mechanical properties: A review. *Journal of Polymer Science*, 59, 12, 2021pp, 1341-1362.
- [70] Zhu, L., Li, J., & Zhang, W. Challenges in blending immiscible polymers: Mechanisms and solutions. *Polymer Science Review*, 63, 4, 2022pp. 232-245
- [71] Pan, D.; Su, F.; Liu, C.; Guo, Z. Research progress for plastic waste management and manufacture of value-added products. *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 2020, 3, 443–461.
- [72] Pilapitiya, P.N.T.; Ratnayake, A.S. The world of plastic waste: A review. *Clean. Mater.* 2024, 11, 100220
- [73] Selvin, M.; Shah, S.; Maria, H.J.; Thomas, S.; Tuladhar, R.; Jacob, M. Review on recycling of cross-linked polyethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2024, 63, 1200–1214.

- [74] Li, X.; Mahadas, N.A.; Zhang, M.; DePodesta, J.; Stefik, M.; Tang, C. Sustainable high-density polyethylene via chemical recycling: From modification to polymerization methods. *Polymer* 2024, 295, 126698
- [75] Pick, L.; Hanna, P.R.; Gorman, L. Assessment of processibility and properties of raw post-consumer waste polyethylene in the rotational moulding process. *J. Polym. Eng.* 2022, 42, 374–383.
- [76] Makhlouf, A.; Belaadi, A.; Amroune, S.; Bouchak, M.; Satha, H. Elaboration and characterization of flax fiber reinforced high density polyethylene biocomposite: Effect of the heating rate on thermo-mechanical properties. *J. Nat. Fibers* 2022, 19, 3928–3941.
- [77] Neves, A.C.C.; Rohen, L.A.; Mantovani, D.P.; Carvalho, J.P.; Vieira, C.M.F.; Lopes, F.P.; Monteiro, S.N. Comparative mechanical properties between biocomposites of Epoxy and polyester matrices reinforced by hemp fiber. *J. Mater.* 2020, 9, 1296–1304.
- [78] Dolça, C.; Fages, E.; Gongga, E.; Garcia-Sanoguera, D.; Balart, R.; Quiles-Carrillo, L. The effect of varying the amount of short hemp fibers on mechanical and thermal properties of wood–plastic composites from biobased polyethylene processed by injection molding. *Polymers* 2021, 14, 138.
- [79] Z. Touati, P L. Hoyos Martinez, N. Belhaneche-Bensemra , F. Charrier- El Bouhtoury Influence of Different Diss Fiber Treatments over the Properties of Poly Propylene/Recycled and Regenerated Low Density Polyethylene Based Biocomposites, Waste and Biomass Valorization 2021, 1566-2543.
- [80] da Silveira, P.H.P.M.; Santos, M.C.C.D.; Chaves, Y.S.; Ribeiro, M.P.; Marchi, B.Z.; Monteiro, S.N.; Bastos, D.C. Characterization of thermo-mechanical and chemical properties of polypropylene/hemp fiber biocomposites: Impact of maleic anhydride compatibilizer and fiber content. *Polymers* 2023, 15, 3271.
- [81] P. Singh, P. Katiyar, H. Singh, Impact of compatibilization on polypropylene (PP) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) blend: a review, *Mater. Today:Proc.* 78 (1) 2023 ; 189-197.
- [82] G. Fredi, A. Dorigato, Recycling of bioplastic waste: a review, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 4 2021; 159-177.
- [83] L. Quiles-Carrillo, O. Fenollar, R. Balart, S. Torres-Giner, M. Rallini, F. Dominici, L. Torre, A comparative study on the reactive compatibilization of melt- processed polyamide 1010/polylactide blends by multi-functionalized ad-ditives derived from linseed oil and petroleum, *Express Polym. Lett.* 14 (6) 2020 ; 583-604.
- [84]. Dominguez-Candela, J. Gomez-Caturla, S.C. Cardona, J. Lora-García, V. Fombuena, Novel compatibilizers and plasticizers developed from epox- idized and maleinized chia oil in composites based on PLA and chia seed flour, *Eur. Polym. J.* 173 2022 ; 111289.

