HAL
open science

Synthèse de composites à base de PP recyclé - Argile pour des applications textiles

Khmais Zdiri

To cite this version:

Khmais Zdiri. Synthèse de composites à base de PP recyclé - Argile pour des applications textiles. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Haute Alsace - Mulhouse; École nationale d'Ingénieurs de Monastir (Tunisie), 2019. Français. NNT : 2019MULH3401 . tel-03709938

HAL Id: tel-03709938

https://theses.hal.science/tel-03709938v1

Submitted on 30 Jun 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE (UHA)

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'INGENIEURS SUD ALSACE (ENSISA)

UNIVERSITE DE MONASTIR (UM)

ECOLE NATIONALE D'INGENIEURS DE MONASTIR (ENIM)

THESE

Présentée en vue de l'obtention du titre de docteur de

L'ECOLE NATIONALE D'INGENIEURS DE MONASTIR, Tunisie

Spécialité : Génie Textile

et

L'UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE, France

Spécialité : Mécanique

Par **Khmais ZDIRI**

Synthèse de composites à base de PP recyclé / Argile pour des applications textiles

Présenté et soutenu le 12 Juillet 2019 à **L'ENIM**

Membres du Jury

Pr. Khalifa SLIMI	Université de Sousse, Institut Supérieur du Transport et de la Logistique de Sousse, Tunisie	Président
Pr. François MARTIN	Université de Toulouse III, Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse, France	Rapporteur
Dr. Noamen GUERMAZI	Université de Kairouan, Institut Supérieur des Sciences Appliquées et de Technologie de Kasserine, Tunisie	Rapporteur
Dr. Mohamed HAMDAOUI	Université de Monastir, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir, Tunisie	Directeur de Thèse
Dr. Omar HARZALLAH	Université de Haute Alsace, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud Alsace, France	Directeur de Thèse
Pr. Jocelyne BRENDLE	Université de Haute Alsace, Faculté des Sciences et Techniques, France	Directeur de Thèse

Résumé

Le polypropylène (PP) est un thermoplastique très utilisé dans la production industrielle. Il répond aux exigences de nombreux cahiers de charges grâce à ses excellentes propriétés tout en ayant une des plus faibles densités. Cependant, ses performances s'avèrent parfois insuffisantes lors de son recyclage, notamment en ce qui concerne ses propriétés thermiques et mécaniques. Pour pouvoir le réutiliser, le polymère doit être renforcé. Entre autres, l'adjonction de particules de renfort à la matrice de PP recyclé semble être une méthode efficace qui permet d'obtenir un composite avec de bonnes propriétés.

Ainsi, l'objectif de notre thèse a été d'étudier l'influence de la concentration en argile tunisienne modifiée chimiquement sur les comportements thermo-mécaniques et rhéologiques du PP recyclé. Les divers mélanges mis en œuvre par extrusion ont été filés à l'aide d'un procédé de filage à l'état fondu. Une étude morphologique, thermo-mécanique et tinctoriale de la structure filamentaire élaborée est effectuée. Toutes ces approches nous ont permis de maîtriser les paramètres de réutilisation du PP et d'ouvrir la voie à de nouvelles applications, comme par exemple en tant que filtres pour les stations de retraitement des rejets de teinture dans le domaine de l'ennoblissement.

Mots clés

PP recyclé, Argile tunisienne, Synthèse, Composite, Textile, Filtre.

Abstract

Polypropylene PP is considered to be one of the most promising polyolefin polymer in compounding applications thanks to its good processability and excellent properties, as well as its low cost and density. This polymer is widely used in several applications, such as automotive components, aerospace, plastic parts, food packaging and geotextiles. Nevertheless, the performance of reused PP is proved to be insufficient in many applications, particularly with regard to its thermo-mechanical properties. However, recycled PP could acquire desired properties by incorporating fillers into polymer matrix.

The objective of the thesis initially was studied the influence of organoclay on the physical, rheological, mechanical and thermal stability of recycled PP. In the following step, the prepared composite was then made into filamentsvia a melt spinning technique. The morphological and thermo-mechanical properties as well as the dyeability of the prepared filament were evaluated. The objective here is to exploit the elaborated composite in textile applications. Finally, all of its approaches and scientific studies allowed us to control the parameters of PP reuse and to open the way for new applications such as filters for treatment stations of textile dyeing waste in Tunisia.

Keywords

Recycled PP, Tunisian Clay, Synthesis, Composite, Textile, Filter.

Remerciements

Cette thèse en cotutelle a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles (LPMT) de l'Université de Haute Alsace en France (UHA) et l'Unité de Recherche Matériaux et Procédés Textiles (MPTex) de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir (ENIM) relevant de l'Université de Monastir (UM).

J'exprime ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse, M. Omar Harzallah, M. Mohamed Hamdaoui et Mme Jocelyne Brendlé pour tous les encouragements, leur motivation, leur aide, leurs conseils avisés, leur disponibilité et aussi le cadre agréable qu'ils ont su instaurer pour que ce travail de thèse se déroule dans les meilleures conditions. Je tenais à saluer leur professionnalisme, leur enthousiasme et leur dynamisme qui m'ont permis de vivre une expérience professionnelle très enrichissante.

Je tiens à remercier aussi M. Adel Elamri, d'avoir suivi mes recherches pendant ces années aussi pour la confiance qu'il m'a accordée et pour son investissement et son assistance. Sa rigueur scientifique m'a été d'une aide très précieuse pour la préparation de cette thèse, tout comme ses encouragements.

Je remercie aussi M. Nabyl Khenoussi qui m'a permis de gagner énormément de temps grâce à ses idées et ses conseils précieux. Il m'a fait largement bénéficier de son expérience et de son savoir.

Que les membres du jury trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'apprécier ce travail de recherche.

Dédicaces

Les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille, et en particulier à ma mère « Mhenia » qui a toujours cru en moi. Malgré mon éloignement depuis nombreuses années, leur intelligence, leur confiance, leur tendresse, leur amour me portent et me guident tous les jours. Merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

A mes parents,

«Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fier»

À la mémoire de mon père,
qui nous a ... quitté un certain jour

Table des matières

Table des matières **1**
Introduction générale **11**
Chapitre I : Synthèse bibliographique **13**
Introduction 13
I. Polypropylène 13
I.1. Synthèse et propriétés du polypropylène 13
I.2. Le recyclage du polypropylène 15
II. Argile 19
II.1. Structure et morphologie de l'argile 19
II.1.1. Structure de l'argile 20
II.1.2. Morphologie de l'argile 21
II.2. Caractéristique de l'argile 22
II.3. Traitement des argiles 22
II.3.1. Tensioactif ou agent d'interface 22
II.3.2. Structure des argiles organophiles 24
III. Les composites 25
III.1. Méthodes de préparation et morphologies des composites 25
III.1.1. Les méthodes de préparation des composites 25
III.1.2. Les différentes morphologies des composites 27
III.2. Les composites à base de PP recyclé 28
III.2.1. Effet des particules sur le comportement mécanique 29
III.2.2. Effet des particules sur les caractéristiques thermiques 31
III.2.3. Effet des particules sur les propriétés rhéologiques 33
IV. Traitement des rejets de teinture des textiles 35
IV.1. Méthodes physiques 36
IV.1.1. La filtration membranaire 36
IV.1.2. L'adsorption sur charbon activé 36
IV.1.3. Méthode physico-chimique de floculation-coagulation 36
IV.2. Les procédés d'oxydation chimiques 36
IV.2.1. Le procédé Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) 37
IV.2.2. L'ozonation (O_3) 37
IV.2.3. Peroxonation (O_3/H_2O_2) 37

IV.3. Les traitements biologiques 37
IV.3.1. Décoloration par les champignons 37
IV.3.2. Décoloration par les actinomycètes 38
IV.3.3. Décoloration par des algues 38
IV.3.4. Décoloration par les levures 38
IV.3.5. Procédés de boues activées 38
Conclusion 39
Chapitre II : Matériaux et des techniques expérimentales 40
Introduction 40
I. Matériaux utilisés 40
I.1. Argile 40
I.1.1. Traitement préliminaire de l'argile 41
I.1.2. Purification de l'argile 41
I.1.3. Traitement pour rendre l'argile organophile 42
I.2. Polypropylène recyclé 43
I.3. Surfactant 43
I.4. Le compatibilisant 43
I.5. Les colorants 45
II. Elaboration des composites à base de PP recyclé et argile modifiée 45
III. Préparation des filaments de PP recyclé/argile tunisienne 47
IV. Techniques expérimentales 49
IV.1. Microscopie électronique à balayage 49
IV.1.1. Principe 49
IV.1.2. Appareillage utilisé 50
IV.2. Microscopie électronique à Transmission 50
IV.2.1. Principe 50
IV.2.2. Appareillage 51
IV.3. Diffraction de rayons X 51
IV.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier 53
IV.4.1. Principe 53
IV.4.2. Appareillage 54
IV.5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 54
IV.6. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG/ATD) 55

IV.7. Rhéologie 57
IV.7.1. Principe 57
IV.7.2. Rhéomètre utilisé 58
IV.8. Essais mécaniques 59
IV.8.1. Traction 59
IV.8.2. Flexion 61
IV.9. Méthodes de teinture et détermination de la force colorante (K/S) 63
IV.10. Etude cinétique 64
Conclusion 65
Chapitre III : Caractérisation des matières premières et des composites 66
Introduction 66
I. Caractérisation du polypropylène recyclé et vierge 66
I.1. Structure chimique 66
I.2. Analyse thermogravimétrique du PP recyclé et vierge 67
I.3. Analyse DSC 68
I.4. Propriétés rhéologiques 69
I.4.1. Etude rhéologique en régime statique 69
I.4.2. Etude rhéologique en régime dynamique 70
II. Caractérisation de l'argile brute, purifiée et organophile 72
II.1. Analyse MEB 72
II.2. Propriétés minéralogiques 73
II.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) 74
II.4. Analyse ATD/ATG 76
II.5. Mesure de la capacité d'échange cationique et de la surface spécifique 78
II.6. Mesure du pH aqueux 79
III. Propriétés des composites PP recyclé/argile 79
III.1. Propriétés morphologiques 80
III.1.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) 80
III.1.2. Analyse par microscopie électronique en transmission (MET) 81
III.2. Microstructure des composites 83
III.2.1. Analyse DRX 83
III.2.2. Analyse infrarouge 84
Conclusion 85

Chapitre IV: Propriétés des composites et de la structure textile filamentaire 87
Introduction 87
I. Comportements des composites 87
I.1. Comportements thermiques 87
I.1.1. Analyse DSC 87
I.1.2. Analyse ATG/ATD 89
I.2. Propriétés rhéologiques 91
I.2.1. Viscosité complexe 92
I.2.2. Modules viscoélastiques 93
I.3. Comportement mécanique en traction 96
II. Propriétés de filaments à base de composites rPP/Argile 99
II.1. Mesure des diamètres et des titres 99
II.2. Analyse morphologique 100
II.3. Propriétés thermiques 101
II.3.1. Analyse DSC 101
II.3.2. Analyse ATD/ATG 103
II.4. Comportements mécaniques des filaments 105
II.4.1. Traction 105
II.4.2. Flexion 106
Conclusion 108
Chapitre V : Utilisation des filaments rPP/Argile pour le traitement des effluents de teinture 110
Introduction 110
I. Propriétés tinctoriales des filaments de rPP 110
I.1. Etudes de teinture des filaments de rPP 110
I.2. Etude cinétique de la teinture des filaments de rPP 113
II. Conception et simulation numérique par éléments finis 114
II.1. Conception géométrique du filtre 114
II.2. Simulation numérique par éléments finis 116
Conclusion 123
Conclusion générale et perspectives 125
Références Bibliographiques 127
Annexes 145

Liste des figures

Figure 1 : Répartition de la consommation mondiale en matières plastiques [1] 13
Figure 2 : Polymérisation du polypropylène.....14
Figure 3 : Mécanismes de dégradation du PP par oxydation.....16
Figure 4 : Viscosité de polypropylène vierge et recyclé à T = 240°C [12] 17
Figure 5 : Module d'élasticité (E), allongement à la rupture (εb) et la résistance à la rupture (KIC) en fonction du nombre de cycle de recyclage [13].....18
Figure 6 : Variation de la cristallinité (χ) avec la température de la filière et les cycles d'extrusion de rPP [15] 19
Figure 7 : Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres [22].....20
Figure 8 : Organisation multi-échelles des argiles [23] 21
Figure 9 : Représentation schématique de quelques molécules de tensioactifs [25] 23
Figure 10 : Modification de l'argile par un échange d'ion [35] 23
Figure 11 : Différentes configurations des molécules d'ammonium quaternaire entre les feuillets d'argile: 24
Figure 12 : Méthode de mélange en solution [44] 25
Figure 13 : Méthode de la polymérisation in situ [44].....26
Figure 14 : Principe de l'élaboration des composites polymère/argile par mélange à l'état fondu [44] 26
Figure 15 : Les différentes morphologies des composites à base d'argile [51]......27
Figure 16 : Effet de l'argile sur la résistance à la traction et le module d'élasticité [64] 29
Figure 17 : Module élastique des composites rPP/GN [65] 30
Figure 18 : Propriétés mécaniques des composites rPP/CNTs [66] 30
Figure 19 : Conductivité thermique des composites de PP recyclé et PP vierge [69] 32
Figure 20 : Analyse ATG des composites rPP/BAL [70].....32
Figure 21 : Indice de fluidité et viscosité des composites rPP/SiO2 [71] 33
Figure 22 : Module G' des composites de PP recyclé et PP vierge (3% de $CaCO_3$) [67] 34
Figure 23 : Module de stockage et viscosité complexe du PP et des composites PP / montmorillonite (OM) [72].....34
Figure 24 : (A) Module de stockage, (B) viscosité complexe des polymères de PP recyclé et vierge renforcés par les particules de noir de carbone (CB) [73].....35
Figure 25 : Carte de localisation de l'argile utilisée 41
Figure 26 : Structure moléculaire de l'octadécyltriméthylammonium bromide 43
Figure 27 : Structure moléculaire du PP-g-MA.....44
Figure 28 : Structure chimique du : (a) colorant acide, (b) colorant basique, (c) colorant dispersé...45
Figure 29 : Extrudeuse bi-vis.....46
Figure 30 : Photos de (a) rPP pur et (b) composites rPP/argile 47
Figure 31 : Machine de filage de thermoplastiques Filatech.....48
Figure 32 : Principe d'un microscope électronique à balayage [91] 49
Figure 33 : Microscope électronique à balayage JEOL-JSM 100 LT.....50
Figure 34 : Principe de la microscopie électronique en transmission [93].....51
Figure 35 : Diffractomètre SIEMENS D5000.....52
Figure 36 : Principe de la spectroscopie FTIR [96]. 53
Figure 37 : Spectromètre FTIR de marque Perkin Elmer 783.....54

Figure 38 : Principe de l'analyse DSC [101] 55
Figure 39 : Principe fonctionnement du système ATD [103] 56
Figure 40 : L'appareil de l'ATD/ATG SETARAM TG-ATD 92 57
Figure 41 : Rhéomètre MCR500 de Physica.....59
Figure 42 : Photographie Machine de tests de traction / ENSISA Mulhouse 60
Figure 43 : Dimensions standard de l'échantillon 61
Figure 44 : Principe de mesure de la flexion.....62
Figure 45 : Photo du dispositif de mesure KES-SH / ENSISA Mulhouse 63
Figure 46 : L'appareil Ahiba 63
Figure 47 : L'appareil spectrophotomètre.....65
Figure 48 : Spectre infrarouge de PP recyclé (rPP) et PP vierge (vPP) 67
Figure 49 : Analyse ATG/ATD de rPP et vPP. 67
Figure 50 : Thermogrammes DSC du PP recyclé (rPP) et PP vierge (vPP).....68
Figure 51 : Courbes d'écoulement du polypropylène recyclé et vierge 69
Figure 52 : Viscosité complexe du polypropylène vierge et recyclé.....70
Figure 53 : Modules viscoélastiques des PP fondus.....71
Figure 54 : Images MEB de l'argile brute (a), purifiée (b) et organophilée (c) 73
Figure 55 : Diagramme de DRX de l'argile brute (a), purifiée (b) et modifiée (c).....74
Figure 56 : Spectres infrarouges (IR-TF) de l'argile brute, purifiée et modifiée 75
Figure 57 : Analyse thermogravimétrique de l'argile brute, purifiée et organophilée.....77
Figure 58 : Clichés MEB des composites : 80
Figure 59 : Micrographes MET des composites : 82
Figure 60 : Diffractomètre de DRX des composites rPP/argile modifiée.....83
Figure 61 : Spectre infrarouge de rPP et rPPCCs......84
Figure 62 : Thermogrammes de cristallisation de rPP et de rPPCCs 88
Figure 63 : Thermogrammes de fusion de rPP et de rPPCCs 89
Figure 64 : Courbes ATG (a) et ATD (b) de rPP pur et de ses composites rPPCC......90
Figure 65 : Effet de l'argile et du compatibilisant sur la viscosité complexe de rPP et des composites rPPCC.....92
Figure 66 : Effet de l'argile et du compatibilisant sur le module de stockage (a) et le module de perte (b) de rPP et des composites rPPCC. 94
Figure 67 : Courbe contrainte-déformation de rPP et des composites rPP/organo-argile.....97
Figure 68 : Photos MEB des coupes transversales des filaments 101
Figure 69 : Comportement thermique en chauffage des filaments.....102
Figure 70 : Comportement thermique pendant le refroidissement des filaments.....102
Figure 71 : Courbes ATG/ATD des filaments de rPP pur et des composites.....104
Figure 72 : Effet de l'argile sur le comportement mécanique des filaments.....105
Figure 73 : Courbes de réponses à la flexion des filaments 107
Figure 74 : Les filaments teints avec les colorants acides (a), basiques (b) et dispersés (c)......111
Figure 75 : Effet des colorants acides (a), basiques (b) et dispersés (c) sur la force colorante des filaments de rPP 112
Figure 76 : Etude cinétique de la teinture des filaments de rPP par les colorants acides (a), basiques (b) et dispersés (c). 114
Figure 77 : (a) Cône creux, (b) éponge non tissée et (c) filtre assemblé.....115
Figure 78 : Couplage fluide / filtre.....117

Figure 79 : Géométrie et dimensions (en cm) du filtre 117
Figure 80 : Maillage de la géométrie 3D du prototype (échelle réduite 1/10) 118
Figure 81 : Champ de pression sur une coupe transversale du filtre 119
Figure 82 : Contours de vitesse sur une coupe transversale du filtre. 120
Figure 83 : Pression le long du filtre 120
Figure 84 : Vitesse le long du filtre 121
Figure 85 : Déformation totale du filtre 121
Figure 86 : Déformation élastique équivalente du filtre 122
Figure 87 : Contrainte équivalente (Von-Mises) du filtre 123

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les principales caractérisitiques du polypropylène [5] 15
Tableau 2 : Les particules utilisées pour renforcer le PP recyclé et les propriétés améliorées 28
Tableau 3 : Propriétés thermiques des composites à base de vPP et de rPP [67] 31
Tableau 4 : Caractéristiques physiques du PP-g-MA 44
Tableau 5 : Désignation et composition des composites préparés 46
Tableau 6 : Les propriétés thermiques des polymères rPP et vPP 68
Tableau 7 : CEC et Ssp de l'argile brute, purifiée et organophilée 78
Tableau 8 : pH de l'argile brute, purifiée et organo-modifiée 79
Tableau 9 : Pourcentage de réduction de l'intensité des bandes des composites 85
Tableau 10 : Propriétés mécaniques du PP recyclé et des composites 97
Tableau 11 : Diamètre et titre des filaments de rPP pur et de rPP/argile 100
Tableau 12 : Propriétés thermiques des filaments vierges et composites 103
Tableau 13 : Propriétés mécaniques des filaments 105
Tableau 14 : Résultats expérimentaux des essais de flexion sur les filaments 107

Glossaire

PP : Polypropylène

Na-argile : Argile sodique

PP-g-MA : Polypropylène greffé de l'anhydride maléique

ODTABr : Octadécyltriméthylammonium bromide

T_c : Température de cristallisation

T_m : Température de fusion

T_g : Température de transition vitreuse

C_p : Chaleur massique ou capacité calorifique

d (Q/T) : Compensation de puissance calorifique

MFI : Indice de fluidité

η : Viscosité

E : Module d'élasticité

ε_b : Allongement à la rupture

K_{IC} : Résistance à la rupture

X_c ou χ : Taux de cristallinité

CEC : Capacité d'échange cationique

Ssp : Surface spécifique

$CaCO_3$: Carbonate de calcium

CNTs : Nanotubes de carbone

ZnO : Oxide de Zinc

SiO_2 : Dioxyde de silicium

BAL : Boehmite en alumine

GN : Graphène

CB : Carbone noir

DRX : Diffraction de rayons X

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

MEB : Microscopie électronique à balayage

EDS : Spectrométrie d'énergie dispersée

MET : Microscopie électronique à Transmission

d_{hkl} : Distance inter réticulaire

2Θ : Angle de diffraction

IR : Spectre infrarouge

ATG : Analyse thermogravimétrique

ATD : Analyse thermique différentielle

G' : Module de stockage

G'' : Module de perte

O_3 : Ozone

TiO_2 : l'oxyde de titane

LiP : la lignine peroxydase

MnP : le manganèse peroxydase

M_w : Masse molaire moyenne en poids

I_p : Indice de polydispersité

$AgNO_3$: Nitrate d'argent

K/S : Force coloristique

R : Facteur de réflexion de l'échantillon coloré

M : Couple de rotation

σ : Contrainte de cisaillement

$\dot{\gamma}$: Gradient de vitesse

σ_R : Contrainte à la rupture

ε_R : La déformation à la rupture

E : Le module de Young

M : Moment de flexion

B : Rigidité à la flexion

2HB : Hystérésis de flexion

Introduction générale

Le polypropylène (PP) est un thermoplastique semi-cristallin obtenu par polyaddition. Il se distingue des autres polymères par sa faible densité (de l'ordre de 0,90 $g.cm^{-3}$) et son faible coût (environ 0,5 euro par kilo). Parmi toutes les polyoléfines, le PP est le plus utilisé dans divers secteurs industriels tels que les emballages, les textiles, l'automobile…etc. Ceci génère des quantités importantes de déchets de polypropylène usagé qui affectent l'environnement de manière significative.

Une voie permettant de remédier à ce problème écologique est le recyclage du PP pour former de nouveaux matériaux. Néanmoins, les propriétés physico-chimiques du PP s'avèrent parfois insuffisantes lors de sa réutilisation, ce qui diminue ses performances thermiques, mécaniques et rhéologiques. Il existe plusieurs méthodes permettant de palier à ce problème, comme l'incorporation de particules inorganiques de renfort pour la synthèse de nouveaux matériaux composites à base de PP recyclé.

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail de thèse qui consiste à élaborer des composites PP usagé/argile tunisiennes. Ceci permettra à la fois de valoriser d'une part, une ressource naturelle largement présente dans le sol tunisien, et d'autre part les déchets de PP post-consommé.

Tout en restant dans cette approche de protection de l'environnement, les matériaux composites obtenus seront utilisés pour la fabrication de filtres qui serviraient par la suite au traitement des rejets de teintures textiles.

Notre rapport de thèse intitulée «Synthèse de composites PP recyclé/argile pour des applications textiles» sera scindé en cinq parties.

La première partie consiste en une analyse bibliographique sur le polypropylène, les argiles, ainsi que les différentes techniques de mise en œuvre et de caractérisation des composites. À la fin de ce chapitre, nous présenterons une description des différentes méthodes actuellement utilisées pour le traitement des effluents de rejets textiles.

La seconde partie sera consacrée à la présentation des différents matériaux utilisés, ainsi que des techniques expérimentales employées.

Dans le troisième chapitre, nous allons commencer par une caractérisation des matériaux de départ, à savoir le PP recyclé et l'argile tunisienne. Par la suite, nous aborderons les

différents traitements apportés à l'argile tunisienne (purification et traitement pour la rendre organophile). La dernière section de ce chapitre va servir pour la mise en œuvre et la caractérisation morphologique et structurale des composites PP recyclé/argile.

La quatrième partie de notre thèse sera dédiée à l'étude des comportements thermique, mécanique et rhéologique des composites synthétisés. Elle comportera aussi la mise en œuvre et le filage de composite PP recyclé/argile en utilisant le procédé de filage à l'état fondu.

Finalement, le dernier chapitre concernera l'exploitation du composite PP recyclé/Argile dans le domaine textile. Dans cette partie de la thèse, une étude de l'affinité tinctoriale des filaments du composite polypropylène recyclé/argile envers certains types de colorants, comme les colorants acides, basiques et dispersés sera effectuée. Par la suite, les filaments des composites obtenus seront utilisés pour la fabrication de filtres qui serviraient pour traitement des rejets de teintures textiles. Ainsi une conception géométrique 3D et une simulation du comportement mécanique du filtre en fonction des forces de pression des eaux usées qui agissent sur ce dernier seront effectuées.

Ce manuscrit se terminera par les conclusions de ce travail ainsi que quelques perspectives de recherches sur des points intéressants à poursuivre dans des travaux futurs.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Introduction

Ce premier chapitre est un état de l'art de notre projet de thèse. Dans un premier temps, nous présentons une description de polypropylène et de l'argile. Par la suite, nous détaillerons les effets du recyclage sur les propriétés de polypropylène, ainsi que les méthodes utilisées pour améliorer les propriétés de ce polymère recyclé. Les méthodes de synthèse et les propriétés particulières des composites sont ensuite évoquées. Enfin, un accent particulier est porté sur les traitements des rejets de teinture des textiles.

I. Polypropylène

I.1. Synthèse et propriétés du polypropylène

Le polypropylène est l'un des thermoplastiques semi-cristallins les plus utilisés dans l'industrie. Environ 30 millions de tonnes de polypropylène ont été consommées dans le monde en 2015. Comme on peut le voir sur la figure 1, le PP est la deuxième matière plastique consommée après le polyéthylène PE.

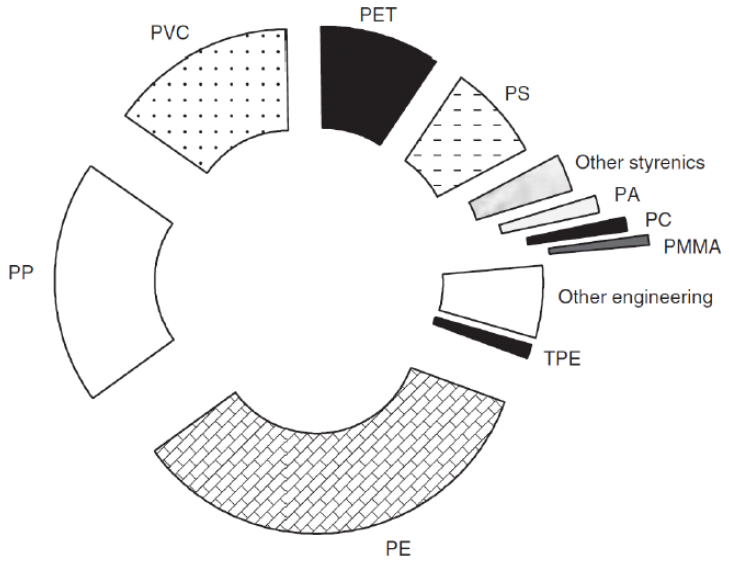


Figure 1 : Répartition de la consommation mondiale en matières plastiques [1]

Le PP est obtenu par polymérisation Ziegler-Natta ou par la catalyse métallocène des monomères propylènes. Le PP est un polymère vinylique dont la structure chimique est proche de celle du polyéthylène (PE) [2]. Cependant, la caractéristique particulière de la polymérisation du propylène comparée à la synthèse de l'éthylène est la symétrie de l'addition de monomère dans la chaîne de polymère due à la présence du groupe méthyle ($-CH_3$) dans le monomère de propylène. Cette propriété unique fournit une orientation pour l'insertion de monomère et une configuration stéréochimique par rapport aux autres unités de l'épine dorsale de la chaîne (Figure2) [3].

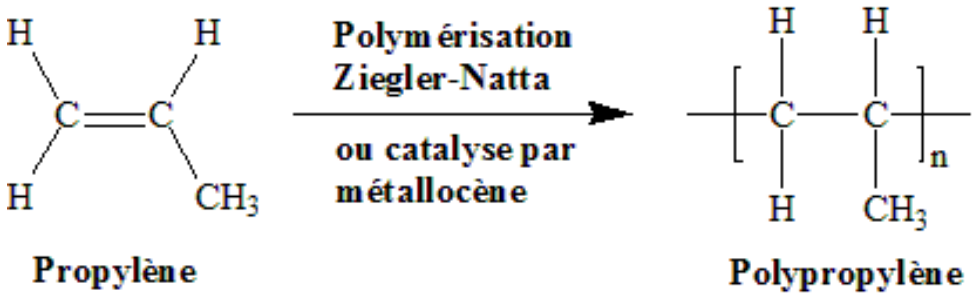


Figure 2 : Polymérisation du polypropylène

Ce polymère a une température de transition vitreuse (T_g) d'environ -18°C et une température de fusion (T_f) de l'ordre de 165°C. Une autre caractéristique importante du polypropylène est sa viscosité qui a un effet important à l'état fondu, car elle permet de faciliter la production de PP par extrusion ou par moulage. Sa résistance mécanique et sa dureté sont relativement intéressantes et sa cristallinité se situe entre 60 et 70%. Le module d'élasticité, la résistance à la traction, la limite d'élasticité et la limite d'allongement du PP sont de 1,14 à 1,55 GPa, de 31 à 41,4 MPa, de 31 à 37,2 MPa et de 100 à 600%, respectivement [4]. Les principales propriétés du PP sous forme d'homopolymères, de copolymères à blocs et statiques sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Les principales caractérisitiques du polypropylène [5]

	Homo-polymères	Copolymères à blocs	Copolymères statiques
Masse volumique (kg/m^3)	900-910	890-905	890-905
MFI à 230°C sous 2,16 kg (g/10min)	1-55	0,8-100	1,7-40
Absorption d'eau (%)	<0,05	<0,05	<0,05
Température de fusion (°C)	160-170	160-168	130-164
Température de transition vitreuse (°C)	-25 à -15	-25 à -15	-25 à -15
Conductivité thermique (W/(m.k))	0,22	0,22	0,22
Capacité thermique massique (J/(kg.k))	1700	1700	1700
Résistance à rupture (MPa)	31-42	28-38	28-38
Allongement à rupture (%)	100-600	800-900	450-900
Résistance en flexion (MPa)	42-58	35-49	40-45
Module d'Young en traction (MPa)	1200-1700	1100-1500	900-1300
Résistance au choc à 23°C (Kj/m²)	2,5-6	7-50	5-20

I.2. Le recyclage du polypropylène

Il existe plusieurs techniques de recyclage des déchets de polymères, notamment le recyclage mécanique, chimique et thermique [6].

- Le recyclage mécanique est une méthode physique qui consiste à transformer des déchets qui vont être lavés, broyés et refondus pour devenir des granulés ou des produits finis. Ce procédé ne modifie pas la structure chimique des plastiques [7].
- Le recyclage chimique consiste à la dépolymérisation du polymère en monomères de départ ou en dépolymérisation partielle en oligomères. Ces monomères peuvent être réutilisés pour la polymérisation afin de produire d'autres produits polymères. Pour les polymères de condensation tels que le polyéthylène téréphtalate (PET), la dépolymérisation est effectuée par traitement avec un solvant pour rompre les liaisons entre les chaînes du polymère et obtenir les monomères de base. Cependant, les polyoléfines telles que le PP ne peuvent être dégradées avec des produits chimiques simples en monomères à cause de la scission aléatoire des liaisons C–C [8].

- Le recyclage thermique est le procédé le moins utilisé parmi les procédés de recyclage des plastiques. Il est utilisé lorsque les déchets ont un fort degré de contamination ou quand la séparation des constituants est difficile voire impossible. Il consiste à sécher les déchets et les soumettre à une combustion totale à des hautes températures. Le recyclage thermique peut être appliqué à tous les types de polymères. Lorsque des composés purs peuvent être récupérés, ils peuvent être utilisés comme produits bruts, alors que lorsque ces produits sont un mélange complexe et que la séparation est difficile, ces derniers sont souvent utilisés comme des carburants. La dégradation peut entraîner des effets de détérioration tels qu'une diminution du poids moléculaire, la formation de ramifications de groupes chimiques, etc., et le nouveau matériau créé à partir du plastique recyclé peut avoir des propriétés physiques réduites [9].

D'un point de vue écologique, le recyclage mécanique est la solution idéale pour la valorisation des matières plastiques, en particulier du PP. Cependant, les principaux problèmes du recyclage du PP proviennent de la facilité de dégradation de ce polymère au cours des opérations de traitement et de recyclage. La chaleur et les contraintes mécaniques modifient fortement la structure et la morphologie et donc les caractéristiques du polypropylène [10]. S'il est vrai que le comportement de dégradation est commun à tous les matériaux polymères, les effets de la dégradation thermomécanique sur le PP sont néanmoins dramatiques en raison du carbone tertiaire présent dans la chaîne de ce polymère. La dégradation du PP se produit à travers la série de réactions suivantes décrivant sa dégradation par oxydation :

$$\mathbf{PP\text{-}H \longrightarrow PP^{\cdot} + H^{\cdot}}$$

$$\mathbf{PP^{\cdot} + O_2 \longrightarrow PP\text{-}O\text{-}O^{\cdot}}$$

$$\mathbf{PP\text{-}O\text{-}O^{\cdot} + PP\text{-}H \longrightarrow PP\text{-}O\text{-}OH + PP^{\cdot}}$$

Figure 3 : Mécanismes de dégradation du PP par oxydation

La cinétique de dégradation dépend de nombreux facteurs, notamment du type et du niveau des contraintes externes et des caractéristiques structurelles du polymère (poids moléculaire, cristallinité, etc.). Enfin, les groupes oxygénés, formés au cours de la dégradation par oxydation, agissent comme catalyseurs des réactions, accélérant le taux de dégradation. Les effets principaux des phénomènes de dégradation sur la structure du PP sont la diminution du

poids moléculaire, la modification de la distribution du poids moléculaire et la formation de groupes fonctionnels oxygénés. Par conséquent, les propriétés du polymère recyclé (rhéologiques, mécaniques, etc.) sont fortement modifiées à cause des modifications de la structure et de la morphologie [11].

Dans leur travail sur le recyclage du PP, Incarnato et al. [12] ont étudié l'effet des ré-extrusions itératives sur les propriétés rhéologiques et mécaniques de PP vierge (vPP). Ils ont montré que la viscosité du polymère diminue avec l'augmentation du nombre d'extrusions (Figure 4). Cet effet s'explique par la diminution du poids macromoléculaire du PP après le traitement de recyclage.

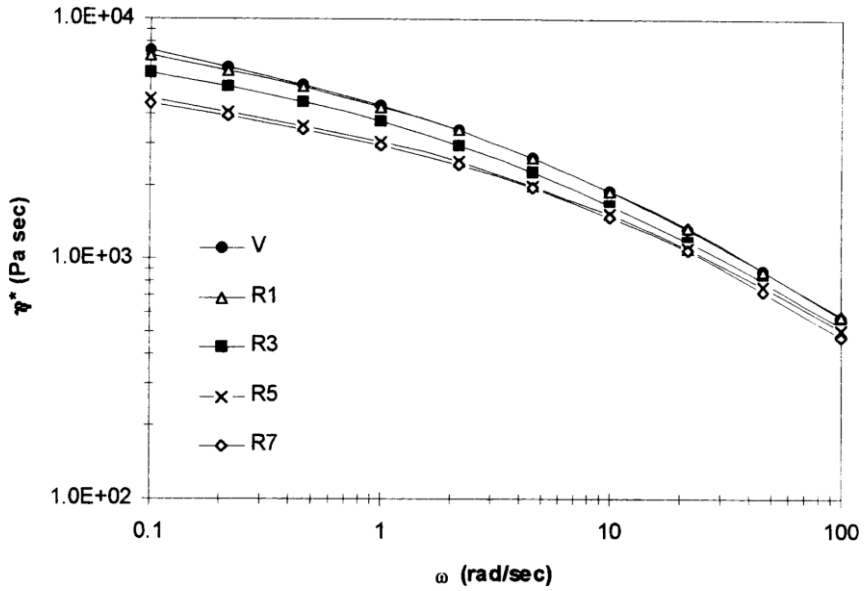


Figure 4 : Viscosité de polypropylène vierge et recyclé à T = 240°C [12]

Plus tard, Aurrekoetxea et al. [13] ont constaté que le module d'élasticité (E) augmente avec le nombre d'extrusions, tandis que l'allongement à la rupture (ε_b) et la résistance à la rupture (K_{IC}) diminuent (Figure 5). Par des analyses thermo-mécaniques, ces auteurs ont confirmé que l'augmentation du module d'élasticité des PP recyclés (rPP) semble être corrélée au degré de cristallinité plus élevé. La chute de l'allongement à la rupture est attribuée à la diminution du poids moléculaire.

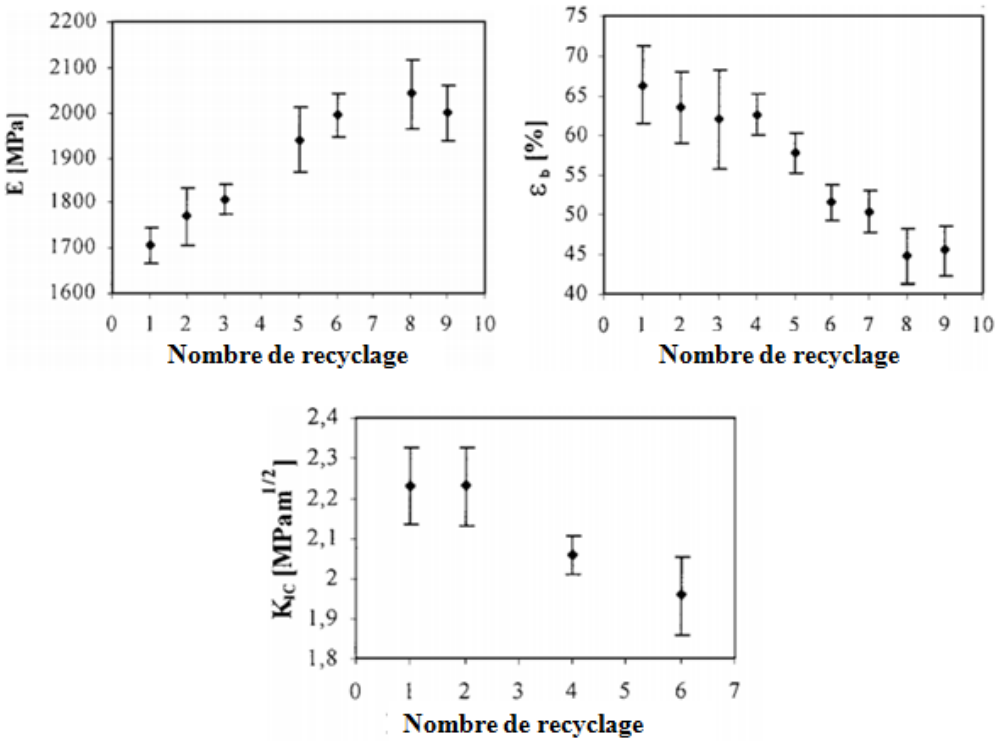


Figure 5 : Module d'élasticité (E), allongement à la rupture (εb) et la résistance à la rupture (KIC) en fonction du nombre de cycle de recyclage [13]

L'effet du processus de recyclage sur les propriétés thermiques du PP a été étudié par Phuong et al. [14]. Ces auteurs ont montré que la température de cristallisation (Tc) augmente en fonction du nombre d'extrusions. Ils ont également observé que le point de fusion (Tf) diminue par rapport à celui du PP vierge. Cet effet est attribué à la diminution de la masse macromoléculaire (M_w) résultant de la scission des chaînes moléculaires au cours du processus de recyclage.

Dans leur travail, Da Costa et al. [15] ont montré (Figure 6) que l'augmentation du nombre de recyclage et la température d'extrusion permettent une augmentation de la cristallinité du polymère PP. Ceci est attribué à la recristallisation des segments de molécules libérés par la scission de macromolécules avec des injections répétées.

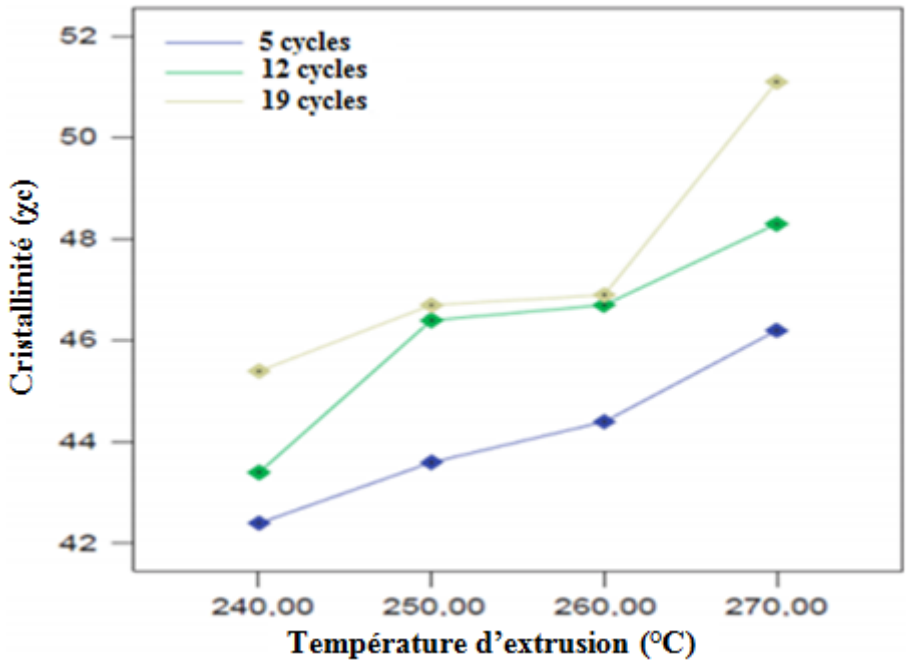


Figure 6 : Variation de la cristallinité (χ) avec la température de la filière et les cycles d'extrusion de rPP [15]

Plusieurs solutions permettent l'amélioration des propriétés du rPP, nous citons :

- L'utilisation du PP recyclé en mélange avec le PP vierge [16]
- L'usage du rPP en mélange avec d'autres polymères (essentiellement le PS et le PE) [17]
- L'ajout de fibres de renforts pour le rPP [18]
- L'incorporation de particules en tant que charges dans la matrice de rPP (voire paragraphe III).

Cette dernière solution semble être la plus performante [19]. Pour cela, nous avons choisi dans notre étude d'incorporer des particules d'argile dans la matrice de rPP pour synthétiser des composites rPP/argile. Une description de ce type de particules est présentée dans le paragraphe suivant.

II. Argile

Les argiles sont des roches composées de minéraux argileux (phyllosilicates).

II.1. Structure et morphologie de l'argile

Certaines argiles sont des renforts adaptés à la formation de composites parce qu'elles ont un facteur de forme important, une surface spécifique élevée et que certaines possèdent des

cations de compensation, échangeables contre d'autres cations, permettant de les rendre organophile [20]. Les argiles ainsi rendues organophiles peuvent dès lors être compatible avec les matrices polymères et y être dispersées [21].

II.1.1. Structure de l'argile

Depuis nombreuses années, il a démontré que les argiles sont formées à partir d'éléments élémentaires : les tétraèdres qui sont formés par un atome de silicium Si entouré par quatre atomes d'oxygène O et les octaèdres dont leurs sommets occupés par des O ou des OH et leur centre par un atome d'Al ou bien par le Mg. L'association de ces deux éléments structuraux permet de former deux couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) qui sont reliées entre elles par la mise en commun d'oxygène [22] (Figure 7) :

- La couche tétraédrique est formée à partir de l'arrangement pseudo hexagonal de six tétraèdres de silicium SiO_4 ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins, l'épaisseur est de 3Å.
- La couche octaédrique des feuillets est composée majoritairement de cations Mg^{2+} ou Al^{3+}, dont les octaèdres $Al(OH)_6$ de coordination partagent uniquement des faces entre eux, l'épaisseur est de 4Å.
- Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} ou un autre ion métallique trivalent, la structure est dénommée dioctaédrique.
- Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

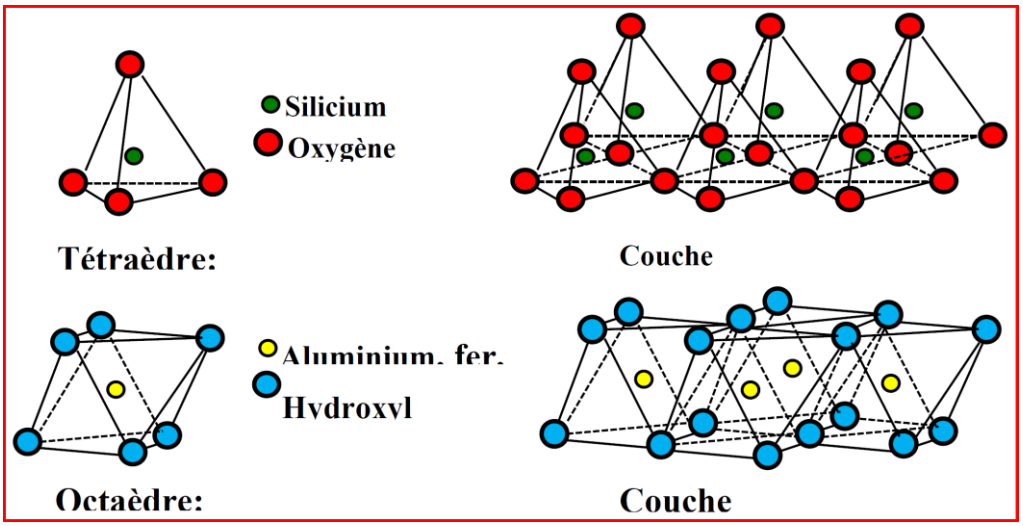


Figure 7 : Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres [22]

Selon la manière de l'agencement des deux couches et la substitution isomorphe, les argiles peuvent être classifiées de la manière suivante [21, 22] :

- Minéraux argileux T-O ou 1/1

Les feuillets élémentaires sont constitués d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique (T/O ou 1/1), l'équidistance caractéristique est d'environ 7 Å. Les couches sont maintenues ensemble par liaison hydrogène entre l'oxygène des feuillets tétraédriques et les groupes hydroxyles des feuillets octaédriques. L'argile représentative de ce groupe est la Kaolinite utilisée comme renfort dans les polymères.

- Minéraux argileux T-O-T ou 2/1

Dans ce type de réseau cristallin, les feuillets élémentaires sont composés d'une couche octaédrique d'aluminium comprise entre deux feuillets tétraédriques de silicium. Les trois couches sont maintenues ensembles par des atomes d'oxygène. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å. Les argiles qui appartiennent à ce groupement sont l'illite, la montmorillonite, le talc, le Mica muscovite [22].

- Minéraux argileux T-O-T-O ou 2/1/1

Le feuillet est constitué de trois couches TOT et d'une couche O isolée. L'espace entre les feuillets est occupé par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement et non pas par un cation compensateur comme dans le cas précédent. Ce groupe d'argile qui représente en général les chlorites présente une distance interlamellaire de 14 Å [22].

II.1.2. Morphologie de l'argile

L'argile se présente sous forme des grains formés par agrégation de particules élémentaires, qui sont eux-mêmes constitués par un empilement régulier de feuillets élémentaires séparés par l'espace interfoliaire (Figure 8) [23].

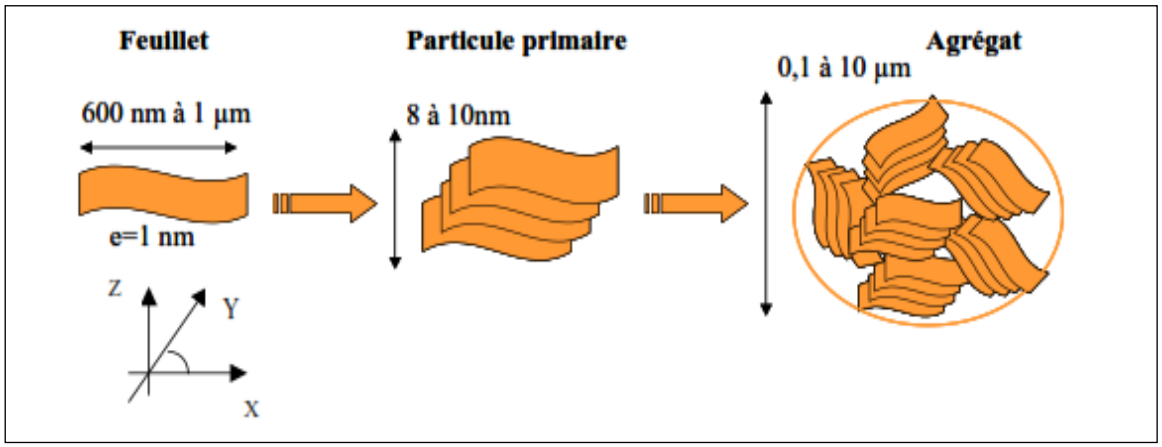


Figure 8 : Organisation multi-échelles des argiles [23]

La microstructure de l'argile est caractérisée par trois niveaux [24]:

i) L'échelle la plus fine représente le feuillet qui est assimilable à un disque ou une plaquette de faible dimension (nm). La longueur du feuillet varie de 25 nm dans le cas de la laponite® à plus de 1000 nm.

ii) La particule primaire qui possède une épaisseur comprise entre 8 et 10 nm est constituée d'un empilement des feuillets reliés par des interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogènes.

iii) Enfin, l'agrégat qui possède une forme sphérique est formé d'un assemblage de particules primaires dans toutes les directions. Sa taille est généralement comprise entre 0,1 et 10 micromètres, définissant la granulométrie de la poudre initiale.

II.2. Caractéristique de l'argile

L'argile est largement utilisée dans le domaine de réalisation de composites, pour les raisons évoquées précédemment : des propriétés d'échanges ioniques dans le cas des phyllosilicates de type smectites [25, 26], une faible épaisseur des feuillets et des dimensions latérales de l'ordre de centaine de nanomètres induisant un facteur de forme élevé [27,28] et enfin un caractère inorganique qui permet d'avoir une amélioration au niveau de la tenue au feu du composite [29].

L'élaboration des composites PP/Argile se révèle être une activité de recherche multidisciplinaire dont les résultats pourraient élargir le champ d'application des polymères [30]. Une difficulté résulte cependant dans l'incompatibilité entre les particules d'argile et le polymère due au caractère apolaire des polymères [31].

II.3. Traitement des argiles

II.3.1. Tensioactif ou agent d'interface

Pour que les argiles puissent être compatibles avec la matrice PP, il faut convertir leur surface normalement hydrophile en une surface organophile, afin de faciliter l'intercalation des chaînes polymériques à l'intérieur des galeries formées par les feuillets d'argile ou de faciliter leur exfoliation au cours du procédé de préparation du composite [32].

La modification par échange cationique est la plus utilisée, contrairement au greffage par voie sol-gel, elle permet, selon les conditions de préparation, d'obtenir des teneurs en matière organique importante dans l'espace interfoliaire [33]. Le principe de cette méthode consiste à

substituer les cations compensateurs de charge présents dans les espaces interfoliaires par des cations comportant par exemple une chaîne alkyle comme par exemple les tensioactifs cationiques. Ces derniers possèdent une partie hydrophile (tête polaire chargée positivement en solution aqueuse), soluble dans l'eau, et une partie hydrophobe constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, insoluble dans l'eau. La modification cationique s'effectue en milieu aqueux [33].

Il existe une gamme d'argiles organophiles commerciales, dans lesquelles des ions ammonium quaternaires sont incorporés (Figure 9) [34].