- [85] J. Gomez-Caturla, I. Dominguez-Candela, M.P. Medina-Casas, J. Ivorra-Martinez, V. Moreno, R. Balart, D. Garcia-Garcia, Improvement of poly (lactide) ductile properties by plasticization with biobased tartaric acid ester, *Macromol. Mater. Eng.* 308 (7) 2023 ; 2200694.
- [86] M.J. Azizl, M. Barghamadi, K. Rezaeeparto, M. Mokhtary, S. Parham, Graphene oxide and graphene hybrid nanocomposites based on compatibilized PP/ PTW/EVA: effect of nanofiller and compatibilizer on the modeling of visco- plastic behavior, *J. Polym. Res.* 28 (8) 2021; 293.
- [87] H. Panigrahi, D.K. K, Jamming carbonaceous nanofiller in the continuous phase and at the blend interface for phenomenal improvement in the overall physico-mechanical properties of compatibilized thermoplastic elastomer, *Polymer* 257 2022 ; 125261.
- [88] M.S. Thompson, S. Agarwal, R.K. Gupta, Effects of extensional flow and nanofiller incorporation on dispersed phase size in the blending of high- viscosity-ratio immiscible vinyl polymers, *J. Vinyl Addit. Technol.* 28 (1) 2021; 104-114.
- [89] V. Siracusa, I. Blanco, Bio-polyethylene (Bio-PE), bio-polypropylene (Bio-PP) and bio-poly (ethylene terephthalate) (Bio-PET): recent developments in biobased polymers analogous to petroleum-derived ones for packaging and engineering applications, *Polymers* 12 (8) (2020) 1641.
- [90] G. Fredi, M. Karimi Jafari, A. Dorigato, D.N. Bikiaris, A. Pegoretti, Improving the thermomechanical properties of poly (lactic acid) via reduced graphene oxide and bioderived poly (decamethylene 2,5-furandicarboxylate), *Materials* 15 (4) 2022 ; 1316
- [91] A. Barandiaran, J. Gomez-Caturla, J. Ivorra-Martinez, D. Lascano, M.A. Selles, V. Moreno, O. Fenollar, Esters of cinnamic acid as green plasticizers for polylactide formulations with improved ductility, *Macromol. Mater. Eng.* 2023; 2300022.
- [92] Feng, Y.; Hao, H.; Lu, H.; Chow, C.L.; Lau, D. Exploring the Development and Applications of Sustainable Natural Fiber Composites: A Review from a Nanoscale Perspective. *Compos. Part B Eng.* 2024, 276, 111369
- [93]] T.T. Thiyagu, G. Gokilakrishnan, V.C. Uvaraja, T. Maridurai, V.R.A. Prakash, Effect of SiO₂/TiO₂ and ZnO nanoparticle on cardanol oil compatibilized PLA/ PBAT biocomposite packaging film, *Silicon* 14 (7) (2022) 3795-3808.
- [94] N.S. Nor Arman, R.S. Chen, S. Ahmad, D. Shahdan, Mechanical and physical characterizations of compatibilizer-free recycled plastics blend composites modified with carbon nanotube and clay nanofiller, *J. Appl. Polym. Sci.* 139 (32) (2022) -52768
- [95] A. Marotta, A. Causa, M. Salzano de Luna, V. Ambrogio, G. Filippone, Tuning the morphology of HDPE/PP/PET ternary blends by nanoparticles: a simple way to improve the performance of mixed recycled plastics, *Polymers* 14 (24) 2022 ; 5390
- [96] Boopathi, S.; Sureshkumar, M.; Jeyakumar, M.; Kumar, R.S.; Subbiah, R. Influences of Fabrication Parameters on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite (NFRPC) Material: A Review. *Mater. Sci. Forum* 2022, 1075, 115–124.

- [97] Kim, M.S.; Chang, H.; Zheng, L.; Yan, Q.; Pfleger, B.F.; Klier, J.; Nelson, K.; Majumder, E.L.-W.; Huber, G.W. A Review of Biodegradable Plastics: Chemistry, Applications, Properties, and Future Research Needs. *Chem. Rev.* 2023, 123, 9915–9939.