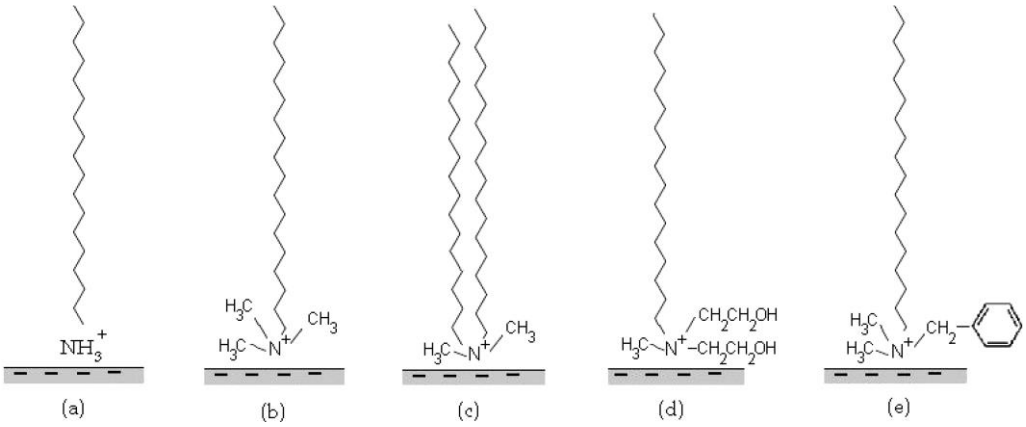


Figure 9 : Représentation schématique de quelques molécules de tensioactifs [25]

(a) Alkylammonium (b) Alkyltriméthylammonium (c) Dialkyldiméthylammonium

(d) Alkylbis (2-hydroxyéthyl) méthylammonium (e) Alkylbenzyldiméthylammonium

La modification organique de l'argile permet d'augmenter l'espace interfoliaire ce qui permet de faciliter la pénétration des chaînes macromoléculaires et de rendre l'argile compatible avec la matrice polymère en créant une phase organique entre les feuillets comme le montre la figure ci-dessous : [35]

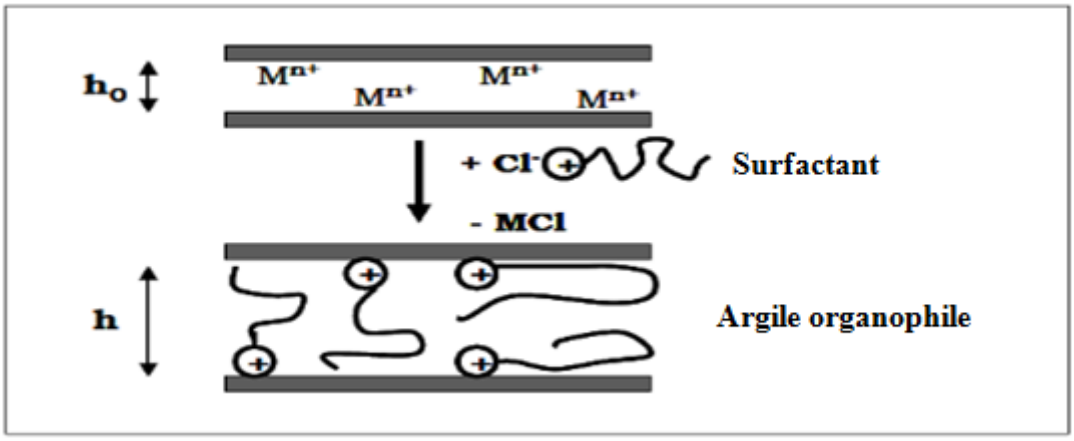


Figure 10 : Modification de l'argile par un échange d'ion [35]

II.3.2. Structure des argiles organophiles

Lorsque des tensioactifs cationiques sont employés pour l'étape d'échange ionique, des ions alkylammonium remplacent les cations sodium ou calcium initialement présents dans l'espace interfoliaire [36]. L'arrangement de ces ions entre les feuillets d'argile a été étudié par Lagaly [37]. Il a montré qu'il y a principalement quatre types de configurations possibles (Figure 11) menant à différents niveaux d'expansion de la distance interlamellaire :

- Arrangement pseudotricouche : apparaît lorsque la quantité de molécules à intercaler augmente et que les molécules n'ont plus de place pour former une bicouche donnant une distance basale d'environ 2,2 nm.
- Arrangement paraffinique : lorsque la concentration des tensioactifs est importante. Dans ce cas, la distance basale dépend de l'angle entre les chaînes alkyles et la surface des feuillets.
- Arrangement bicouche : peut être observée lorsque la surface couverte par les chaînes hydrocarbonées est supérieure à la moitié de la surface de feuillet donnant une distance basale d'environ 1,8 nm.
- Arrangement monocouche : les chaînes hydrocarbonées sont parallèles aux feuillets d'argile donnant une distance basale d'environ 1,4 nm.

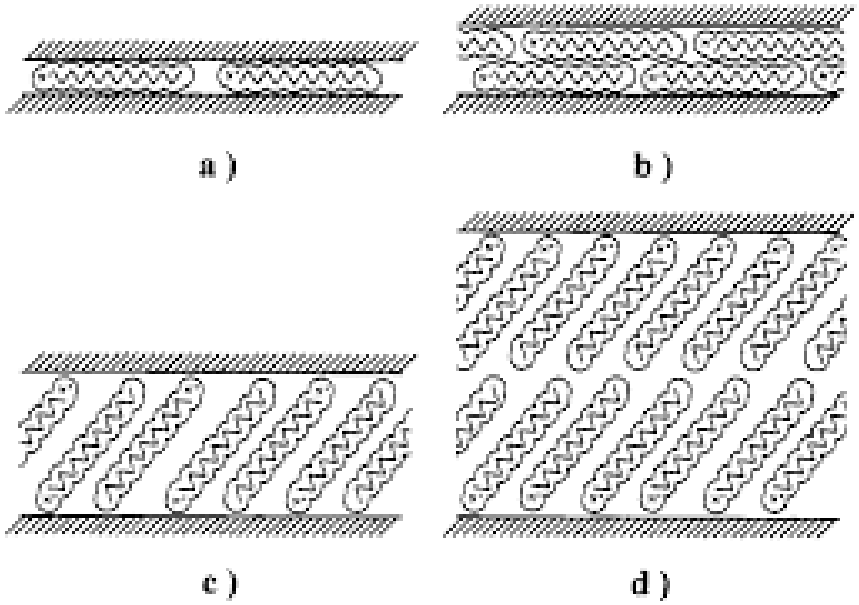


Figure 11 : Différentes configurations des molécules d'ammonium quaternaire entre les feuillets d'argile:

a) monocouche, b) bicouche, c) pseudotricouche, d) paraffinique [38]

III. Les composites

III.1. Méthodes de préparation et morphologies des composites

III.1.1. Les méthodes de préparation des composites

Pour obtenir les propriétés des composites souhaitées, la voie d'élaboration de ces matériaux possède une importance considérable [39]. On distingue trois principales techniques : le mélange en solution [40], la polymérisation in situ [41] et le mélange à l'état fondu [42], cette dernière étant la méthode la plus usité.

- **Mélange en solution :**

Cette méthode consiste à dissoudre le polymère dans un solvant avant l'addition de l'argile. Celle-ci est alors gonflée par les molécules de solvant et de polymère. La dernière étape consiste à évaporer le solvant afin de récupérer le composite (Figure 12). Dans ce cas, le solvant doit être choisi en fonction de la capacité de dissoudre la matrice et de gonfler l'argile [43].

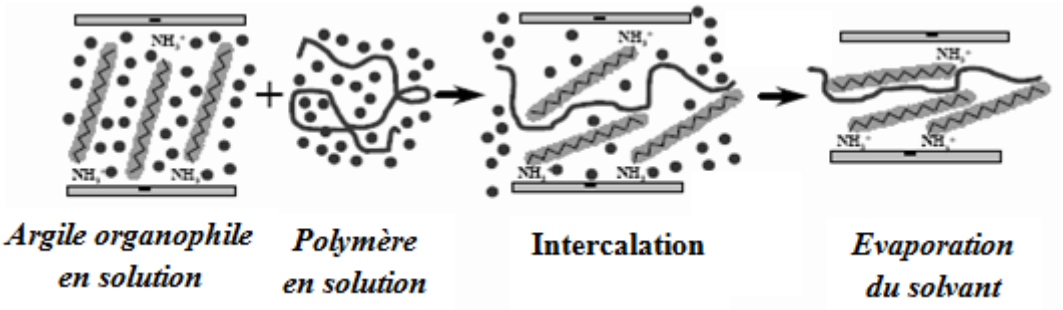


Figure 12 : Méthode de mélange en solution [44]

Le grand avantage de cette méthode est qu'elle permet de synthétiser des composites intercalés à base de polymères non ou faiblement polaires mais malheureusement cette technique est inappropriée en milieu industriel, car l'emploi de grandes quantités de solvant est source de nombreux problèmes.

- **Polymérisation in situ :**

La polymérisation in-situ a été la première méthode utilisée par Okada et al. [45], pour synthétiser des composites polymère/argile à base de polyamide 6. Son principe est basé sur la diffusion de monomère dans l'espace interfoliaire (Figure 13). L'argile étant gonflée par le monomère, la réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, par rayonnement ou en utilisant un initiateur également intercalé dans l'espace interlamellaire.

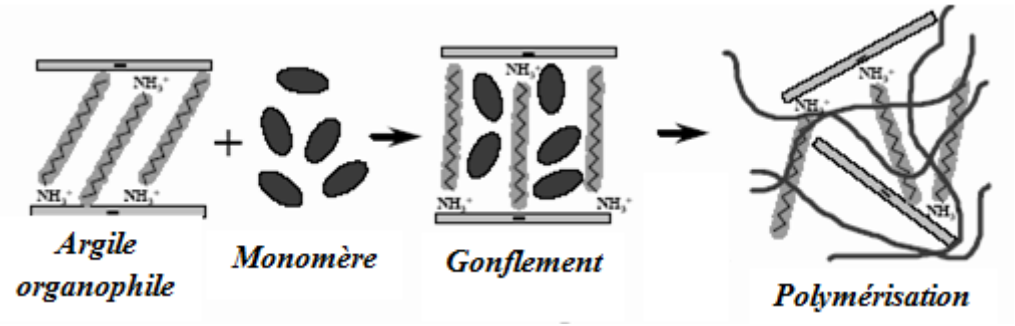


Figure 13 : Méthode de la polymérisation in situ [44]

Cette technique a été adaptée par l'équipe du Toyota Central Research Laboratories pour synthétiser des composites polymère/argile. Elle est considérée comme la plus prometteuse pour obtenir des structures exfoliées, car elle offre la liberté de choisir un tensioactif approprié et la technique de polymérisation de façon à obtenir une meilleure dispersion de l'argile dans la matrice de polymère [46]. Lors de la synthèse des composites par cette technique, il existe une difficulté de maîtriser la polymérisation dans l'espace interfoliaire [47].

- **Intercalation par voie fondue :**

Vaia et al. [48] ont montré que la méthode à l'état fondu permet l'obtention de matériaux hybrides polymère/argile dans lesquels le polymère est intercalé entre les feuillets. Cette technique consiste à mélanger directement les argiles dans un polymère à l'état fondu comme le montre la figure ci-dessous. La séparation se fait grâce à la diffusion des chaînes macromoléculaires dans l'espace entre les feuillets et par un procédé de mélange classique [49].

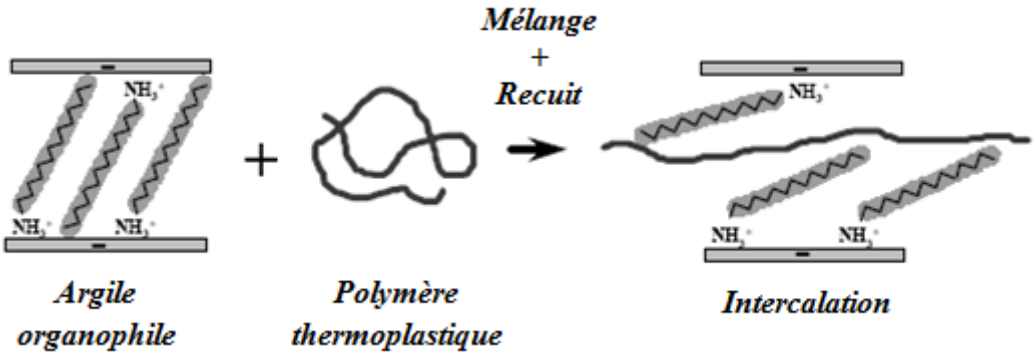


Figure 14 : Principe de l'élaboration des composites polymère/argile par mélange à l'état fondu [44]

La méthode de mélange à l'état fondu est la technique la plus polyvalente et respectueuse de l'environnement car elle se passe en absence du solvant et sans modification du procédé de mise en œuvre classique des polymères thermoplastiques [50].

III.1.2. Les différentes morphologies des composites

Les couches de silicates ont généralement une épaisseur de couche de l'ordre de 1 nm et un rapport de forme très élevé. Quelques pourcents en poids des couches de silicates modifiés qui sont bien dispersés dans toute la matrice créent ainsi une très grande surface de contact polymère-charge. En se basant sur la force de l'interaction polymère/argile modifiée, trois types de structures différentes de composites sont réalisables comme le montre la figure 15 :

- **Composites intercalés :** une (ou parfois plusieurs) chaîne de polymère pénètre dans l'espace entre les feuillets, provoquant ainsi l'augmentation de la distance interlamellaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile. La distance entre les feuillets est inférieure à 30 Å [51].
- **Composites exfoliés :** les feuillets d'argile sont individualisés et orientés aléatoirement dans la matrice polymère et les galeries sont complètement détruites. Les composites exfoliés sont les plus intéressants du point de vue propriétés. Cela se produit généralement quand la distance interfoliaire est supérieure à 8 nm [51].
- **Les microcomposites :** les empilements de feuillets gardent leur distance interlamellaire d'origine sans se mélanger à la matrice. Les propriétés restent dans la même gamme que les microcomposites conventionnels, structure dans laquelle les feuillets d'argile ne sont pas gonflés par le polymère et se présentent sous forme d'agglomérats dans la matrice [51].

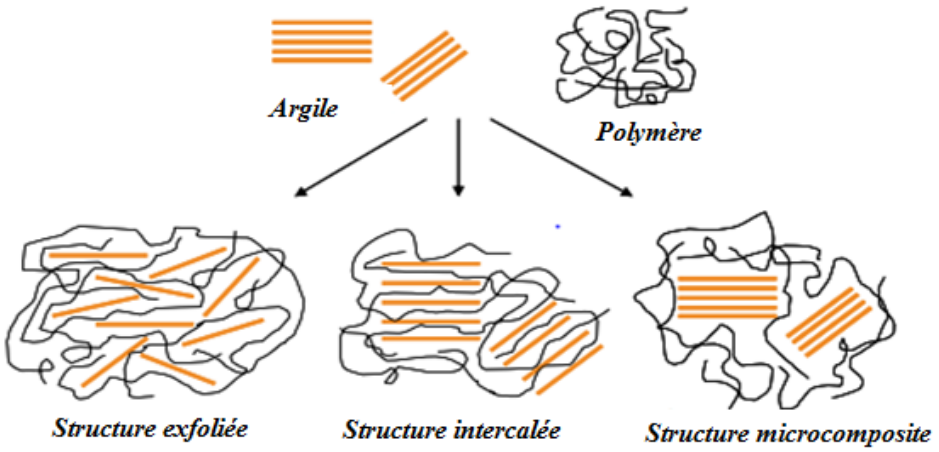


Figure 15 : Les différentes morphologies des composites à base d'argile [51].

Le haut facteur de forme ainsi que la grande surface spécifique développée par ces argiles permettent d'obtenir une amélioration significative des propriétés de la matrice, telles que les propriétés mécaniques (résistance aux chocs et à la traction), la résistance au feu, l'imperméabilité ou encore les propriétés barrières, et ce pour de très faibles taux de charges (moins de 5 % en masse) [52].

III.2. Les composites à base de PP recyclé

L'incorporation de particules permet d'améliorer les performances (mécaniques, thermiques…) de la matrice polymère sans pour autant augmenter sa densité ou réduire sa transparence [53]. L'amélioration de ses propriétés s'explique par les facteurs de forme et les surfaces spécifiques élevées des particules, ce qui leur confère une aptitude d'intercalation très riche et facilite leur dispersion à l'intérieur de la matrice polymère [54].

Les polymères renforcés par des particules sont aussi plus légers que ceux renforcés par des fibres, ce qui leur permet d'être plus compétitifs pour des applications spécifiques.

Les charges pourraient être utilisées pour augmenter les propriétés de polymères recyclés. En outre, l'analyse des composites préparés à partir des déchets de polymères a montré une forte adhésion interfaciale entre les particules et les polymères recyclés [55]. Au cours des dernières années, de nombreux chercheurs ont utilisé les charges pour recycler les déchets de polypropylène. Dans le tableau 2 sont reportées les principales particules utilisées avec le PP recyclé, ainsi que les propriétés résultantes améliorées :

Tableau 2 : Les particules utilisées pour renforcer le PP recyclé et les propriétés améliorées

Particules	Propriétés améliorées	Références
Carbonate de calcium ($CaCO_3$)	Rigidité et résistance aux chocs	[56]
Argile	Mécanique et rhéologique	[57]
Montmorillonite (MMT)	Mécanique et barrière aux gaz	[58]
Nanotubes de carbone (CNT)	Stabilité thermique et résistance à la traction	[59]
Oxide de Zinc (ZnO)	Rhéologie et photodégradation	[60]
Dioxyde de silicium (SiO_2)	Conductivité thermique et électrique	[61]
Boehmite en alumine (BAL)	Mécanique et thermique	[62]
Graphène (GN)	Mécanique et électrique	[63]

III.2.1. Effet des particules sur le comportement mécanique

Les propriétés mécaniques des composites de polypropylène recyclé sont influencées par plusieurs paramètres caractéristiques tels que la concentration des particules, le type de tensioactif et le processus d'élaboration. Dans cette section, nous donnerons un aperçu des résultats de plusieurs études sur l'amélioration des propriétés mécaniques du polymère rPP.

Khanjanzadeh et al. [64] ont étudié l'effet des particules d'argile (NC) sur les propriétés mécaniques du polypropylène recyclé. Ces auteurs ont montré que la résistance à la traction et le module d'Young du PP recyclé augmentent avec l'addition des particules d'argile de 0 à 3% en poids (Figure 16). Le maximum d'amélioration de la résistance à la traction (20,3%) et du module (15,6%) a été atteint lorsque 3% en poids d'argile a été incorporée dans la matrice de PP recyclé.

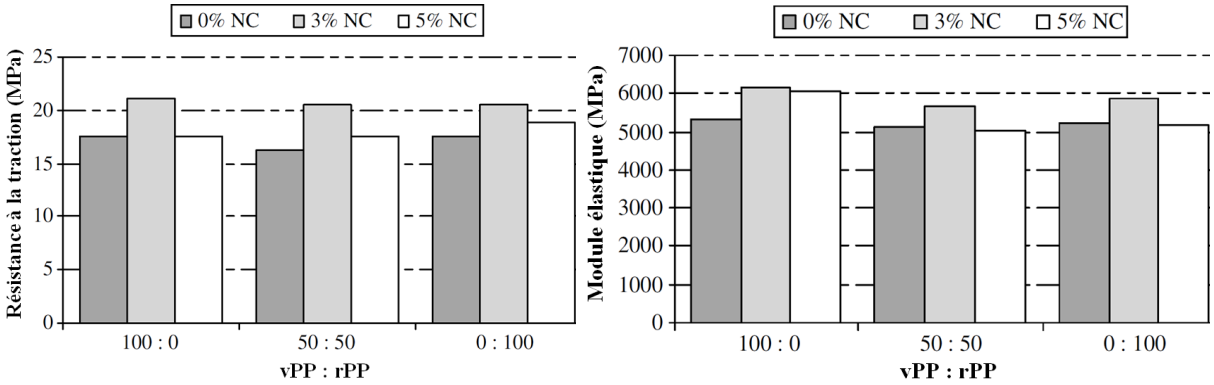


Figure 16 : Effet de l'argile sur la résistance à la traction et le module d'élasticité [64]

Néanmoins, une augmentation du taux d'argile de 3 à 5% en poids provoque une diminution de la résistance à la traction et du module de Young des composites rPP / argile. Cet effet peut s'expliquer par le fait que la dispersion uniforme des particules d'argile dans le rPP à des faibles concentrations (moins de 5% en poids) améliore l'interaction entre la charge et la matrice polymère.

Husin et al. [65] ont étudié les performances des particules de graphène (GN) dans l'amélioration des propriétés mécaniques du polypropylène recyclé. Leurs résultats d'essais de traction ont montré que l'amélioration de la résistance à la traction et du module d'élasticité (Figure 17) est observée dans les composites à 1,5 et 2% de graphène. Les améliorations obtenues sont attribuées à la rigidité des plaquettes et au transfert de charge entre la matrice rPP et GN. Cette amélioration des propriétés mécaniques a été attribuée à une dispersion uniforme des particules de GN dans la matrice polymérique.

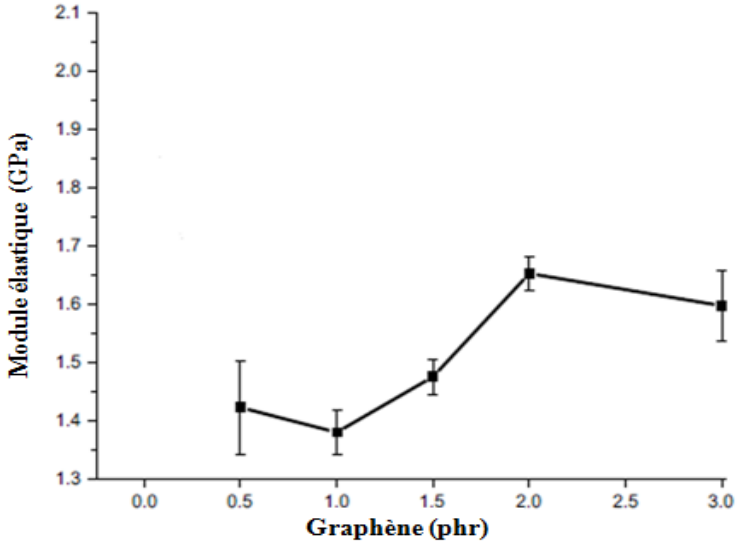


Figure 17 : Module élastique des composites rPP/GN [65]

Récemment, Gao et al. [66] ont étudié des composites rPP/CNT avec différentes taux de nanotubes de carbone (CNTs) préparés par la méthode de mélange à l'état fondu. A travers des tests de traction (Figure18), ces auteurs ont indiqué que la résistance à la traction et l'allongement à la rupture augmentent avec l'augmentation de la concentration de CNT jusqu'à 3% en masse. Cette amélioration peut être attribuée aux particules de CNT qui favorisent la cristallisation du rPP. De plus, les charges de CNT sont bien dispersées dans la matrice, permettant une distribution de contrainte plus uniforme. L'interaction entre les chaînes de rPP et les particules de CNT permet un transfert de contrainte plus efficace de la matrice aux nanotubes de carbone.

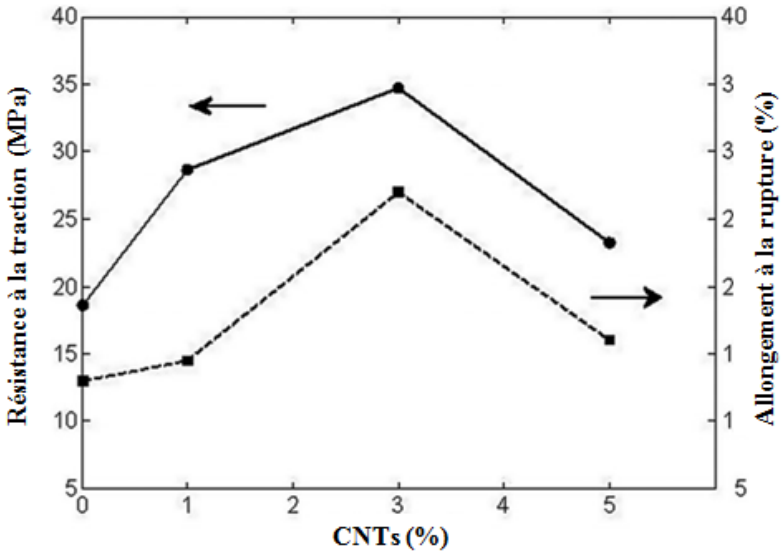


Figure 18 : Propriétés mécaniques des composites rPP/CNTs [66]

III.2.2. Effet des particules sur les caractéristiques thermiques

Elloumi et al. [67] ont montré qu'il n'existe pas de différence entre la température de fusion et de cristallisation entre le vPP et le rPP renforcés par des particules de $CaCO_3$. D'autre part, ces auteurs ont indiqué que la présence de $CaCO_3$ dans la matrice de PP a un effet significatif sur l'augmentation des domaines cristallins. Une légère diminution du taux de cristallinité des composites recyclés par rapport à celle des composites vierges est observée jusqu'à 10% de $CaCO_3$. Cet effet est attribué à l'effet des particules qui limitent le mouvement des chaînes macromoléculaires.

Lorsque la teneur est de 20%, on observe une augmentation du taux de cristallinité du rPP par rapport au composite de vPP (Tableau 3). Ceci peut être expliqué par les interactions entre les charges et la matrice [68].

Tableau 3 : Propriétés thermiques des composites à base de vPP et de rPP [67]

	Tf_2 (°C)	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	$ΔHf_2$ (J/g)	χ (%)
vPP (extrudé et injecté)	166,4	121,8	69,1	69,3	33
vPP/3%NCC	167,4	121,9	73,8	75,1	36
vPP/10%NCC	167,4	122,2	78,4	82,1	39
vPP/20%NCC	167,7	122,4	83,5	84,2	40
rPP (extrudé et injecté)	166,2	122,6	77,5	78,1	37
rPP/3%NCC	166,2	122,7	77,2	66,5	32
rPP/10%NCC	167,1	121,3	69,2	72,2	34
rPP/20%NCC	165,8	122,7	87,5	86,5	41

Dans le même contexte, Hadi et al. [69] ont étudié l'effet des nanocharges de $CaCO_3$ sur la cristallinité et la conductivité thermique du PP recyclé. Ils ont constaté que les valeurs de conductivité thermique augmentent avec l'augmentation de la concentration des particules de $CaCO_3$ (Figure 19). Cet effet peut être attribué à la conductivité thermique des particules et à leur grande surface spécifique.

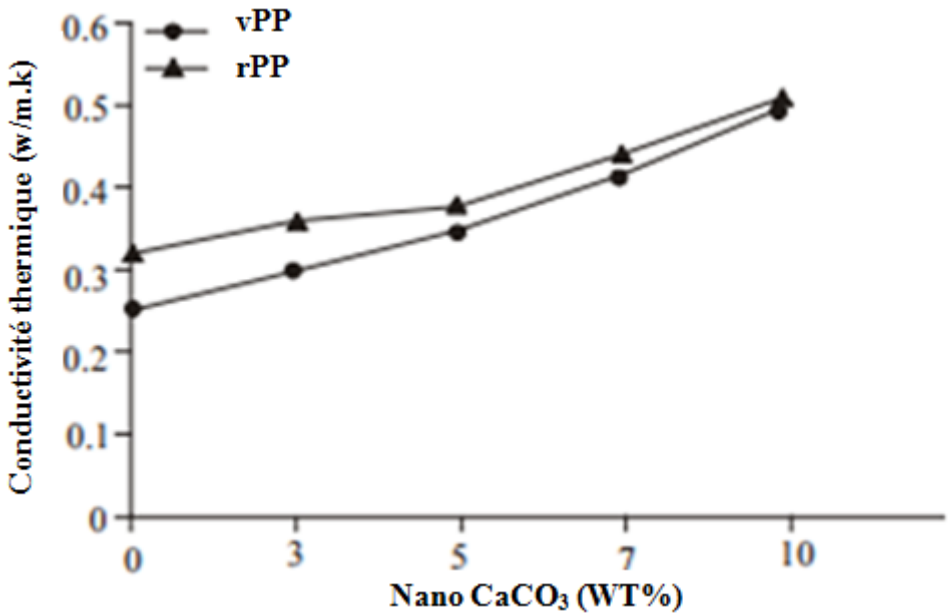


Figure 19 : Conductivité thermique des composites de PP recyclé et PP vierge [69]

Jarugala et al. [70] ont étudié l'influence de la concentration de boehmite en alumine (BAL) sur les propriétés thermiques de rPP en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG). Selon l'analyse ATG (Figure 20), ces auteurs ont indiqué que l'addition des particules augmente la stabilité thermique des composites de rPP. Comme observé dans les thermogrammes, nous pouvons conclure que les composites de rPP sont plus stables thermiquement que les PP recyclés purs.

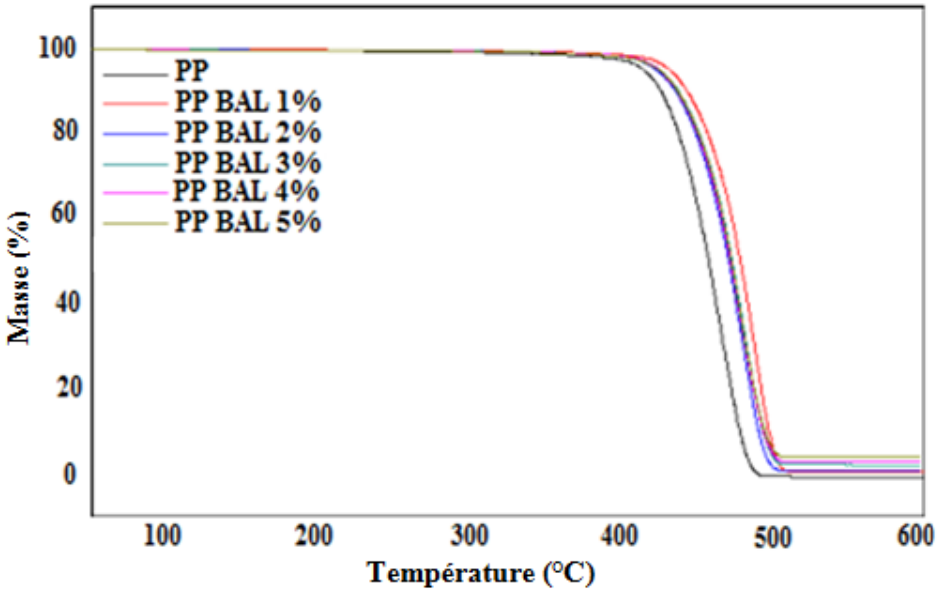


Figure 20 : Analyse ATG des composites rPP/BAL [70]

III.2.3. Effet des particules sur les propriétés rhéologiques

L'analyse rhéologique permet d'identifier le comportement du polymère plastique lors de sa transformation à l'état fondu. L'un des avantages de l'analyse rhéologique est qu'elle prend en compte la structure du composite. Ainsi, cette technique nous permet d'étudier les effets induits par les interactions des particules dans la matrice.

Hadi et Mohamed [71] ont étudié l'effet de l'incorporation des particules de silice sur le comportement rhéologique de PP recyclé. Leurs résultats montrent que le taux de fluidité augmente avec l'augmentation de la concentration de particule (Figure 21). L'incorporation des particules de SiO_2 augmente le volume libre et le mouvement des chaînes, ce qui diminue la viscosité et donc augmente l'indice de fluidité à chaud (MFR).

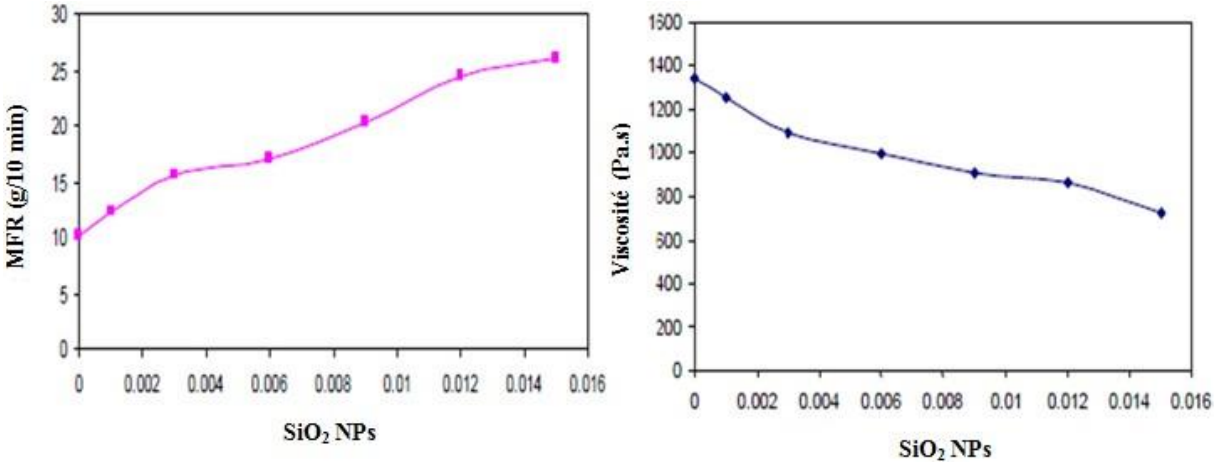


Figure 21 : Indice de fluidité et viscosité des composites rPP/SiO2 [71]

Pour analyser l'influence des particules sur les propriétés rhéologiques des PP recyclés, Elloumi et al. [67] ont ajouté des particules de $CaCO_3$ à la matrice rPP. Ils ont montré que l'addition de $CaCO_3$ au polymère entraîne une augmentation du module de stockage G' (Figure 22). Ils ont conclu qu'une meilleure dispersion et distribution des particules est obtenue dans le polymère recyclé renforcé par des faibles taux de $CaCO_3$, ce qui permet d'avoir une amélioration significative du comportement rhéologique.

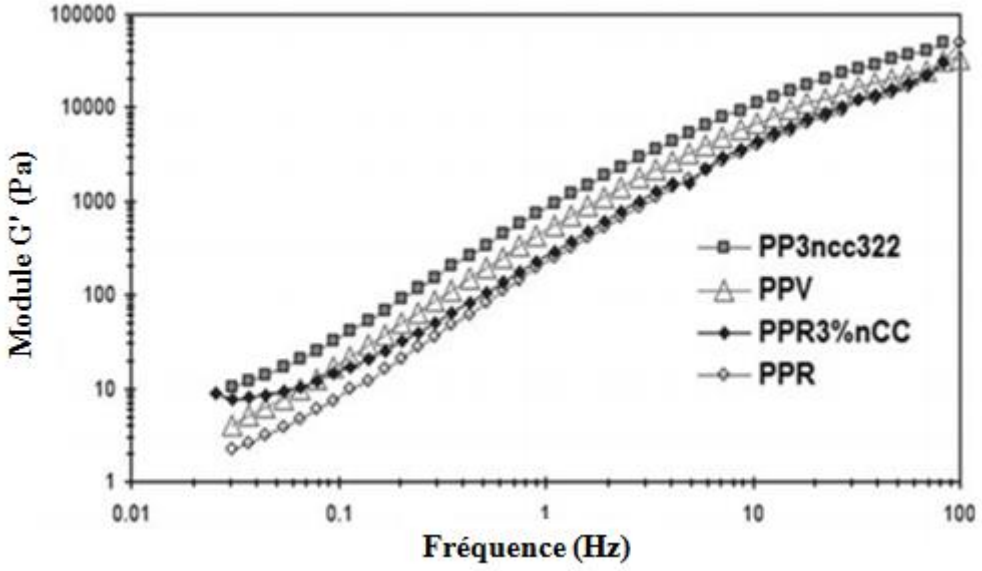


Figure 22 : Module G' des composites de PP recyclé et PP vierge (3% de $CaCO_3$) [67]

Hong et al. [72] ont montré que le module de stockage G' et la viscosité complexe augmentent en incorporant des particules organophiles de montmorillonite (OM) dans la matrice polymère de PP (Figure 23). Ces propriétés rhéologiques commencent à diminuer lors de l'augmentation de la concentration du PP-g-MA (utilisé comme agent compatibilisant). Cet effet est attribué à la diminution du poids moléculaire de PP causée par la présence de PP-g-MA.

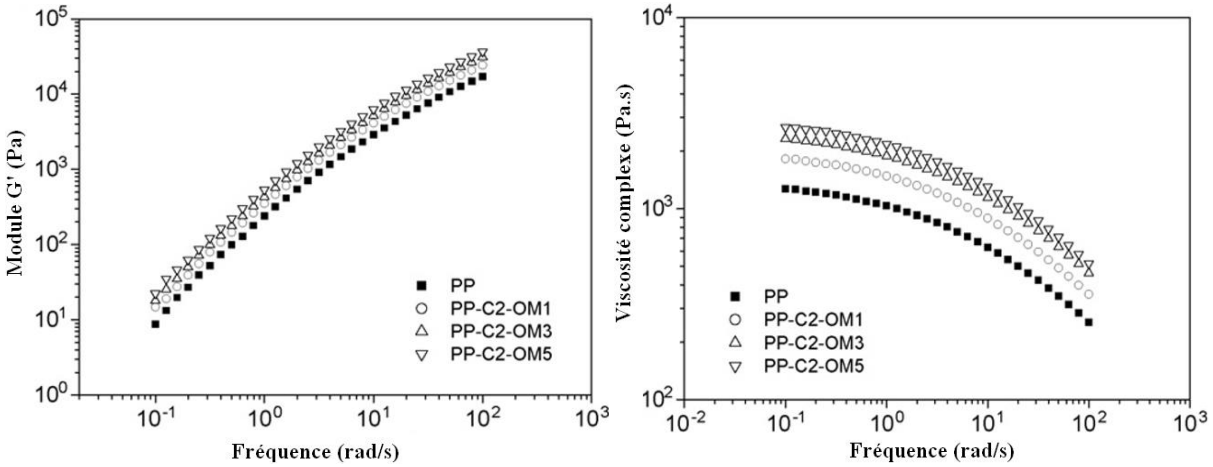


Figure 23 : Module de stockage et viscosité complexe du PP et des composites PP / montmorillonite (OM) [72]

Récemment, Luijsterburg et al. [73] ont montré que l'addition des particules de noir de carbone (CB) à des polymères de PP vierge ou recyclé améliore leurs performances

mécaniques et rhéologiques. En effet, la rigidité a augmenté de 10 à 11 GPa, tandis que la résistance à la traction est passée de 15 à 385 MPa. Le comportement viscoélastique est présenté dans la figure 24. L'incorporation des particules de noir de carbone dans le polymère recyclé permet d'améliorer le module de stockage G' et la viscosité complexe η*.

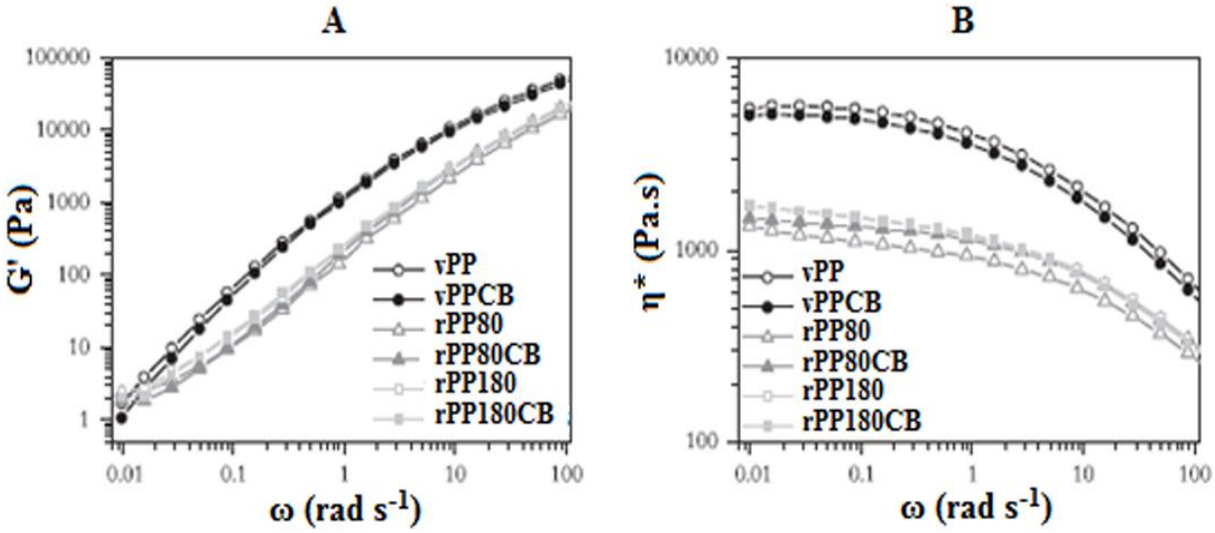


Figure 24 : (A) Module de stockage, (B) viscosité complexe des polymères de PP recyclé et vierge renforcés par les particules de noir de carbone (CB) [73]

IV. Traitement des rejets de teinture des textiles

La présence des particules inorganiques (argile) confère au composite à base de PP des caractéristiques intéressantes qui permettent de l'utiliser dans plusieurs applications. Ainsi, la capacité d'absorption élevée des feuillets d'argile pourrait rendre ces matériaux bien adaptés pour les traitements des rejets de teinture des textiles.

Le secteur d'ennoblissement textile fait partie des six branches d'activités générant la moitié des flux industriels de pollution. Les rejets issus de ce secteur peuvent être difficiles à traiter. La coloration de ces eaux usées est de plus en plus perçue comme une nuisance importante. Au cours des différentes étapes du processus de teinture, des quantités importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer.

Le traitement des eaux usées chargées des colorants est donc devenu une priorité dans notre monde moderne. Les techniques utilisées pour traiter les rejets de teinture des textiles, sont brièvement discutées dans les sections qui suivent.

IV.1. Méthodes physiques

IV.1.1. La filtration membranaire

La filtration membranaire pilotée par pression hydraulique peut être en nanofiltration, l'osmose inverse, l'ultrafiltration et la microfiltration. Les polluants sont retenus par une membrane semi-perméable dont le diamètre des pores pourrait être inférieur à celui des molécules à éliminer.

Ces procédés restent très limités dans leurs applications parce qu'elles nécessitent des investissements importants et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent original [74].

IV.1.2. L'adsorption sur charbon activé

Le charbon activé est obtenu par hydrolyse du bois, coque de noix de coco, … etc. pour obtenir une matière carbonée à structure poreuse et avec une surface spécifique élevée. L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des les eaux usées [75].

Au cours de ce procédé, les colorants sont transférés de l'état liquide vers l'état solide. Le charbon actif est considéré comme le plus efficace pour la réduction de la couleur. La principale limite de cette technique est le prix assez cher ainsi que la difficulté de régénération.

IV.1.3. Méthode physico-chimique de floculation-coagulation

La floculation-coagulation consiste à ajouter tout d'abord un coagulant afin de supprimer les répulsions intercolloïdales. Par la suite, on introduit un floculant qui emprisonne les matières colloïdales agglomérées et forme ainsi des flocons volumineux qui se déposent par décantation (sédimentation). Ces flocons peuvent être plus facilement arrêtés par les filtres.

Cette technique ne peut pas être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau comme le cas du bleu de méthylène (B.M). Des quantités énormes de boue sont formées avec ce procédé, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour les régénérer [75].

IV.2. Les procédés d'oxydation chimiques

L'oxydation chimique est généralement appliquée pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations et en prétraitement avant des procédés biologiques. Parmi les méthodes de traitement chimique, les techniques d'oxydation avancée restent les plus fréquemment utilisées.

IV.2.1. Le procédé Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})

Le procédé Fenton est considéré aujourd'hui comme le procédé le plus utilisé en Tunisie et dans le monde pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile. Il est parmi les procédés les plus efficaces pour le traitement des colorants synthétiques (oxydation jusqu'à la minéralisation) [76]. Toutefois, ce procédé est limité par le manque de régénération du catalyseur qui nécessite généralement un apport constant en réactifs. Ceci contraint à approvisionner en continu le milieu en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ce qui peut alourdir les coûts de traitement.

IV.2.2. L'ozonation (O_3)

L'ozone, oxydant puissant, se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique et doit être produit impérativement « in situ » grâce à l'émission d'une charge électrique sous haute tension dans un courant d'air sec. La minéralisation complète des polluants organiques par ce procédé est très difficile vu surtout que cet oxydant n'est pas très soluble dans l'eau. Les effluents textiles contenant des colorants soufrés et dispersés sont difficilement décolorés par l'ozone, alors que ceux chargés de colorants acides, basiques, directs et réactifs le sont assez rapidement [77].

Le principal désavantage de cette technique, outre un investissement et des coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à la maintenance, réside dans la génération de sous produits de dégradation toxiques et récalcitrants. De plus, le système d'ozonation est limité par la très faible solubilité d'ozone (O_3) dans l'eau.

IV.2.3. Peroxonation (O_3/H_2O_2)

Le procédé de peroxonation est plus efficace que l'ozonation pour de nombreux substrats organiques, notamment pour les colorants. Son efficacité reste limitée par la vitesse de la réaction entre l'ozone (O_3) et l'eau oxygénée (H_2O_2). Le système de peroxonation est affecté par les mêmes contraintes que la technique d'ozonation [78].

La peroxonation et l'ozonation présentent l'avantage, par rapport aux procédés avec irradiation UV, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité.

IV.3. Les traitements biologiques

IV.3.1. Décoloration par les champignons

Les champignons de putréfaction sont capables de dégrader la lignine, structure polymère des plantes. L'oxydation des colorants synthétiques par les champignons de putréfaction

blanche impliquerait l'expression d'enzymes lignolytiques extracellulaires non spécifiques : le manganèse peroxydase (MnP) ou les phénoloxydases telle que la laccase et les peroxydases telles que la lignine peroxydase (LiP) [79].

La dégradation des rejets textiles chargés en colorants synthétiques par les champignons est extracellulaire. Le mécanisme commence par l'oxydation des deux enzymes MnP et LiP durant leur cycle catalytique par l'eau oxygénée (H_2O_2), la forme oxydée formée serait immédiatement réduite à sa forme d'origine par un substrat qui est le colorant azoïque [80].

IV.3.2. Décoloration par les actinomycètes

Les actinomycètes, en particulier l'espèce Streptomyces, sont capables de minéraliser et décolorer les colorants textiles, notamment les colorants azoïques. Les actinomycètes produisent les peroxydases extracellulaires qui jouent un rôle important dans la biodégradation de la lignine. Ces peroxydases extracellulaires sont impliquées dans l'oxydation de la lignine aboutissant à la production de composés hydrosolubles [81].

IV.3.3. Décoloration par des algues

Le procédé de décoloration par les algues n'est pas très utilisé pour le traitement des effluents de l'industrie textile. L'action décolorante des algues dérive de l'expression d'une azoréductase (enzyme responsable de la fission de la liaison azote-azote) aboutissant à la production des amines aromatiques qui sont par la suite complètement oxydées [82].

IV.3.4. Décoloration par les levures

L'utilisation des levures dans la décoloration est très limitée en raison de la difficulté à les manipuler et des inconvénients majeurs qu'elles procurent. En effet, l'efficacité des levures vis-à-vis des colorants est très faible (la cinétique de décoloration est très lente) car les levures nécessitent de s'adapter [83].

IV.3.5. Procédés de boues activées

De nombreuses études ont montré la capacité des bactéries à traiter les eaux de rejets en dégradant les colorants. Le procédé avec boues activées est un système d'épuration aérobie. Les effluents sont mis en contact avec un mélange riche en bactéries pour dégrader la matière organique dissoute ou en suspension : transformer les matières organiques contenues dans l'eau en carbone (sous la forme de CO_2) sous l'action des bactéries. Il y a une aération importante pour permettre l'activité des bactéries et la dégradation de ces matières, suivie d'une décantation à partir de laquelle on renvoie les boues riches en bactéries vers un bassin d'aération [84].

Conclusion

Cette étude bibliographique a montré l'importance de l'ajout de charges pour améliorer les propriétés des composites à base de PP recyclé.

L'étude de l'effet de recyclage sur les différentes propriétés du PP montre que le processus de recyclage affecte les propriétés mécaniques, thermiques et rhéologiques. L'effet principal du recyclage est l'abaissement de la viscosité à l'état fondu, ce qui est attribué à la diminution du poids moléculaire. Le PP recyclé présente un taux de cristallisation plus élevé et une faible température de cristallisation et de fusion par rapport à celui de PP vierge. D'autre part, le module d'élasticité et la limite d'élasticité augmentent après le recyclage. Cependant, l'allongement à la rupture et la ténacité diminuent.

Ainsi, afin de minimiser les effets du recyclage, des charges peuvent être ajoutées aux polypropylènes recyclés. L'étude des composites à base de rPP montre que l'incorporation d'une faible teneur en particules améliore les propriétés mécaniques, la stabilité thermique et le comportement rhéologique.

Des argiles de différentes natures et origines ont été utilisées comme charge dans des matériaux composites à base de polypropylène cependant, l'argile naturelle d'origine tunisienne dont nous disposons n'a pas encore utilisée dans le domaine des composites et l'application visée est originale.

La présentation des matériaux ainsi que les techniques de l'élaboration et la caractérisation des composites préparés seront décrits dans le chapitre 2.

Chapitre II : Matériaux et des techniques expérimentales

Introduction

Notre travail porte sur la réalisation de composites à base de PP recyclé/argile pour les utiliser dans le traitement des rejets de teinture. Les matériaux ainsi que les différentes méthodes et techniques expérimentales utilisés dans cette étude, sont présentés au cours de ce chapitre.

I. Matériaux utilisés

I.1. Argile

L'argile utilisée dans notre étude est une argile tunisienne issue de la région de Jebal Meloussi situé en Tunisie centrale, à moins de 50 Km au sud de la région de Sidi Bouzid et qui s'étend sur plus de 30 Km (Figure 25). Le gisement est caractérisé par un cœur d'âge crétacé inférieur et une auréole d'âge crétacé supérieur.

La coupe géologique est levée sur le flanc nord-ouest du massif, à Khanguet Zebbag (9°3' N, 34°8' E). Dans cette coupe, les différentes unités stratigraphiques caractéristiques du crétacé inférieur en Tunisie centrale présentent des coupures stratigraphiques bien distinctes et des affleurements bien dégagés.

Dans cette zone, il existe les formations suivantes : Méloussi, Sidi Khalif, Sidi Aich, Bouhedma, Orbata, Boudinar et Aleg. Cette étude est focalisée sur la formation Aleg, compte tenu de l'importance de ses niveaux argileux.

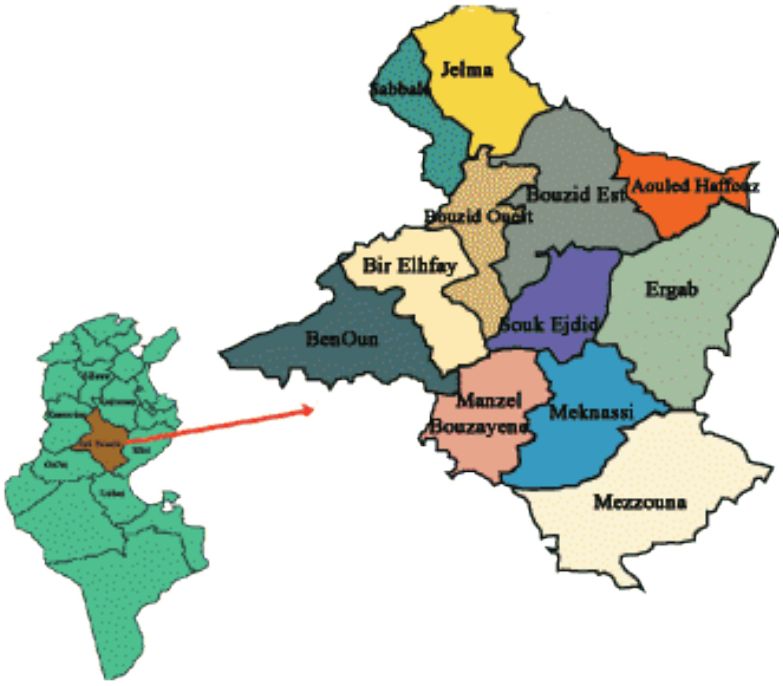


Figure 25 : Carte de localisation de l'argile utilisée

I.1.1. Traitement préliminaire de l'argile

L'argile brute provenant du gisement naturel contient de nombreuses impuretés, comme de la cristobalite, du quartz et des oxydes. Ces impuretés ont été partiellement éliminées en appliquant un traitement préliminaire.

Ce traitement consiste à disperser les roches d'argile naturelle dans de l'eau distillée pendant quatre jours. Le mélange est ensuite agité vigoureusement et tamisé plusieurs fois à travers un tamis (40 µm) en ajoutant de l'eau. Ensuite, les particules dispersées sont recueillies, après avoir laissé les particules minérales plus grossières sédimenter. L'argile obtenue après cette opération est séchée dans une étuve à 60°C, concassée et broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. Enfin, les poudres d'argile sont tamisées en utilisant un tamis en acier inoxydable à pores très fins (de l'ordre du µm) et séchées à 120°C dans un four pendant 2h avant utilisation.