- [98] Ates, B.; Koytepe, S.; Ulu, A.; Gurses, C.; Thakur, V.K. Chemistry, Structures, and Advanced Applications of Nanocomposites from Biorenewable Resources. *Chem. Rev.* 2020, 120, 9304–9362.
- [99] Miri, A.; Fareghi-Alamdari, R.; Nikpour, M.; Hasanzadeh, N. Synthesis and characterization of new imidazolium ionic liquid based energetic plasticizers. *Propellants Explos. Pyrotech.* 2021, 46, 1547–1554.
- [100] Wang, J.; Liang, Y.; Zhang, Z.; Ye, C.; Chen, Y.; Wei, P.; Wang, Y.; Xia, Y. Thermoplastic starch plasticized by polymeric ionic liquid. *Eur. Polym. J.* 2021, 148–110367.
- [101] Shamshina, J.L.; Berton, P. Renewable biopolymers combined with ionic liquids for the next generation of supercapacitor materials. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24–7866.
- [102] Dinesh; Kumar, B.; Kim, J. Mechanical and Dynamic Mechanical Behavior of the Lignocellulosic Pine Needle Fiber-Reinforced SEBS Composites. *Polymers* 2023, 15–1225.
- [103] Jagadeesh, P.; Puttegowda, M.; Mavinkere Rangappa, S.; Siengchin, S. A Review on Extraction, Chemical Treatment, Characterization of Natural Fibers and Its Composites for Potential Applications. *Polym. Compos.* 2021, 42, 6239–6264.
- [104] Yaragatti, N.; Patnaik, A. A Review on Additive Manufacturing of Polymers Composites. *Mater. Today Proc.* 2021, 44, 4150–4157.
- [105] Lokesh, P.; Surya Kumari, T.S.A.; Gopi, R.; Babu Loganathan, G. A Study on Mechanical Properties of Bamboo Fiber Reinforced Polymer Composite. *Mater. Today Proc.* 2020, 22, 897–903.
- [106] Boopathi, S.; Sureshkumar, M.; Jeyakumar, M.; Kumar, R.S.; Subbiah, R. Influences of Fabrication Parameters on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite (NFRPC) Material: A Review. *Mater. Sci. Forum* 2022, 1075, 115–124.
- [107] Abhilash, S.S.; Singaravelu, D.L. Effect of Fiber Content on Mechanical and Morphological Properties of Bamboo Fiber-Reinforced Linear Low-Density Polyethylene Processed by Rotational Molding. *Trans. Indian Inst. Met.* 2020, 73, 1549–1554.
- [108] Arman Alim, A.A.; Baharum, A.; Mohammad Shirajuddin, S.S.; Anuar, F.H. Blending of Low-Density Polyethylene and Poly (Butylene Succinate) (LDPE/PBS) with Polyethylene–Graft–Maleic Anhydride (PE–g–MA) as a Compatibilizer on the Phase Morphology, Mechanical and Thermal Properties. *Polymers* 2023, 15–261.
- [109] Dolza, C.; Fages, E.; Gong, E.; Gomez-Caturla, J.; Balart, R.; Quiles-Carrillo, L. Development and Characterization of Environmentally Friendly Wood Plastic Composites from Biobased Polyethylene and Short Natural Fibers Processed by Injection Moulding. *Polymers* 2021, 13, 1692.
- [110] Anbupalani, M.S.; Venkatachalam, C.D.; Rathanasamy, R. Influence of Coupland Agent on Altering the Reinforcing Efficiency of Natural Fibre-Incorporated Polymers—A Review. *J. Reinf. Plast. Compos.* 2020, 39, 520–544.

[111] Ismail, A.B.; Bakar, H.B.A.; Shafei, S.B. Comparison of LDPE/Corn Stalk with Eco Degradant and LDPE/Corn Stalk with MAPE: Influence of Coupling Agent and Compatibiliser on Mechanical Properties. *Mater. Today Proc.* 2020, 31, 360–365.