I.1.2. Purification de l'argile

Après traitement préliminaire de l'argile, les particules obtenues sont purifiées par un protocole à deux étapes : l'activation acide et l'homo-ionisation.

a) Activation acide

L'activation acide consiste à traiter l'argile avec une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou chlorhydrique (HCl) dans le but d'éliminer les carbonates, d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface. L'augmentation de la surface spécifique se fait par la désagrégation des particules d'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique.

Notre processus d'activation acide a été effectué selon le protocole suivant : une masse de 10 g d'argile est dispersée dans 100 ml de solution d'acide (H_2SO_4, 2,5 mol.L^{-1}) à 60°C pendant 1h [85]. La suspension est agitée en continu dans un réacteur en verre à double paroi équipé d'un condenseur à circulation d'eau et d'un thermomètre à 80°C pendant 2 h 30 min. Après refroidissement à la température ambiante, les suspensions sont centrifugées à une vitesse de 3500 tr.min^{-1} pendant 10 min. L'argile obtenue est lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un test négatif au $BaCl_2$ (élimination des ions SO_4^{-2}), puis séchée à 110°C et broyée [85, 86].

b) Réalisation d'argile homo-ionique sodique

Pour obtenir une argile sodique (Na-argile), un échantillon de 20 g d'argile activée est mélangé avec 1L d'une solution de NaCl (2 mol.L^{-1}). Le mélange obtenu est maintenu sous agitation à 500 tr.min^{-1} pendant 24h à la température ambiante. La suspension est par la suite centrifugée et lavée plusieurs fois à l'eau désionisée jusqu'à l'obtention d'un test négatif au chlorure. Le produit obtenu (argile purifiée) est séché à l'étuve à 80ºC, broyé et tamisé [86].

I.1.3. Traitement pour rendre l'argile organophile

Pour obtenir un matériau composite homogène, il est indispensable d'assurer une bonne dispersion et une bonne distribution des particules d'argile dans la matrice polymère. Pour ce faire, l'argile naturelle a été traitée par un sel d'alkyl ammonium (voir paragraphe I.3) pour lui conférer un caractère organophile.

L'intercalation du surfactant dans l'argile tunisienne a été réalisée en adaptant un protocole de la littérature [86]. Une quantité adéquate d'argile purifiée, initialement dispersée dans 100 mL d'eau à 70 ± 5°C, et mélangée avec le tensioactif organique dispersé dans 200 ml d'eau [87]. La suspension d'argile obtenue est agitée pendant 30 min et laissée au repos pendant 24 h à température ambiante afin de favoriser l'insertion du tensioactif cationique.

Après centrifugation, les échantillons sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'excès de tensioactif (absence de mousse). Un simple test avec du $AgNO_3$ permet de mettre en évidence la présence de sels d'ammoniums résiduels. L'argile organophile ainsi obtenue a été séchée à une température de 80ºC pendant 48 h sous vide. Elle est ensuite broyée finement et passée à travers un tamis [88].

I.2. Polypropylène recyclé

Le polymère utilisé dans le cadre de cette thèse est un polypropylène provenant de la post-consommation. Il est obtenu à partir de sacs tissés utilisés dans l'emballage des produits alimentaires. Ces sacs tissés sont nettoyés et séchés. Ensuite, le PP a été transformé en poudres en broyant ces sacs tissés séchés à l'aide d'un concasseur industriel. Le matériau obtenu (rPP) possède un indice de fluidité à l'état fondu (MFI) de 11 g/10 min (à 230°C sous 2,16 kg) et une densité de 0,905 $g.cm^{-3}$.

Le polymère vierge (vPP) initialement utilisé dans la fabrication de ces sacs tissés est un homopolymère fourni par la société SABIC®PP 500P (France).

I.3. Surfactant

Le tensioactif utilisé pour la modification organique de l'argile est le bromure d'octadécyltriméthylammonium noté ODTABr [CH_3 $(CH_2)_{17}N(Br)$ $(CH_3)_3$]. C'est un tensioactif cationique de poids moléculaire moyen égal à 392,5 $g.mol^{-1}$, commercialisé par Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, USA. La formule développée du tensioactif utilisé est présentée dans la figure suivante :

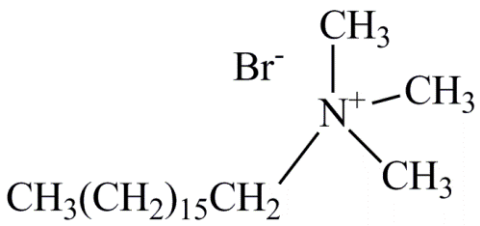


Figure 26 : Structure moléculaire de l'octadécyltriméthylammonium bromide

I.4. Le compatibilisant

Afin de résoudre le problème d'incompatibilité entre la matrice organique (polymère) et les particules inorganiques (argile), nous avons utilisé un agent compatibilisant. Le polypropylène greffé par anhydride maléique (PP-g-MA), Sigma-Aldrich (France), a été

utilisé comme compatibilisant. Les caractéristiques physico-chimiques du PP-g-MA utilisé sont regroupées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Caractéristiques physiques du PP-g-MA

Taux de greffage en anhydride maléique	3.1 % en masse
Température de fusion T_f	162°C
Température de cristallisation T_c	115°C
Masse molaire moyenne en nombre M_n	24,789 $g.mol^{-1}$
Masse molaire moyenne en poids M_w	47,100 $g.mol^{-1}$
Indice de polydispersité I_p	1,9
Indice d'acide	47 mg de KOH/g

Les fonctions anhydride maléique sont greffées le long de la chaîne du polypropylène et distribuées de manière aléatoire (Figure 27).

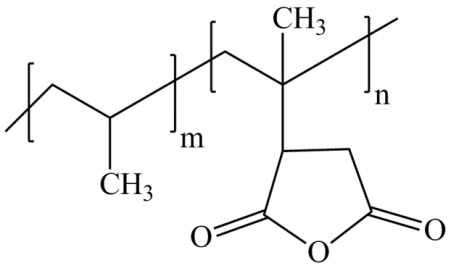
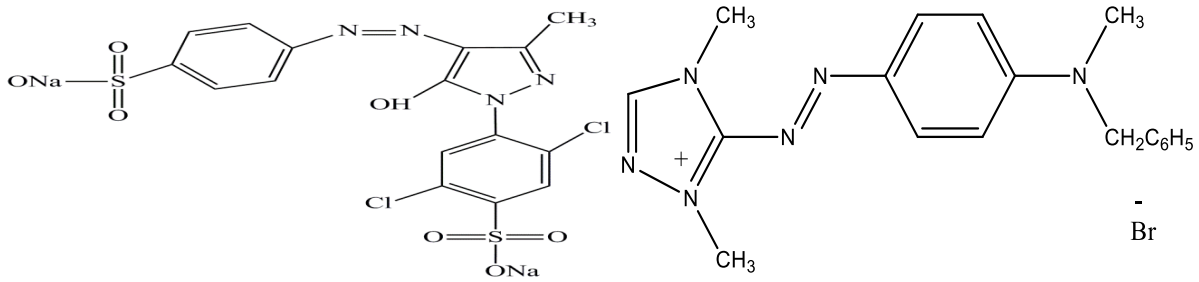


Figure 27 : Structure moléculaire du PP-g-MA

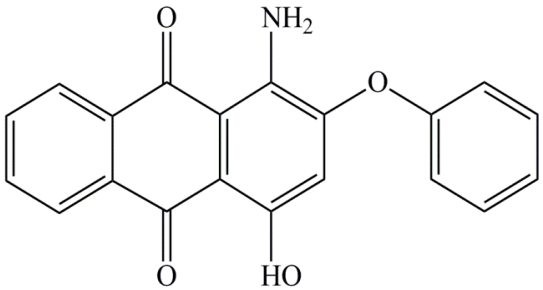
Cet agent permet d'augmenter l'affinité entre l'argile tunisienne et le PP recyclé. Premièrement, le groupement anhydride (ou acide) agit comme une tête polaire capable d'interagir avec les parties polaires des ions compensateurs échangés et avec les atomes d'oxygène en surface des feuillets d'argile. Ces interactions permettent d'avoir une force motrice nécessaire à l'insertion de chaînes de polymère dans l'espace interfoliaire. L'insertion des chaînes du polymère dans tout le volume de la galerie est alors possible. Deuxièmement, les chaînes de polypropylène greffées interagissent avec celles de la matrice par inter-diffusion et/ou co-cristallisation [89].

I.5. Les colorants

Trois colorants de différentes classes ont été utilisés dans cette étude. Le colorant acide est nommé *Acid Yellow 17* et fourni par la société chimique Aldrich. Le colorant basique nommé *Basic Red 46* est fourni par la société Ciba Speciality chemicals INC. Le troisième colorant est un colorant dispersé nommé *Bleu Bemacron HP-RT* fourni par la société Bezema Tunisia SARL. Les structures chimiques de ces trois colorants sont présentées par la figure 28:



(a) **(b)**



(c)

Figure 28 : Structure chimique du : (a) colorant acide, (b) colorant basique, (c) colorant dispersé

II. Elaboration des composites à base de PP recyclé et argile modifiée

Les composites rPP/argile, que nous allons abréger le long de notre étude par rPPCCs (comme rPP/clay composites), ont été préparés par mélange à l'état fondu dans une extrudeuse bi-vis (SIKRC, Nissei Plastic Industrial Co.). Cet appareil (Figure 29) est constitué d'une trémie pour l'introduction des granulés et de deux vis co-rotatives à noyaux coniques. Une vanne située dans la zone inférieure de l'appareil permet de choisir le chemin du polymère fondu : la sortie par la filière ou bien la recirculation par un canal vers la partie supérieure des vis.

Le mélange a été réalisé dans les conditions suivantes : quantité de matière de 10 g, vitesse du rotor à 100 tr.min^{-1}, température d'extrusion à 180°C et un temps de séjour de 5 min.

Figure 29 : Extrudeuse bi-vis

Tout d'abord, le PP-g-MA est mélangé avec l'argile tunisienne organo-modifiée. Par la suite, rPP et les poudres du mélange PP-g-MA/organoargile sont introduits ensemble dans l'extrudeuse. Dans le but d'étudier l'effet de la teneur de PP-g-MA et du pourcentage d'argile sur les propriétés du composite obtenu, nous avons varié les proportions de ces matières. La désignation des échantillons et les proportions des différents produits les constituants sont résumées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Désignation et composition des composites préparés

	rPP (% massique)	**Argile modifiée (% massique)**	**PP-g-MA (% massique)**
rPP	100	-	-
rPPCC1	96	1	3
rPPCC3	88	3	9
rPPCC5	80	5	15
rPPCC7	72	7	21

Les photos de rPP pur et de composite à base de rPP / argile modifiée obtenus à la sortie de l'extrudeuse sont présentées dans la figure 30.

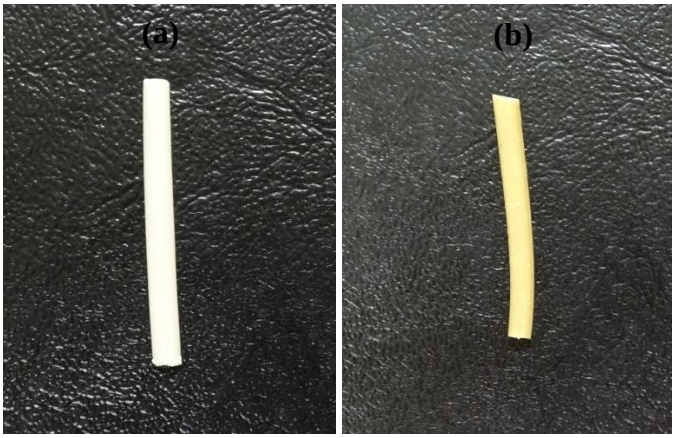


Figure 30 : Photos de (a) rPP pur et (b) composites rPP/argile

III. Préparation des filaments de PP recyclé/argile tunisienne

Les filaments de rPP pur et de rPP renforcé par les particules d'argile ont été obtenus par le procédé de filage à l'état fondu. La machine de filage que nous avons utilisée (Filatech de Matériaux Engineering) est installée au laboratoire de physique et mécanique textile LPMT, Mulhouse, France.

L'appareil de filage est constitué de deux parties principales : le dispositif d'extrusion (Figure 31a) et la bobineuse (Figure 31b). Le dispositif d'extrusion est composé d'un four dont la hauteur est modifiable et d'une platine mobile sur laquelle est fixé un capteur de force ainsi que l'accouplement du piston. La bobineuse est animée de deux mouvements : un mouvement de rotation qui permet de réaliser le bobinage et un mouvement de translation horizontal qui permet de réaliser le trancanage.

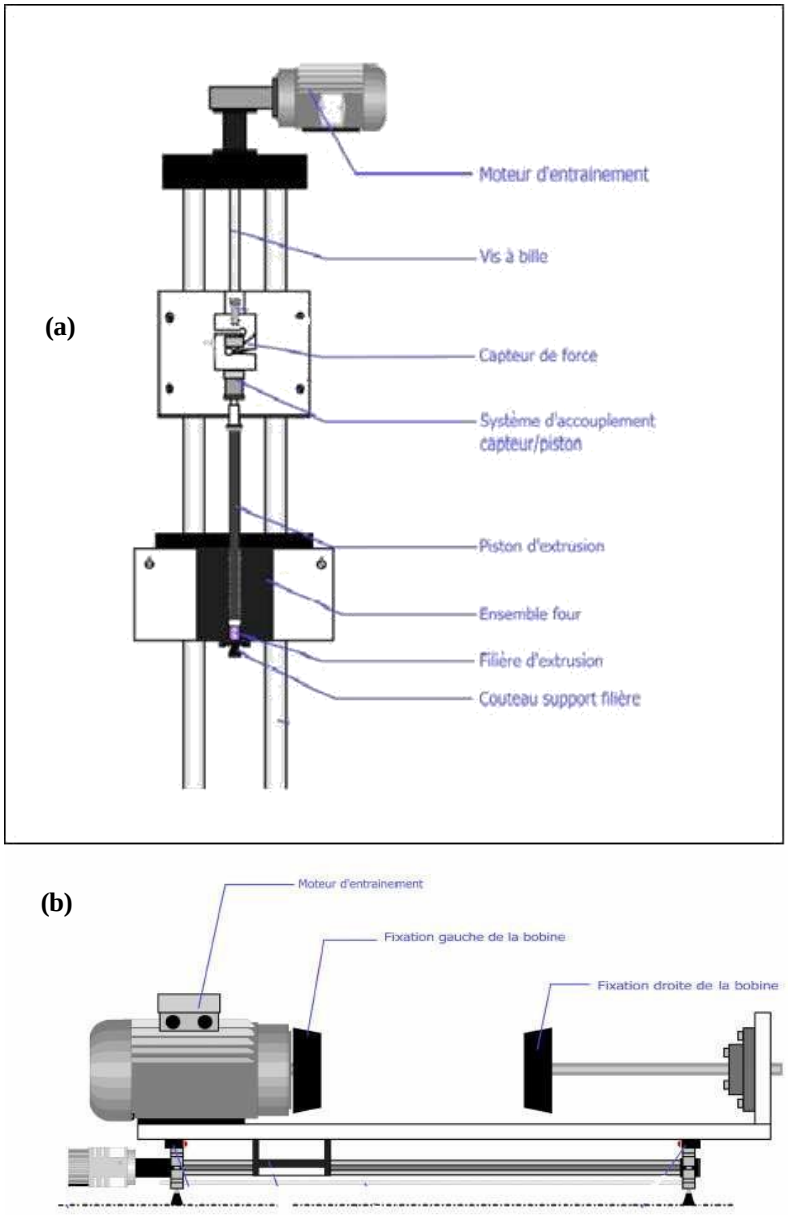


Figure 31 : Machine de filage de thermoplastiques Filatech

Cette machine de filage est munie d'un progiciel qui a deux rôles principaux:

- Gestion du pilotage de l'extrudeuse (descente et montée du piston d'extrusion), ainsi que la bobineuse (vitesse de bobinage et trancanage).
- Acquisition de certaines valeurs utilisées, d'une part, pour le rapport de mesures et, d'autre part, pour le pilotage.

Nous avons effectué le filage des filaments à base de composites rPP/argile selon les conditions suivantes: température d'extrusion à 180°C, vitesse d'extrusion de 1 à 10 cm.min^{-1}, filière de 2 mm, vitesse de bobinage de 10 m.min^{-1} et un temps de séjour de 5 min. Nous avons réussi à faire le filage de tous nos composites (rPPCCs), sauf celui qui contient 7% d'argile (rPPCC7) où nous avons rencontré le problème répétitif de casse-fil.

IV. Techniques expérimentales

IV.1. Microscopie électronique à balayage

IV.1.1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation et d'analyse basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon point par point par lignes successives. Celui-ci, en réponse, réémet certaines particules (électrons rétrodiffusés et électrons secondaires). Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface [90]. Le principe de fonctionnement de ce microscope à balayage est décrit sur la figure suivante :

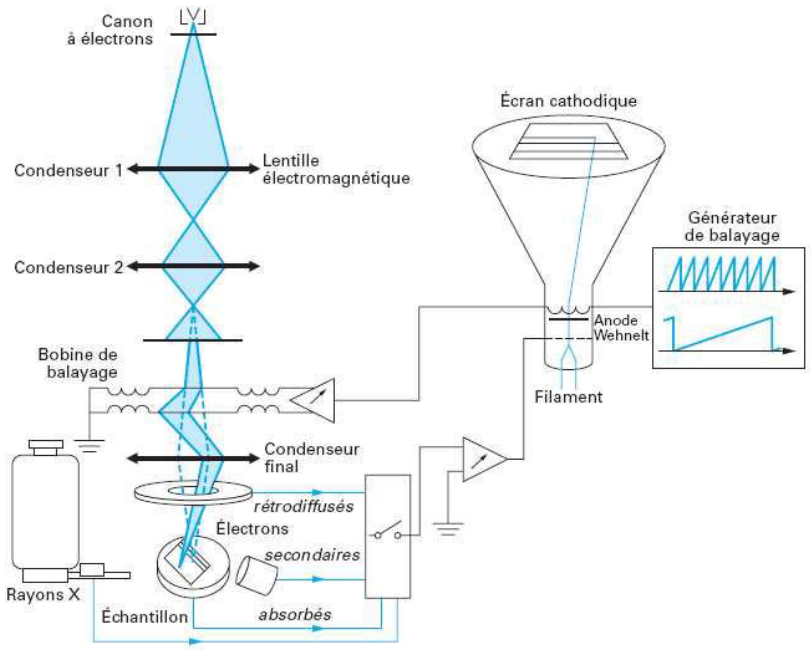


Figure 32 : Principe d'un microscope électronique à balayage [91]

IV.1.2. Appareillage utilisé

Notre analyse MEB a été réalisée à l'aide d'un instrument JEOL-JSM 100 LT (Figure 33) équipé de spectromètre EDS. Il a été utilisé pour examiner la morphologie de surface de l'argile, des composites et des filaments préparés.

Figure 33 : Microscope électronique à balayage JEOL-JSM 100 LT

Les observations ont été effectuées sur des échantillons coupés avec une épaisseur de 50 µm à l'aide d'un ultra microtome équipé d'un couteau en diamant de type Leica Ultracut UCT. Pour assurer l'écoulement des charges électriques, les échantillons sont métallisés en déposant sur leur surface une fine couche d'or. Les images MEB ont été analysées à l'aide du logiciel d'analyse d'image Sigma Scan Pro.

IV.2. Microscopie électronique à Transmission

IV.2.1. Principe

La microscopie électronique à transmission (MET) permet de visualiser directement l'état d'intercalation ou d'exfoliation de l'argile à l'intérieur de la matrice polymère et de mesurer également la distance interfoliaire pour les différentes structures existantes dans le matériau [92]. Le principe est d'exciter une coupe ultra-fine d'échantillon par un faisceau d'électrons (Figure 34). Les lentilles électromagnétiques du microscope contrôlent la trajectoire des électrons afin de former une image sur un écran ou sur un film photographique.

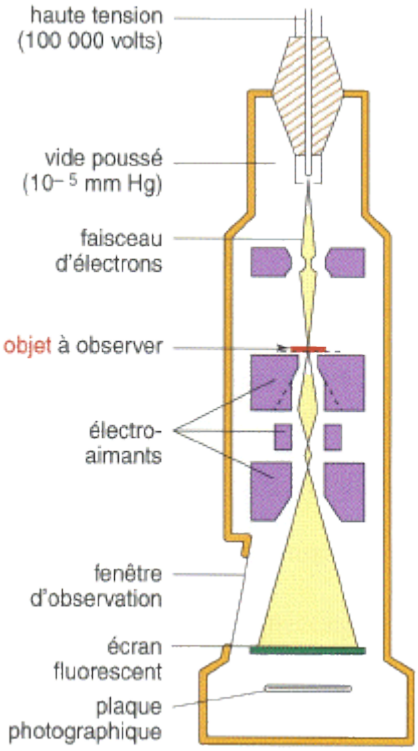


Figure 34 : Principe de la microscopie électronique en transmission [93]

IV.2.2. Appareillage

L'analyse MET a été employée afin de déterminer l'état de dispersion des particules d'argile au sein du PP recyclé. Ces analyses ont été confiées au centre national de la recherche scientifique (CNRS) de Mulhouse. Les images MET des composites ont été obtenues à 120 kV avec un microscope de type Jeol-2000CX. Tous les échantillons ont été coupés à température ambiante, avec un ultra microtome, en lames minces de 50 µm d'épaisseur. L'échantillon est traversé par un faisceau d'électrons fortement accélérés. Les lentilles électromagnétiques du microscope permettent de contrôler la trajectoire des électrons dans le but de former une image très agrandie des objets sur un écran [94].

IV.3. Diffraction de rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une méthode très utilisée pour déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'irradiation de la matière permet donc de connaître ses dimensions caractéristiques et sa nature cristallographique. Cette méthode est utilisée pour mettre en évidence l'état d'intercalation des argiles en état poudre ou en état dispersé dans la matrice.

Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur l'échantillon. L'analyse du signal diffracté permet d'estimer la distance entre les feuillets d'argile selon la loi de Bragg [95] :

$$2 * d_{hkl} * \sin s\,(\theta) = n*\lambda \qquad \textbf{Eq. 1}$$

Où $\mathbf{d_{hkl}}$ (h, k et l étant les indices de Miller) représente la distance inter réticulaire**,** $\boldsymbol{\theta}$ est l'angle d'incidence du faisceau sur ces plans et **n** est un nombre entier positif qui représente l'ordre de diffraction.

Nous avons employé la technique DRX pour caractériser les argiles brutes, les minéraux argileux après leur homoionisation par Na^+ et leur organophilisation et les composites rPP/argile.

Des diagrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés à la température ambiante avec un diffractomètre SIEMENS D5000 (Figure 35).

Figure 35 : Diffractomètre SIEMENS D5000

Une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 30 mA ont été appliqués en utilisant un rayonnement Cu-Kα à une longueur d'onde λ= 1,541 Å. L'angle de diffraction 2Θ a été balayé de 1° à 50° à une vitesse de balayage de $1°.min^{-1}$ avec un pas de 0,01°.

Les échantillons analysés par DRX sont des films minces de 2 mm d'épaisseur, obtenus par moulage par compression à 180°C [96].

IV.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

IV.4.1. Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (ou FTIR) consiste à obtenir le spectre d'absorbance d'un échantillon en comparant, à plusieurs longueurs d'onde l'intensité du rayonnement infrarouge initial (L_0) à l'intensité du rayonnement non absorbé (L) à la sortie de l'échantillon [97]. Cette analyse permet de détecter les types de liaisons chimiques présentes dans un échantillon. Cette technique est basée sur l'excitation des vibrations moléculaires d'un échantillon par absorption du rayonnement dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique, de fréquences comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} [98].

La figure 36 présente un schéma du principe de la spectroscopie FTIR. Un rayonnement polychromatique frappe le séparateur de rayons qui envoie la moitié du rayon à un miroir fixe et l'autre moitié à un miroir mobile. De ces miroirs, les rayons se reflètent et se recombinent avant d'atteindre le détecteur. Les déplacements rapides de courte distance du miroir permettent la formation simultanée de la totalité du spectre IR.

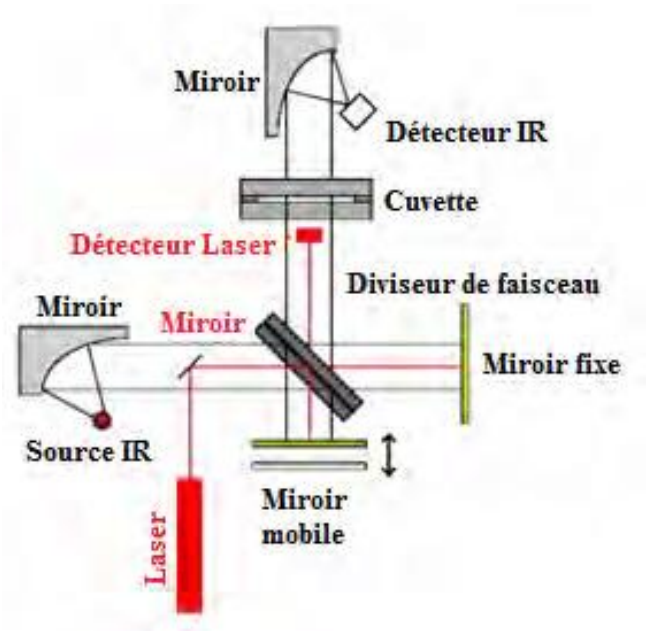


Figure 36 : Principe de la spectroscopie FTIR [96].

IV.4.2. Appareillage

La spectroscopie infrarouge a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque Perkin Elmer 783 représenté dans la figure 37.

Figure 37 : Spectromètre FTIR de marque Perkin Elmer 783

Les spectres infrarouges enregistrés présentent la transmittance en fonction de nombre d'onde pour un domaine d'étude de 4000 à 400 cm^{-1}. Ces spectres ont été obtenus avec une résolution de 4 cm^{-1} et une vitesse de miroir de 0,63 $cm.s^{-1}$. Pour les argiles, les échantillons ont été utilisés sous forme de poudre et pour les composites polymères les échantillons ont été utilisés sous forme de films.

IV.5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Cette technique quantitative permet de déterminer les propriétés thermiques (la température de transition vitreuse Tg, température de fusion Tf et de cristallisation Tc) des matériaux, lorsqu'ils sont chauffés ou refroidis [99]. D'autres propriétés intrinsèques des matériaux peuvent être déterminées, comme le taux de cristallinité et la variation de la chaleur massique ou capacité calorifique Cp au cours de la transition vitreuse [100].

Le principe de la DSC est présenté dans la figure ci-dessous. La boucle intégrale permet d'assurer une montée linéaire de la température du creuset de référence (T_R) et de l'échantillon (T_E) en fonction du temps. La boucle différentielle permet d'ajuster la puissance de chauffe de l'échantillon de telle sorte qu'à chaque instant la température T_E soit égale à la température T_R en compensant les effets endothermiques ou exothermiques. La compensation de puissance calorifique d (Q/T) est mesurée en fonction de la température.

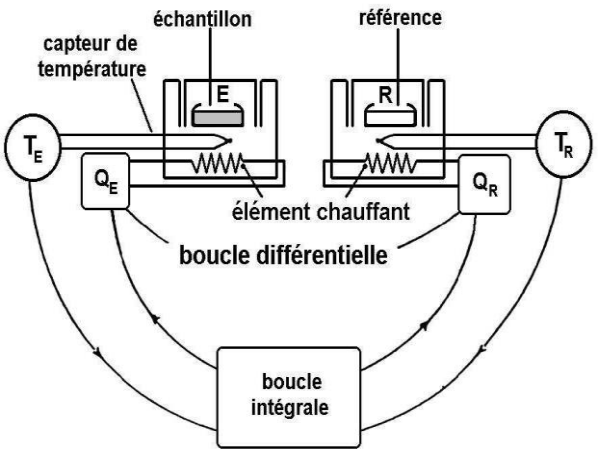


Figure 38 : Principe de l'analyse DSC [101]

L'appareil utilisé pour les analyses calorimétriques est une DSC de type Perkin-Elmer DSC7 pilotée par un ordinateur à l'aide du logiciel TA Advantage Control. Chaque échantillon analysé (5 à 6 mg) est placé dans un creuset en aluminium fermé par un couvercle embouti, puis dans une cellule de mesure en platine se trouvant dans le four.

Les échantillons ont été étudiés sur une plage de température comprise entre 25 et 250ºC. Tous les essais ont été effectués à une vitesse de chauffage et de refroidissement de 10°C/min. Une valeur de 209 $J.g^{-1}$ a été prise comme enthalpie de fusion du PP parfaitement cristallin, pour déterminer le taux de cristallinité selon l'équation suivante [102] :

$$\chi = \frac{\Delta Hf}{\Delta Hf_0} \qquad \textit{Eq. 2}$$

Avec :

ΔHf : Enthalpie de fusion spécifique du polymère considéré.

ΔHf_0 : Enthalpie de fusion du PP étudié 100% cristallin à la température d'équilibre thermodynamique.

IV.6. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG/ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode utilisée pour déterminer les températures correspondantes à des modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (T_e) et une référence (T_r) en fonction du temps et de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée (Figure 39). D'une manière générale, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics

endothermiques. Par contre la cristallisation, l'oxydation et certaines décompositions se caractérisent par des pics exothermiques.

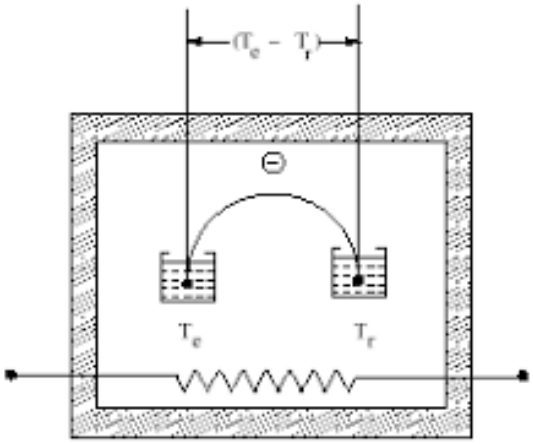


Figure 39 : Principe fonctionnement du système ATD [103]

L'ATD est généralement associé à une analyse thermogravimétrie (ATG) qui permet d'enregistrer les variations de la masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique [104]. La variation de masse permet de mettre en évidence les phénomènes physiques et chimiques que subit l'échantillon lors de son chauffage (dégradations, déshydratations, volatilisations des composés,…etc) ou de son refroidissement. Ainsi, la thermogravimétrie permet d'obtenir rapidement et avec une grande précision des informations sur la stabilité thermique et la composition de nombreux matériaux à partir de faibles quantités d'échantillon.

Nous avons réalisé nos analyses thermogravimétriques à l'aide d'un appareil type SETARAM TG-ATD 92 (Figure 40). Un échantillon d'environ 15 ± 2 mg est introduit dans un creuset en platine. Par la suite, ce dernier est introduit dans un four qui permet de soumettre l'échantillon à un cycle de température tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse.

Les courbes ont été enregistrées sur une plage de température comprise entre 25 et 600ºC à une vitesse de 10°C.min^{-1}.

Figure 40 : L'appareil de l'ATD/ATG SETARAM TG-ATD 92

IV.7. Rhéologie

IV.7.1. Principe

Les mesures rhéologiques permettent d'identifier le comportement des polymères lors de leur mise en forme à l'état fondu [105]. Le principe du rhéomètre consiste à solliciter l'échantillon sous une déformation (cisaillement) linéaire ou sinusoïdale, à un taux de cisaillement ou à une fréquence donnée, et enregistrer la force normale et le couple correspondants.

Le comportement rhéologique du matériau dépend de la matrice en elle-même et de la dispersion globale de l'argile dans le composite. Pour cela, lors de l'utilisation de cette technique, il faut découpler les phénomènes propres à la matrice et les effets induits par les interactions des charges avec la matrice [106].

Pour caractériser les polymères et les composites PP/Argile, deux types de sollicitations ont été appliquées au matériau [91] :

- ✓ Sollicitation en régime permanent : on communique au plateau supérieur un couple de rotation M et on mesure la vitesse angulaire de rotation ω_0 correspondant. Connaissant le couple, on en déduit la contrainte (σ) d'où la viscosité $\boldsymbol{\eta}$
- ✓ Sollicitation en régime dynamique, on impose une déformation sinusoïdale ;

$$\boldsymbol{\gamma} = \gamma_0 sin(\omega t) \qquad \textbf{Eq. 3}$$

ω : fréquence angulaire de la sollicitation ;

Si l'on est dans le domaine de la viscoélasticité linéaire, la réponse du fluide à la déformation périodique décrite précédemment sera sinusoïdale et présentera un déphasage δ par rapport à la sollicitation. La contrainte σ qui en résulte peut s'écrire de la manière suivante ;

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_0 sin(\omega t - \delta) \qquad \textbf{Eq. 4}$$

En adoptant la notation complexe ; $\boldsymbol{G}^* = \frac{\sigma'}{\gamma'} = G' + iG'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}(cos\delta + isin\delta)$ **Eq. 5**

G' = module de conservation (ou module élastique) : caractérise l'énergie emmagasinée par le polymère.

G'' = module de perte (ou module visqueux): caractérise l'énergiedissipée par le polymère durant le cisaillement.

Ces modules sont reliés aux coefficients de la viscosité dynamique ;

$$\boldsymbol{\eta}' = \frac{G'}{\omega}, et\ \boldsymbol{\eta}'' = \frac{G''}{\omega} \qquad \textbf{Eq. 6 \& 7}$$

IV.7.2. Rhéomètre utilisé

L'appareillage utilisé pour étudier le comportement rhéologique des matériaux à l'état fondu est un rhéomètre MCR500 de Physica (Figure 41). Il s'agit d'un rhéomètre constitué d'une paire d'outils de géométrie plan-plan avec un diamètre de plateaux de 25 mm et un entrefer de 1 mm. Les essais ont été réalisés à une température de 180°C pour des fréquences allant de 0,05 à 500 rad.s^{-1}.

Le protocole expérimental employé pour tous les essais rhéologiques est le suivant :

- Les granulés de PP recyclé et des composites PP recyclé/argile ont été transformés en disques de diamètre 25 mm et d'épaisseur 1 mm au moyen d'une presse chauffée ;
- Les spécimens sont refroidis dans un courant d'eau traversant les parois du four;
- L'éprouvette est séchée à une température de 90°C sous vide durant 12 heures ;
- L'échantillon est transporté dans un dessicateur et placé entre les deux plateaux du rhéomètre.

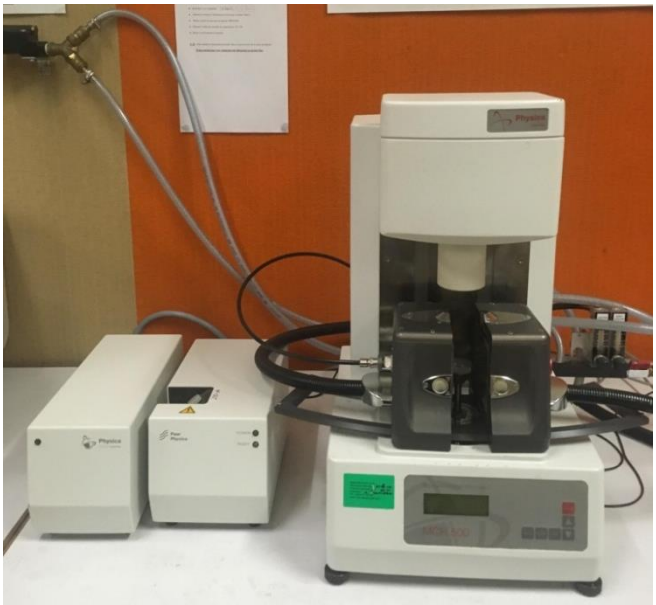


Figure 41 : Rhéomètre MCR500 de Physica

IV.8. Essais mécaniques

IV.8.1. Traction

L'essai de traction permet de déterminer les principales caractéristiques mécaniques telles que le module d'élasticité, la résistance à la rupture et l'allongement à la rupture. Ce test consiste à soumettre une éprouvette de section constante $\boldsymbol{S_0}$ à une contrainte unidirectionnelle de vitesse constante et à mesurer l'allongement résultant **Δl** [107].

Après la réalisation d'un essai de traction sur cette éprouvette, les grandeurs suivantes ont été déterminées:

- ✓ La contrainte de rupture σ_R, cette grandeur est une contrainte nominale qui se calcule en divisant la charge de rupture F_R par la section de l'éprouvette S_0 :

$$\boldsymbol{\sigma_R(Pa)} = \frac{F_R(N)}{S_0(m^2)} \qquad \textbf{\textit{Eq. 8}}$$

- ✓ La déformation à la rupture ε_R, qui s'obtient en divisant l'allongement Δl à la rupture par la longueur initiale de l'éprouvette d'essai l_0 :

$$\varepsilon_R = \frac{\Delta l}{l_0} \qquad \textbf{\textit{Eq. 9}}$$

- ✓ Le module initial E, qui correspond à la pente de la partie initiale linéaire de la courbe contrainte-allongement.

$$\boldsymbol{E(Pa)} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \qquad \textbf{Eq. 10}$$

Nos essais de traction ont été effectués pour déterminer l'influence de l'addition des argiles tunisiennes sur les propriétés mécaniques du polypropylène recyclé. Les essais de traction de tous les échantillons ont été réalisés sur un dynamomètre MTS/20 M piloté par le logiciel Testworks 4.1 (Figure 42). Ce logiciel a l'avantage de permettre à l'utilisateur de créer sa propre méthode d'essai et de la sauvegarder en vue d'utilisations ultérieures.

Figure 42 : Photographie Machine de tests de traction / ENSISA Mulhouse

- *Essai de traction sur éprouvettes composites*

Les essais de traction des matériaux composites sont réalisés selon la norme ASTM D-638 [108]. Les éprouvettes des essais de traction ont été préparées par moulage par compression à 180°C et refroidis à la température ambiante. Les dimensions des échantillons standards sont illustrées à la figure 43. Pour des raisons matérielles, nous ne disposons pas de grandes quantités de poudres de composites rPP/argile. Pour cette raison, trois échantillons pour chaque mélange ont été testés et les valeurs moyennes ont été prises en compte. La vitesse de la traverse était de 50 $mm.min^{-1}$.

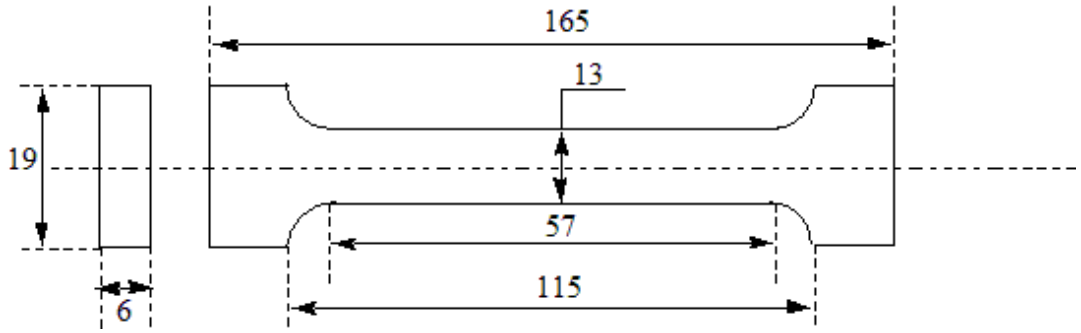


Figure 43 : Dimensions standard de l'échantillon

➢ *Essai de traction sur filaments*

Les tests de traction des filaments de rPP pur et des filaments de rPP renforcés par les particules d'argile sont réalisés selon la norme NF EN ISO 5079 sur un ensemble de 10 échantillons pour 4 compositions. Les essais au bout desquels on a une rupture au niveau des pinces sont éliminés. La distance entre les mors a été fixée à 20 mm et la vitesse de déplacement de la traverse à 20 $mm.mn^{-1}$. La prétension est fixée à 0,05 cN/Tex et le capteur utilisé est de 100 N [109]. Il est important de protéger la surface de contact entre les pinces pneumatiques et le filament avec du papier adhésif pour limiter le cisaillement des filaments et éviter la rupture au niveau des pinces.

Les paramètres tels que le module de Young (E_T), la force à la rupture (σ_T) et l'allongement à la rupture (ε_T) sont ainsi déterminés.

IV.8.2. Flexion

Dans le système d'évaluation Kawabata, le test qui caractérise la souplesse est la mesure de la rigidité en flexion, cette rigidité étant inversement proportionnelle à la souplesse.

Le principe de fonctionnement est illustré sur la figure 44. Les extrémités des filaments sont fixées entre une pince fixe et une pince mobile à l'origine de la flexion pure transmise à l'échantillon. Le filament placé entre les pinces est fléchi suivant un arc circulaire jusqu'à courbure (± 90°), définit via une constante. Le moment angulaire de flexion une fois détecté, permet de mesurer correctement, par le module, la relation entre le moment de flexion et la courbure de l'échantillon.

A partir du diagramme de flexion, on a accès au moment de flexion M (gf.cm/filament) relié à la courbure K ($1cm^{-1}$), comme présenté dans la figure 44.

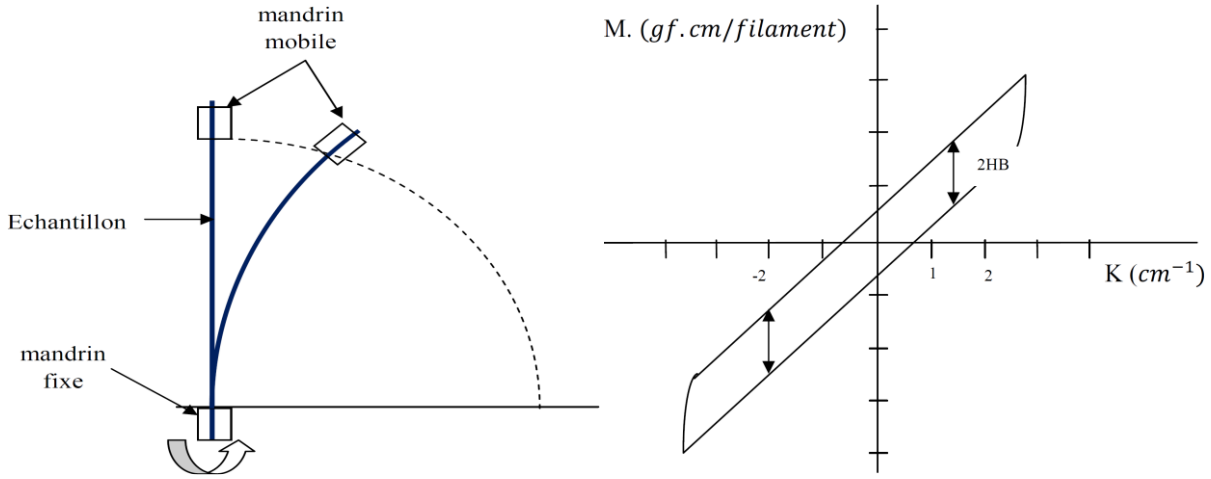


Figure 44 : Principe de mesure de la flexion

La rigidité à la flexion B exprimée en cN.cm²/cm (gf.cm²/cm), moyennes des pentes du diagramme à des courbures situées entre -1 et +1 cm^{-1}.
L'hystérésis de flexion 2HB exprimé en cN.cm/cm (gf.cm/cm) est obtenue par la moyenne des deux largeurs du diagramme à des courbures situées entre -1 et +1 cm^{-1}.

Pour exprimer ces grandeurs en fonction du titre des filaments testés, on utilisera les équations confirmées par D. Michel [110] :

$$\boldsymbol{R = 1020 * \frac{B}{T^2} \;\; et \;\; H = 102 * \frac{2HB}{T^2}} \qquad \textit{Eq. 11 \& 12}$$

R : Rigidité spécifique d'une fibre exprimée en mN.mm²/tex²

H : Hystérésis spécifique d'une fibre exprimée en mN.mm/tex²

T : Titre moyen de la fibre testée en tex

1020 et 102 : des constantes pour passer du gf au mN

Un appareil de mesure en flexion, de type KES-SH, a été utilisé pour ces mesures réalisées (Figure 45). Par rapport aux appareils basés sur le principe du cantilever, ce dispositif a l'avantage de courber l'ensemble de l'échantillon selon un arc de courbure constante [111], ce qui correspond à une déformation en pure flexion.

Figure 45 : Photo du dispositif de mesure KES-SH / ENSISA Mulhouse

Les essais de flexion ont été effectués sur un ensemble de 5 échantillons pour 4 compositions. En réalité nous avons testé plus de 5 échantillons. Certaines mesures ont été écartées à cause d'un comportement différent de celui attendu.

IV.9. Méthodes de teinture et détermination de la force colorante (K/S)

Les filaments de rPP et de rPP renforcés par l'argile modifiée ont été teints avec trois types de colorants : un colorant acide, basique et dispersé à l'aide d'un appareil Ahiba (Figure 46).

Figure 46 : L'appareil Ahiba

Dans le cas du colorant acide, le bain de colorant a été préparé en dissolvant le colorant dans l'eau contenant de l'acide acétique (2 $ml.L^{-1}$) et du sulfate de sodium (1 $g.L^{-1}$) à 60 °C sous agitation continue pendant 5 min. Les filaments ont été introduits dans le bain de teinture à 60°C et maintenu pendant 10 min. Ensuite, la température du bain a été élevée à 90°C pendant 40 minutes sous agitation continue. La température du bain de teinture a été maintenue à 90°C pendant 60 minutes supplémentaires pour achever la teinture. Les filaments ont été retirés du bain de teinture et rincés dans l'eau froide. Ensuite, ils ont été savonnés avec une solution contenant 5 $g.L^{-1}$ de Na_2CO_3 et 1 $g.L^{-1}$ de détergent, lavés à l'eau froide et séchés [112]. La teinture des filaments par les colorants basiques est effectuée en suivant le même processus de teintures par les colorants acides.

Dans le cas du colorant dispersé, le procédé de teinture a été réalisé en dissolvant le colorant dans l'eau contenant 1% d'acide acétique, du dispersant (4 $g.L^{-1}$) et 2% de véhiculeur à 60°C sous agitation continue pendant 5 min. Les filaments ont été introduits dans le bain de teinture à la même température (60°C) et maintenu à cette température pendant 10 min. Ensuite, la température a été élevée lentement à 90°C pendant 40 minutes sous agitation continue. La température du bain a été maintenue à 90°C pendant 60 minutes pour achever la teinture. Ensuite, les échantillons ont été rincés à l'eau froide, savonnés et lavés comme indiqué lors de l'utilisation de colorant acide.

Tous les procédés de teinture ont été réalisés en utilisant le procédé de teinture par épuisement en utilisant une concentration de colorant de 1% et un rapport de bain de 100:1. L'acidité du bain a été maintenue constante à 5,5 en utilisant 80% d'acide acétique [112, 113].

Après la teinture, nous avons mesuré la force colorante (K/S) en mesurant la réflectance (R) à l'aide d'un spectrophotomètre [114] :

$$K/S = [(1-R)^2/2R]-[(1-Rt)^2/2Rt] = A.C \qquad \textbf{Eq. 13}$$

Où R est le facteur de réflexion de l'échantillon coloré ; R_t est le facteur de réflexion de l'échantillon non coloré ; K est le coefficient d'adsorption ; S est le coefficient de diffusion ; C est la concentration de colorant ; et A est le facteur de proportionnalité.

IV.10. Etude cinétique

Une étude cinétique a été réalisée avec une concentration de colorant de 1%. A la fin de la teinture, le bain de teinture a été récupéré pour mesurer la quantité de colorant non fixé. L'épuisement du bain a été mesuré toutes les 10 minutes lors de l'augmentation de la

température et toutes les 20 minutes sur le plateau. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de type Lange DR 3900 (Figure 47) [115].

Figure 47 : L'appareil spectrophotomètre

Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter les différents matériaux utilisés dans notre travail de thèse ; à savoir les deux polymères de PP (recyclé et vierge), l'argile tunisienne, l'agent compatibilisant et le surfactant. Par la suite, nous avons présenté les techniques expérimentales employées dans la préparation des composites et des filaments de composites à base de PP recyclé. Les appareils et les techniques de caractérisations ont, aussi, été abordés.

Chapitre III : Caractérisation des matières premières et des composites

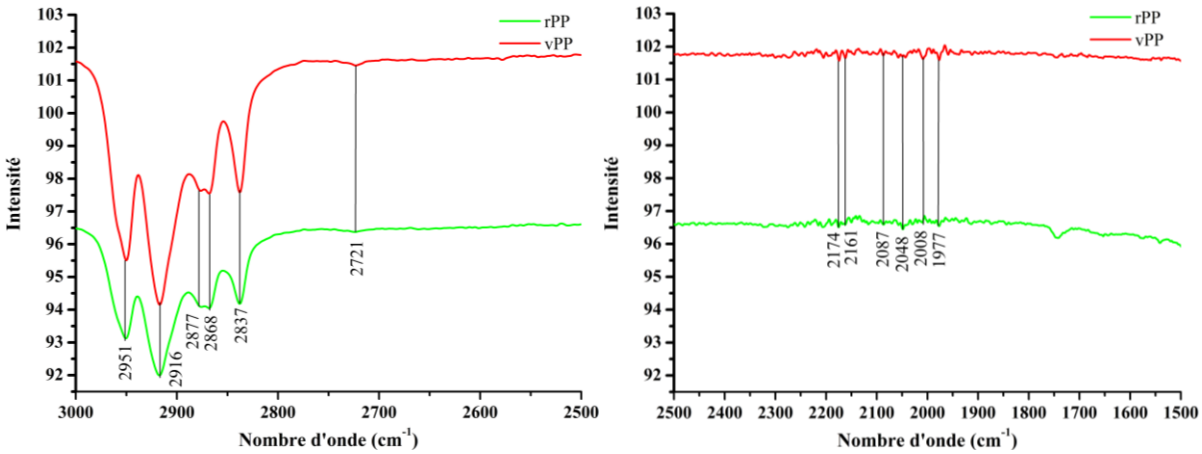
Introduction

Dans ce chapitre, nous allons commencer par une caractérisation des matières premières; à savoir le polymère de PP et l'argile tunisienne (brute, purifiée et organophile). Cette étude nous permettra de déterminer les propriétés (morphologiques, thermiques, rhéologiques, …) de ces matériaux, et les conditions de mise en œuvre de nos composites PP recyclé/argile. Par la suite, nous allons étudier les caractéristiques morphologiques et structurales des composites élaborés afin d'évaluer leur homogénéité et l'état de dispersion des feuillets d'argile dans la matrice polymère.

I. Caractérisation du polypropylène recyclé et vierge

I.1. Structure chimique

Afin de comparer la structure chimique du PP recyclé (rPP) à celle du PP vierge (vPP), nous avons réalisé une analyse infrarouge (FTIR) de ces deux polymères. Les spectres IR obtenus sont présentés dans la figure 48.



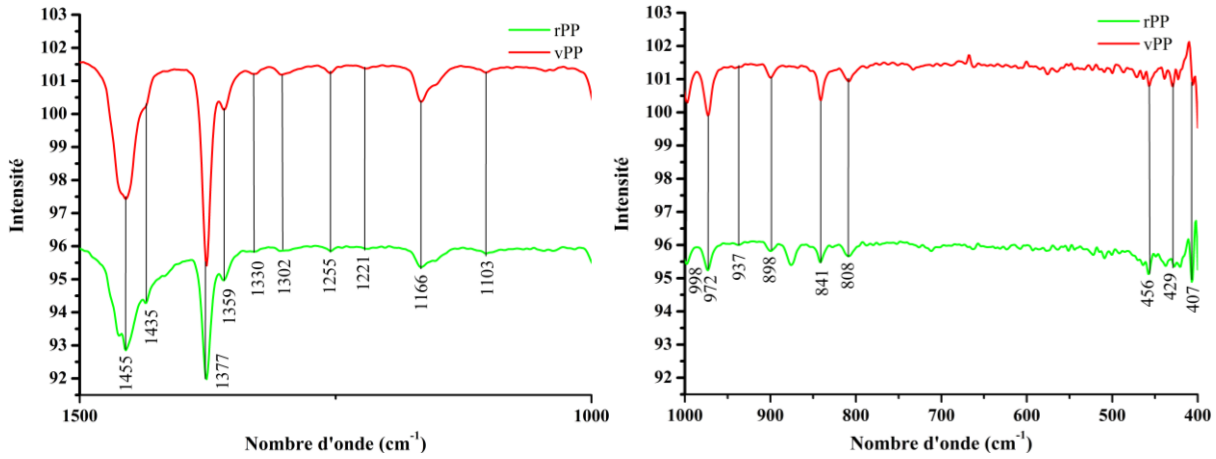


Figure 48 : Spectre infrarouge de PP recyclé (rPP) et PP vierge (vPP)

Les pics de polypropylène recyclé (rPP) et vierge (vPP) sont liés aux liaisons C-H. Les pics d'absorption à 1377 cm^{-1} et 1166 cm^{-1} sont attribués aux liaisons C-H et C-C [116], respectivement. Aussi, le pic obtenu dans le spectre à 808 cm^{-1} a pour origine une vibration de flexion de C-H [117, 118].

I.2. Analyse thermogravimétrique du PP recyclé et vierge

Afin d'évaluer l'effet de recyclage sur la stabilité thermique du PP, nous avons procédé à une analyse thermogravimétrique. La figure 49 montre les thermogrammes ATG/ATD des polymères vPP et de rPP.

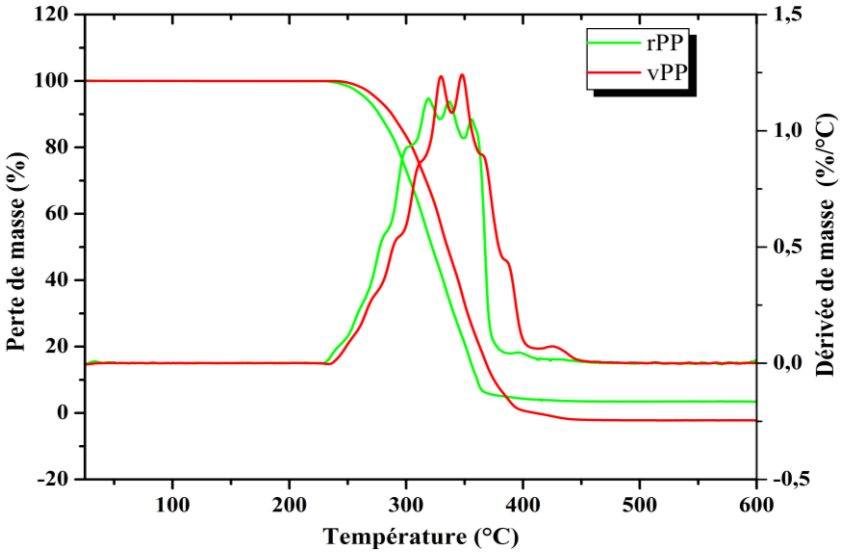


Figure 49 : Analyse ATG/ATD de rPP et vPP.

Cette analyse montre que la dégradation de vPP commence à la température de 260°C tandis que celle du rPP commence à 245°C. De plus, on déduit à partir du diagramme ATD

que la quantité de chaleur libérée par le vPP est plus élevée que celle de rPP. Ceci peut s'expliquer par la dégradation des chaînes de polymère au cours du processus de recyclage [119].

I.3. Analyse DSC

Les thermogrammes que nous avons obtenus pour le PP recyclé et vierge sont représentés dans la figure 50.

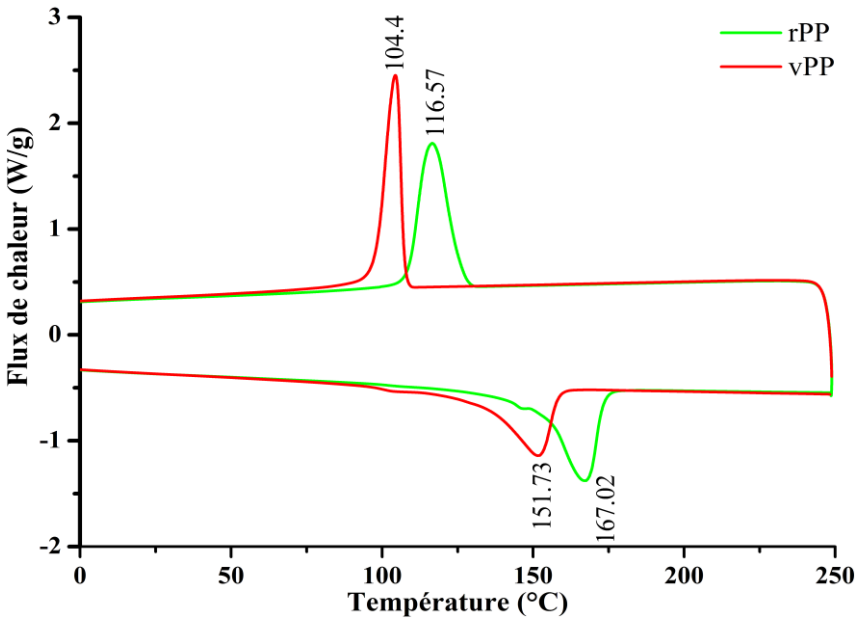


Figure 50 : Thermogrammes DSC du PP recyclé (rPP) et PP vierge (vPP)

L'analyse des thermogrammes précédents nous a permi de déterminer les caractéristiques thermiques des deux polymères de PP. Ces propriétés sont reportées dans le tableau 6 :

Tableau 6 : Les propriétés thermiques des polymères rPP et vPP

	Tc (°C)	**Tf (°C)**	**ΔHc ($J.g^{-1}$)**	**ΔHf ($J.g^{-1}$)**	**χ (%)**
rPP	116,57	167,02	93,44	82,7	44,7
vPP	104,4	151,73	80,14	56,49	38,34

On remarque que le rPP présente des températures de cristallisation (Tc) et de fusion (Tf) plus élevées que celles pour le vPP. Ces différences de température de cristallisation (de l'ordre de 12°C) et de fusion (environ 5,3°C) peuvent être attribuées à l'augmentation du taux de cristallinité (χ) au cours du recyclage [120].

Dans le cas du polymère rPP les courtes chaînes macromoléculaires formées en cours du recyclage cristallisent facilement et, par conséquent, le taux de cristallinité augmente [121], ce qui engendre une élévation des températures Tc et Tf. En fait, un poids moléculaire plus bas permet les chaînes de polymère de se plier et de construire de plus en plus des structures cristallines [122].

I.4. Propriétés rhéologiques

Les propriétés rhéologiques à l'état fondu des PP recyclé et vierge ont été mesurées en régime statique et en régime dynamique. La première partie portera sur la caractérisation en régime statique afin de déceler le comportement en cisaillement simple (écoulement) des polymères de PP. Tandis que la deuxième partie est une étude du comportement en régime dynamique des polymères soumis à une sollicitation sinusoïdale pour déterminer leurs propriétés viscoélastiques (η*, G' et G").

I.4.1. Etude rhéologique en régime statique

Les courbes d'écoulement pour les deux polymères de PP sont représentées sur la figure 51.

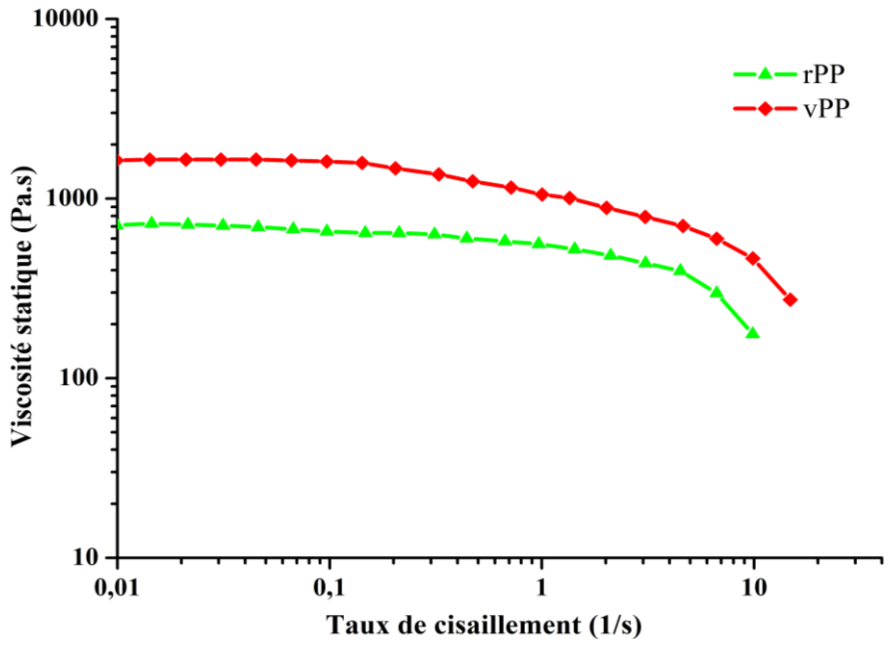


Figure 51 : Courbes d'écoulement du polypropylène recyclé et vierge

Pour les faibles valeurs de cisaillement, on constate que les viscosités de rPP et de vPP sont quasi-constantes sur le plateau newtonien. Le frottement interne du système est constant dans cette région. A partir d'une certaine valeur de $\dot{\gamma}$, la viscosité diminue en fonction du gradient de cisaillement. Le comportement à partir de cette transition est non-Newtonien. Ceci

est peut-être dû au désenchevêtrement des chaînes du polymère par cisaillement, ce qui engendre une diminution des interactions intermoléculaires du polymère. Ce changement structural entraîne une diminution progressive de la friction interne du système qui se manifeste par une baisse de la viscosité. A des gradients de cisaillement élevés, il n'est pas possible d'obtenir des mesures de viscosité puisque le polymère est éjecté de l'entrefer des deux plaques. Cette éjection du fluide est due à la contrainte normale importante qui se développe à des vitesses de rotation importantes.

On observe aussi que les deux types de polymères ont des valeurs différentes de viscosité à cisaillement nul (η_0). Le PP vierge a une viscosité newtonienne (1634,41 Pa.s) plus élevée que celle de PP recyclé (712,67 Pa.s). Ceci est peut être dû à sa masse moyenne en poids (Mw) plus élevée que celle des polymères recyclés [123]. En effet, plus la masse macromoléculaire est élevée, plus il y a des enchevêtrements entre les chaînes du polymère ce qui se manifeste par une augmentation de la viscosité.

I.4.2. Etude rhéologique en régime dynamique

- **Viscosité dynamique**

La viscosité dynamique ou complexe (η^*) en fonction de la fréquence pour les polypropylènes vierge et recyclé est représentée sur la figure 52.

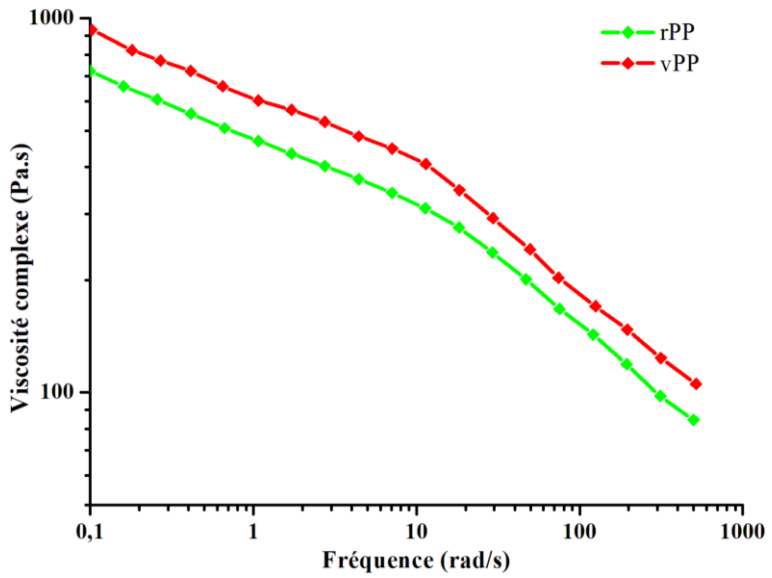


Figure 52 : Viscosité complexe du polypropylène vierge et recyclé

On remarque que la viscosité complexe du PP vierge est plus élevée que celles du PP recyclé sur toute la gamme des fréquences. Ceci peut être expliqué par le fait que le PP

recyclé a subi des cycles de sollicitation thermiques et mécaniques au cours des différentes opérations de mise en forme (fabrication des sacs tissés) ce qui a provoqué sa dégradation (rupture des chaînes macromoléculaires). La rupture des chaînes au cours du processus de recyclage augmente la densité des chaînes courtes du polymère qui abaissent finalement la viscosité [124].

- **Module de stockage et de perte**

Le module de stockage et de perte des PP recyclé et vierge sont présentés dans la figure 53.

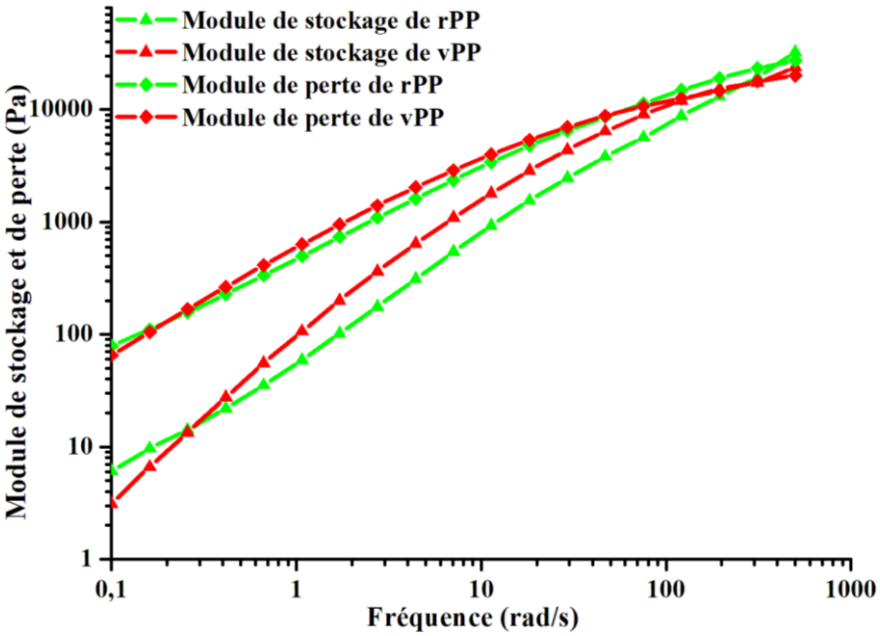


Figure 53 : Modules viscoélastiques des PP fondus

On remarque qu'il existe deux comportements différents selon le domaine fréquentiel. À fréquence élevée (faible temps de relaxation), le module du PP vierge est supérieur à celui du PP recyclé. Ceci peut s'expliquer par la haute viscosité du PP vierge d'une part et par la plus grande mobilité des chaînes de polymère d'autre part [125]. Par contre à basses fréquences (long temps de relaxation), le module du PP vierge est plus faible par rapport à celui du PP recyclé.

A la lumière de cette étude de caractérisation des deux polymères de PP vierge et recyclé, nous pouvons conclure que suite au processus de recyclage, la structure de rPP est dégradée, entraînant une diminution de ses propriétés. Pour surmonter cela, nous proposons d'utiliser l'argile tunisienne comme renfort afin d'améliorer les propriétés du polymère de PP recyclé.

II. Caractérisation de l'argile brute, purifiée et organophile

Avant de procéder à l'élaboration des composites rPP/argile, une caractérisation de l'argile brute, purifiée et organophile s'avère nécessaire. Cette étude comportera les volets suivants :

- Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) des argiles pour évaluer l'efficacité du traitement de purification et d'organophilisation.
- Etude des caractéristiques minéralogiques des argiles par diffraction des rayons-X (DRX) afin d'évaluer la composition de l'argile brute, ainsi que l'influence des traitements de purification et d'organophilisation sur l'argile tunisienne.
- Analyse microstructurale par spectroscopie infrarouge (FTIR) des argiles pour déterminer la composition chimique des argiles.
- Evaluation de la stabilité thermique des argiles par thermogravimétrie ATD/ATG.
- Mesure des propriétés chimiques intrinsèques des argiles, comme la surface spécifique (Ssp), la capacité d'échange cationique (CEC) et le pH acqueux.

II.1. Analyse MEB

L'analyse morphologique des différents échantillons d'argile est présentée dans la figure 54.

Le cliché MEB de l'échantillon d'argile brute montre la présence des agrégats de grande taille (Figure 54 (a)). Après purification, des changements significatifs ont été observés. En effet, les particules d'argile (Figure 54 (b)) sont ouvertes et séparées mais apparaissent plus irrégulières par rapport à l'argile brute. Cet effet est probablement dû à la réduction de certains domaines cristallins des particules d'argile [126].

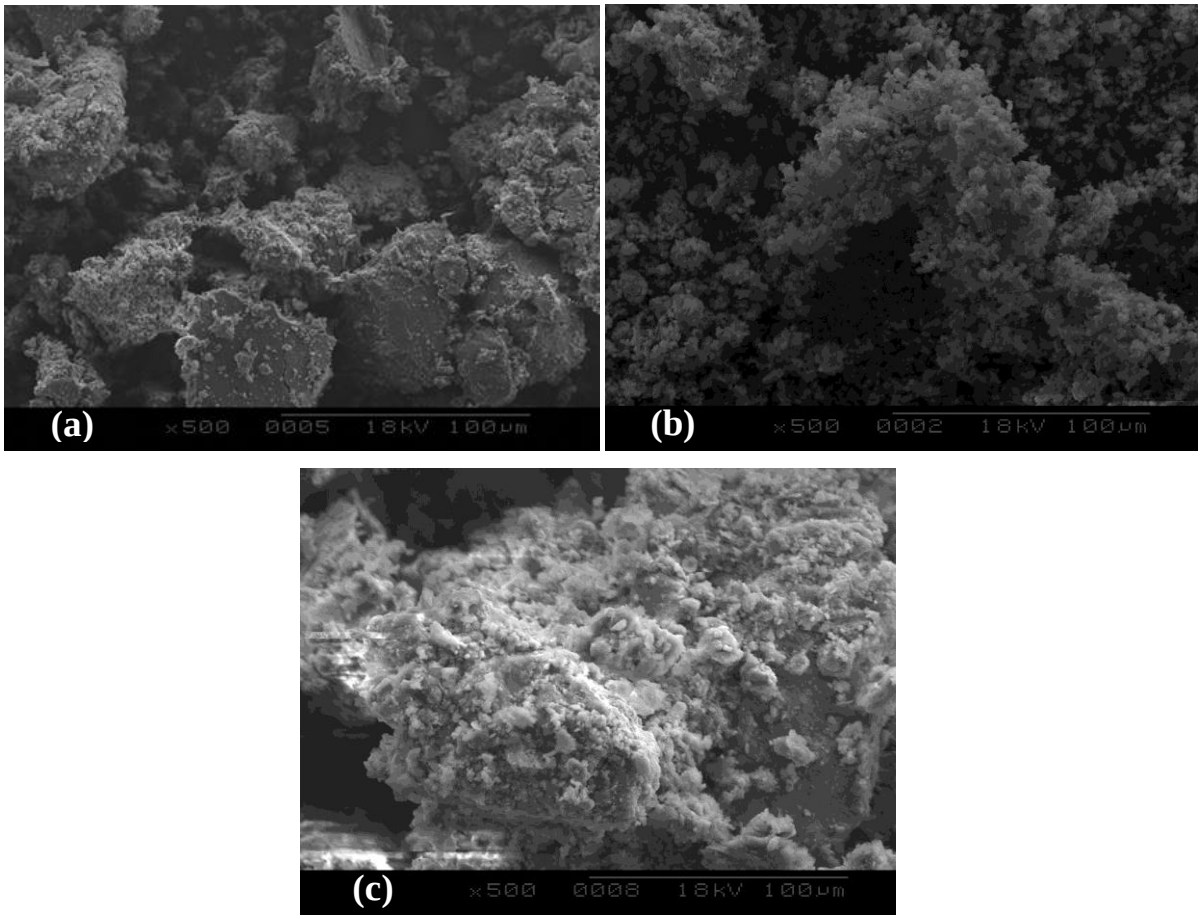


Figure 54 : Images MEB de l'argile brute (a), purifiée (b) et organophilée (c)

Après l'insertion du tensioactif, des changements significatifs ont été observés (Figure 54 (c)). La morphologie de surface a perdu sa structure feuilletée avec l'apparition des agrégats. Ceci peut s'expliquer par la pénétration des molécules de l'agent tensioactif dans l'espace interfoliaire de l'argile [127].

II.2. Propriétés minéralogiques

D'après le diffractogramme (Figure 55), l'argile tunisienne brute est un mélange de différents types de minéraux argileux avec des proportions importantes de kaolinite. Les pics situés à 7,12, 2,56 et 1,49 Å sont les pics caractéristiques de la kaolinite. La calcite dont les pics sont situés à 3,03 Å et le quartz avec des réflexions caractéristiques à 3,33 Å sont les principales impuretés présentes dans notre échantillon d'argile brute.

La distance interfoliaire d_{001} de l'argile brute est égale à 7,12 Å. Cette distance montre un changement très faible dans le cas des argiles purifiées et modifiées. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'argile tunisienne est caractérisée par une interaction très importante entre les feuillets.

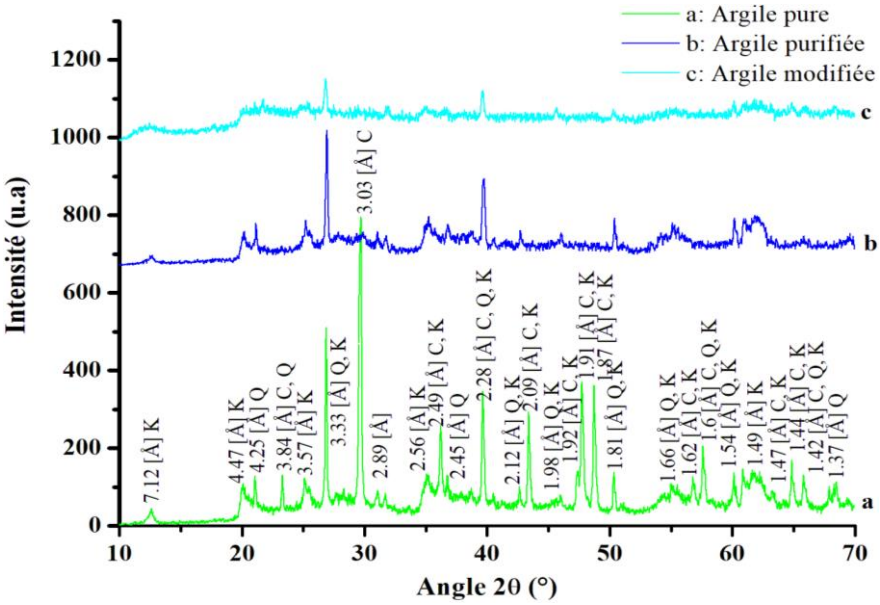


Figure 55 : Diagramme de DRX de l'argile brute (a), purifiée (b) et modifiée (c)

Nous notons également que seuls les pics relatifs aux fractions argileuses sont présents dans le diffractogramme d'argile purifiée. On note la disparition des pics situés à 3,03, 3,84, 2,49, 2,09, 1,91, 1,91 et 1,87 Å relatifs à la calcite. Ceci s'explique par l'effet de l'échange cationique entre les cations Ca^{2+} de l'argile et H^{+} de l'acide utilisé lors de la purification [128].

Le traitement de purification engendre une meilleure cristallisation du quartz présent dans la structure d'argile tunisienne, ce qui est observé par la réduction de l'intensité des pics relatifs à cette phase. Le quartz qui représente la majeure impureté dans l'argile brute n'était pas totalement éliminé par le traitement de purification [129].

Les pics de l'argile purifiée et de l'argile organo-modifiée apparaissent approximativement à la même position, la seule différence c'est au niveau de l'intensité des pics. En effet, l'intensité des pics situés à 4,25, 3,33, 2,28, 1,81, 1,66 et 1,54 Å a diminué de manière significative dans le diffractogramme de l'argile purifiée et modifiée, indiquant une réduction de la quantité de quartz.

À partir de l'analyse minéralogique des particules d'argile, nous pouvons affirmer que l'argile organo-modifiée peut être utilisée dans l'élaboration des composites à base de PP recyclé.

II.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les spectres infrarouges des argiles brutes, purifiées et organo-modifiées sont présentés dans la figure 56.

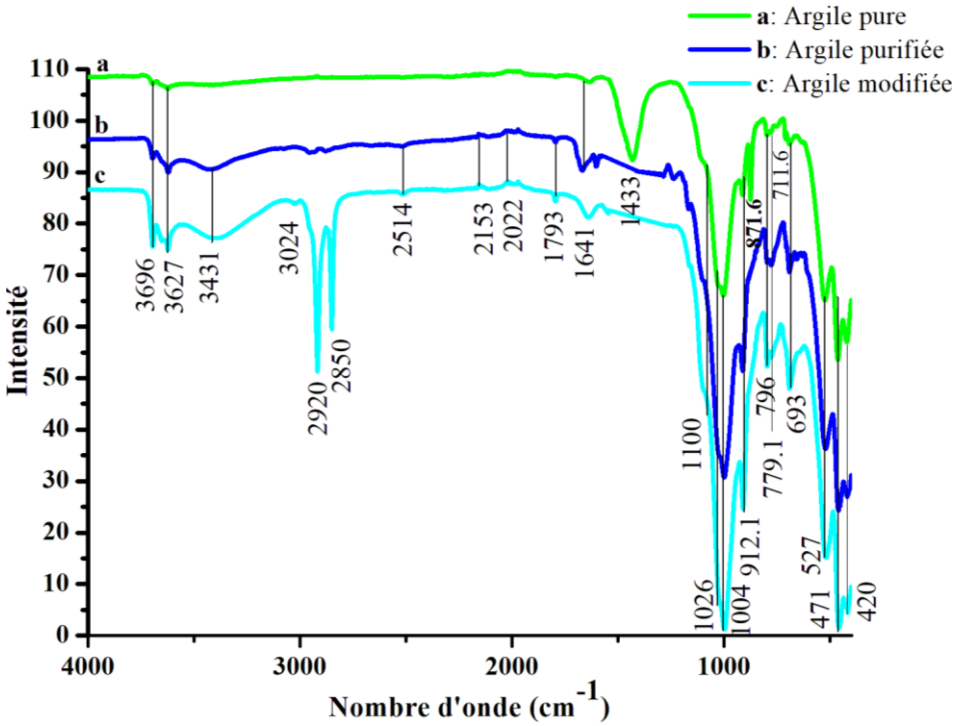


Figure 56 : Spectres infrarouges (IR-TF) de l'argile brute, purifiée et modifiée

Le spectre IR de l'argile brute montre la présence des bandes à 420 cm^{-1} qui sont caractéristiques du quartz. Les bandes à 1433, 711,6 et 871,6 cm^{-1} confirment la présence de carbonate ou de calcite ($CaCO_3$) dans la structure d'argile brute [130, 131]. Les bandes d'absorption à 3627 et 912,1 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Al-Al-OH- montrent que la kaolinite a un caractère dioctaédrique [132]. Les bandes de vibration de déformation des groupes hydroxyles sont observées à 871,6 cm^{-1} pour (Fe, Al-OH), à 796 cm^{-1} pour (Mg, Al-OH) et à 693 cm^{-1} pour (Mg, Fe-OH) [133]. Les bandes intenses observées à 1026 et 1100 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence de la liaison Si-O dans le plan et en dehors du plan [134]. Les autres bandes centrées à 471, 420 et 527 cm^{-1} sont attribuées, respectivement, aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Mg, Si-O-Si et Si-O-Al [135].

L'absence de bande attribuée au carbonate dans le spectre de l'argile purifiée confirme que ce résidu est éliminé pendant la modification organique de l'argile, éventuellement pendant l'étape de lavage.

Le spectre infrarouge de l'argile organophile montre l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption relatives à la présence des molécules organiques du surfactant dans les échantillons. Ces bandes observées dans les régions de 2920 et 2850 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence antisymétriques et symétriques du groupement méthylène ($-CH_2-$). Ceci

confirme l'insertion des molécules de surfactant dans l'espace interfoliaire de notre argile sans altérer sa structure chimique [136].

L'augmentation des intensités des bandes d'absorption à 3627, 3696 et 912,1 cm^{-1} comme indiquée dans les spectres infrarouges de l'argile purifiée et organophilée indique la présence dominante de kaolinite avec étirement et flexion des bandes (Al, Al-OH) [137]. Les bandes à 3431 cm^{-1} et 1641 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eau absorbées à la surface et à l'intérieur d'argile, respectivement. De plus, la diminution de l'intensité des bandes à 420 cm^{-1} comme indiquée dans le spectre de l'argile purifiée et organophilée indique une réduction du taux de quartz [138].

Les résidus de carbonate qui apparaissent dans les bandes d'absorption de 1433, 711,6 et 871,6 cm^{-1} ont disparu dans les spectres des argiles purifiées et modifiées. Ceci s'explique par l'effet de l'échange cationique entre les cations Ca^{2+} de l'argile et H^{+} de l'acide. Ce résultat montre que le traitement de purification permet d'avoir une réduction du taux de calcite dans la structure d'argile [139,140].

Le non changement de la position des pics à 3431, 3627, 3696, 1641, 912,1, 1004, 1026, 796, 779,1, 693, 527 et 471 cm^{-1} indique que le traitement d'organo-modification n'a pas modifié la structure de l'argile tunisienne.

II.4. Analyse ATD/ATG

L'analyse thermique gravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) de l'argile brute, purifiée et modifiée sont présentées dans la figure 57. Les résultats obtenus montrent que les argiles présentent quatre pertes de masses : désorption de l'eau (A), déshydratation du cation hydraté dans l'espace interfoliaire (B), évaporation du surfactant (C) et déshydroxylation de l'argile (D).

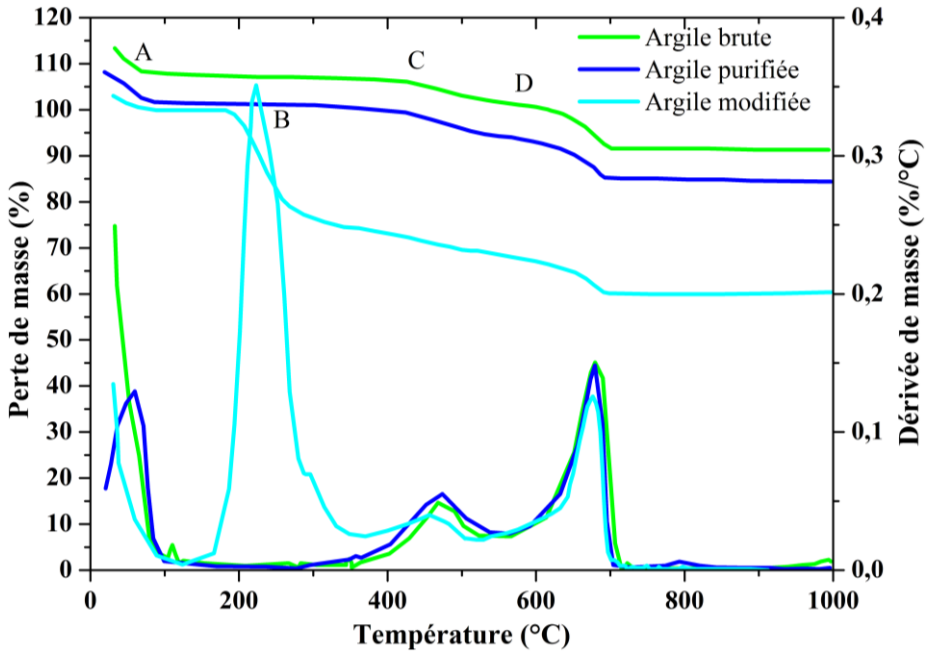


Figure 57 : Analyse thermogravimétrique de l'argile brute, purifiée et organophilée

L'évaporation de l'eau adsorbée en surface des feuillets (A) est observée entre la température ambiante et 100°C. La deuxième perte de masse (B) à 150°C est attribuée à la déshydratation des cations de l'espace interfoliaire. La perte de masses (C) entre 200 et 450°C dans les argiles modifiées est attribuée à l'évaporation et/ou à la décomposition des tensioactifs. Les pics centrés à 650°C (D) correspondent à une déshydroxylation de l'argile. Plus précisément il s'agit de la destruction de la structure de base de l'argile par combinaison des groupements OH et des atomes de H pour former de l'eau [141, 142].

Les données ATG et ATD de la figure 55 confirment que le traitement de modification d'argile purifiée est réussi.

La première et la seconde perte de masse sont plus importantes pour l'utilisation d'une argile organiquement modifiée dans des matériaux composites préparés par un procédé de mélange à l'état fondu. Par conséquence, ces argiles tunisiennes modifiées peuvent être utilisées pour élaborer des composites par un procédé de mélange à l'état fondu en utilisant des polymères thermoplastiques tels que le polypropylène recyclé (rPP).

II.5. Mesure de la capacité d'échange cationique et de la surface spécifique

La capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique (Ssp) sont déterminées par la méthode du bleu de méthylène [143, 144]. Les mesures de la capacité d'échange cationique et de la surface spécifique des argiles brutes, purifiées et modifiées sont présentées dans le tableau 7.

Tableau 7 : CEC et Ssp de l'argile brute, purifiée et organophilée

Type d'argile	Brute	Purifiée	Organo-modifiée
Ssp ($m^2.g^{-1}$)	19	20	18
CEC (meq/100g)	3	2	2

La CEC de l'argile brute est proche de celle trouvée par Hattab et al. [145], pour les kaolinites. En effet, la valeur de la capacité d'échange cationique est proche de 3,48 meq/100g, après l'activation par l'acide sulfurique, elle devient 2,31 meq/100g. Cette diminution de la CEC est expliquée par le remplacement des cations intercouches (échangeables) par les ions H^+ de l'acide sulfurique utilisé lors du traitement de purification [146]. Les argiles organo-modifiées présentent une CEC plus faible; ceci est dû à la grande taille des molécules fixées [147].

La surface spécifique de l'argile après activation passe de 18,77 $m^2.g^{-1}$ à 20,4 $m^2.g^{-1}$. Cette augmentation de surface spécifique peut s'expliquer par la réduction du taux des impuretés lors du traitement de purification [148]. Aussi, nous observons que la surface spécifique Ssp de l'argile modifiée diminue de 20,4 $m^2.g^{-1}$ à 18,1 $m^2.g^{-1}$. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'intercalation des molécules du tensioactif dans les espaces interfoliaires de l'argile conduit à l'obturation des micropores, les rendant ainsi inaccessibles aux molécules de bleu de méthylène [149].

II.6. Mesure du pH

Les valeurs de pH de l'argile brute, purifiée et organo-modifiée sont résumées dans le tableau 8.

Tableau 8 : pH de l'argile brute, purifiée et organo-modifiée

Type d'argile	Brute	Purifiée	Organo-modifiée
pH	10	6	8

Les valeurs de pH des argiles purifiées sont faibles par rapport à celles de l'argile brute. Ceci s'explique par le remplacement des cations de l'espace interfoliaire par les cations (H^+) lors de la purification [150]. Le pH de l'argile organo-modifiée est basique car l'absorption des molécules de l'agent tensioactif modifie le caractère de surface. L'augmentation du pH après le traitement d'organo-modification indique que l'argile organique devient plus positive et que les propriétés de surface passent de l'état hydrophile à l'état hydrophobe par intercalation de la molécule de tensioactif [151].

À l'issue de cette caractérisation de l'argile, nous pouvons affirmer que les propriétés physico-chimiques de l'argile tunisienne sont améliorées par les traitements de purification et d'organophilisation. Ces traitements ont permis de rendre l'argile apte à être utilisée pour développer nos matériaux composites PP-recyclé/argile organo-modifiée.

III. Propriétés des composites PP recyclé/argile

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent (voire tableau 5), les particules d'argile organo-modifiée ont été incorporées dans le polymère rPP à différentes proportions : 1 %, 3 %, 5 % et 7% en masse. Ainsi, dans la partie suivante nous allons évaluer l'état de dispersion de ces particules dans la matrice polymère à travers une analyse morphologique des composites élaborés. Par la suite, nous étudierons les propriétés microstructurales de ces composites.

III.1. Propriétés morphologiques

III.1.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés de MEB (Figure 58) illustrent les morphologies générales des différents composites rPP/argile modifiée sur laquelle les zones sombres représentent les couches ou les agglomérats d'argile tunisienne et la partie grise représente la matrice de rPP.

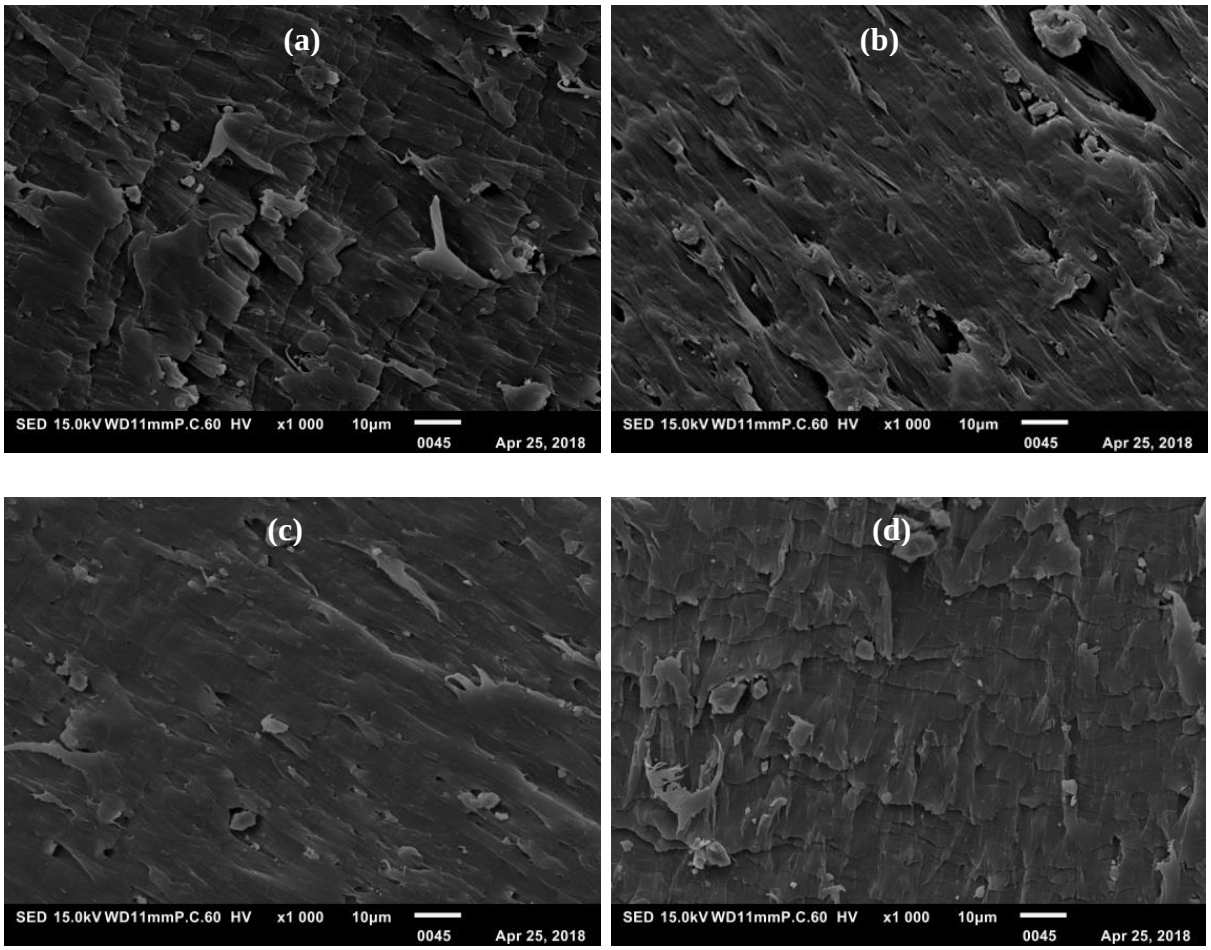


Figure 58 : Clichés MEB des composites :
(a) rPPCC1, (b) rPPCC3, (c) rPPCC5, (d) rPPCC7

La comparaison des images MEB montre que l'état de dispersion est amélioré et que les particules deviennent plus petites et uniformément dispersées avec l'augmentation du taux d'argile et de PP-g-MA. Il est apparu que le tensioactif s'intercale dans l'espace interfoliaire ce qui permet d'améliorer la dispersibilité des feuillets d'argile dans le polymère. En effet, les composites qui contiennent un taux élevé d'argile et de PP-g-MA montrent la présence des agglomérats de petite taille, ceci indique que les agrégats sont plus finement dispersés.

Une diminution de la qualité de dispersion a probablement lieu lorsque les concentrations en argile et en PP-g-MA deviennent trop élevées (respectivement égale à 7% et 21% en masse). Cela est dû à la faible viscosité du PP-g-MA qui tend à diminuer la viscosité de la matrice et à réduire les contraintes de cisaillement appliquées aux amas d'argile lors du mélange. Par conséquent, on obtient un mauvais état de dispersion caractérisé par la présence d'amas agrégés/agglomérés. Des constatations similaires ont été obtenues par Hong et al. [152].

Une bonne dispersion est observée dans le cas des composites qui contiennent 5% en masse d'argile organique. Ces résultats peuvent être attribués à la présence de PP-g-MA qui permet d'avoir une meilleure dispersion des feuillets d'argile. En effet, le PP-g-MA améliore l'affinité entre les feuillets d'argile et le polypropylène recyclé. De plus, l'interaction entre le groupe anhydride maléique et l'argile organique entraîne une augmentation de la viscosité et une réduction de la taille des particules du fait de l'application d'un cisaillement élevé et d'une dispersion améliorée [153, 154].

Toutefois, la netteté des photos MEB que nous avons obtenu ne nous permettent pas d'être affirmatifs, donc nous avons procédé à une analyse morphologique plus fine par microscopie électronique à transmission (MET).

III.1.2. Analyse par microscopie électronique en transmission (MET)

La figure 59 montre les micrographes des composites à base de rPP/argile organo-modifiée.

Les clichets MET, révèlent que les feuillets d'argile sont finement dispersés dans la matrice de rPP, indiquant que la morphologie passe d'une structure intercalée à une morphologie plus délaminée. En comparant les quatre clichés, on peut dire que les feuillets d'argile ont été dispersés plus uniformément avec l'augmentation du taux d'argile et de PP-g-MA. En effet, les composites ayant un pourcentage élevé d'argile montrent la présence des agrégats de petite taille, ce qui tend à prouver que les particules d'argile sont bien dispersées [155].

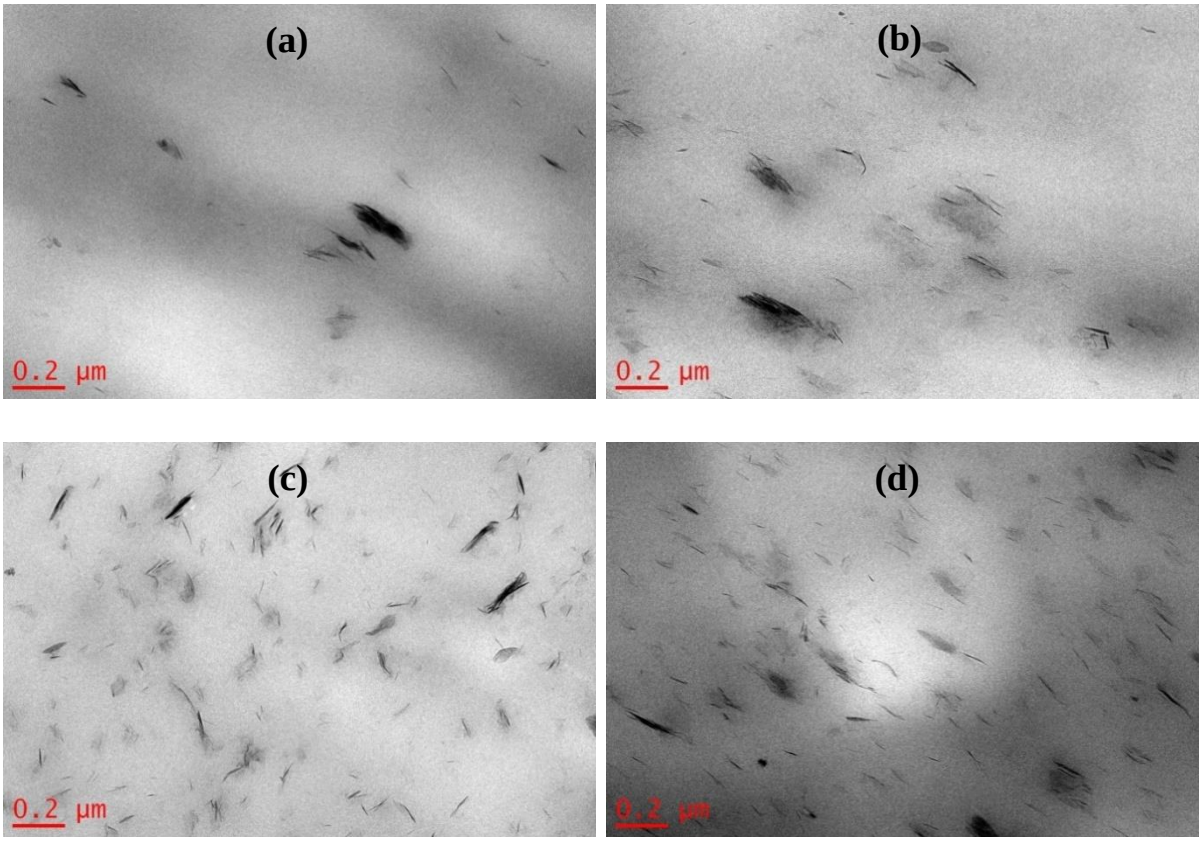


Figure 59 : Micrographes MET des composites :
(a) rPPCC1, (b) rPPCC3, (c) rPPCC5, (d) rPPCC7

L'image MET des composites rPPCC5 (Figure 59 (c)) montre clairement la présence de feuillets individuels. En effet, la réduction de la taille des particules est significative dans le cas des composites qui contiennent 5% d'argile en masse. Ce résultat est dû à l'effet du compatibilisant qui peut réduire la tension interfaciale ce qui mène à une bonne dispersion des feuillets d'argile dans le PP recyclé [156]. L'ajout de PP-g-MA comme agent compatibilisant facilite l'intercalation des chaînes moléculaires de la matrice polymère entre les lamelles d'argile sous l'effet de la température et du cisaillement. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Kim et al. [157] qui ont trouvé que le degré de dispersion de l'argile augmente avec l'augmentation du taux de PP-g-MA.

Une réduction de la qualité de dispersion a lieu lors de l'incorporation d'une concentration de 7% d'argile. Cette diminution est très probablement due à la réduction des contraintes de cisaillement appliquées sur les amas d'argile comme nous l'avons déjà évoqué à la section précédente. La présence de gros amas d'argile est le signe d'un phénomène d'agglomération durant la mise en œuvre des composites en extrusion bi-vis. Le taux d'argile élevé (plus de 5% en masse) favorise probablement l'agglomération de l'argile.

III.2. Microstructure des composites

III.2.1. Analyse DRX

La figure 60 illustre les diffractogrammes DRX des composites rPP/argile organo-modifiée.

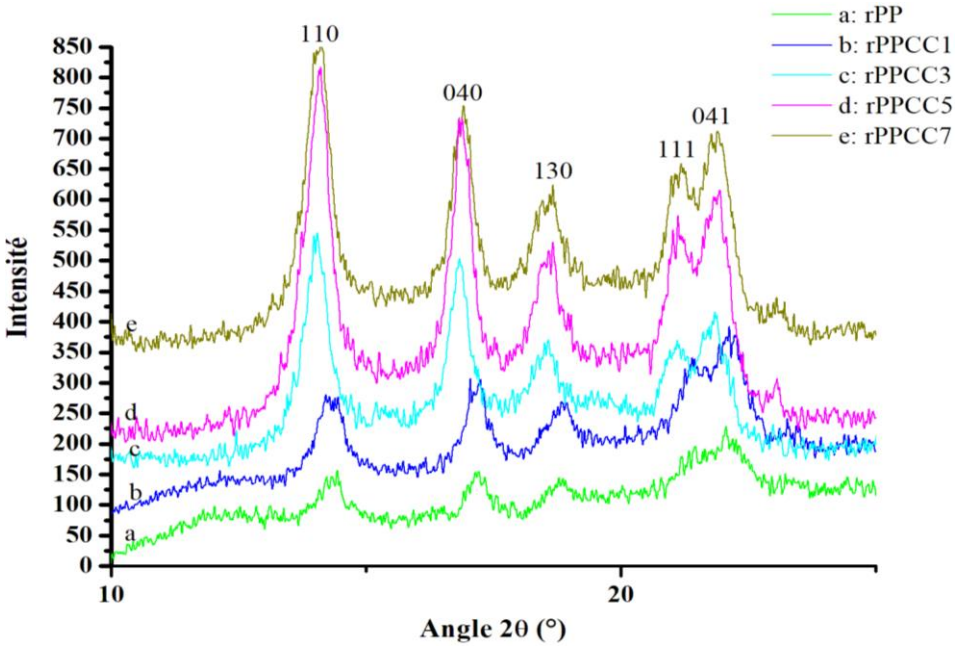


Figure 60 : Diffractomètre de DRX des composites rPP/argile modifiée

Les diffractogrammes montrent que l'addition d'argile n'affecte pas la nature cristallographique de la matrice du rPP. Dans les spectres de rPP brute et des composites rPP/argile tunisienne il apparaît que rPP cristallise dans un système monoclinique comme l'attestent les réflexions sur les plans (110), (040), (130) [158]. Les diffractogrammes du PP recyclé et des composites indiquent également la présence de PP (phase α) [159].

Il est apparent que tous les échantillons, présentent le même nombre de réflexion dans tous les diffractogrammes avec une différence au niveau de l'intensité de ces pics qui augmente avec l'augmentation du taux d'argile. Ceci montre que l'addition des feuillets d'argile ne modifie pas beaucoup la structure cristalline de la matrice du PP recyclé [155]. L'intensité des réflexions des composites est considérablement augmenté, en particulier dans les composites de rPP contenant 5% d'argile en masse (rPPCC5), ce qui entraîne une amélioration significative des propriétés [160].

III.2.2. Analyse infrarouge

L'analyse infrarouge fournit rapidement des informations qualitatives sur le changement de la structure chimique et la formation des liaisons interfaciales liée à l'affinité entre les différents matériaux. La figure 61 présente les spectres infrarouges dans les plages de 3000 à 2750 cm^{-1} et de 1500 à 500 cm^{-1}.

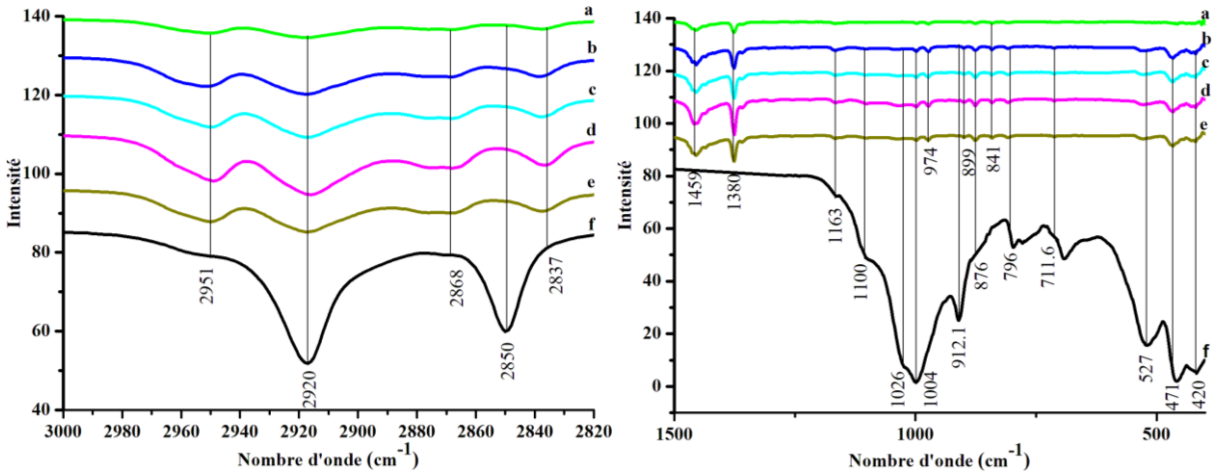


Figure 61 : Spectre infrarouge de rPP et rPPCCs.
(a) rPP, (b) rPPCC1, (c) rPPCC3, (d) rPPCC5, (e) rPPCC7, (f) argile modifiée

Les vibrations des bandes à 2951 et 2837 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des liaisons C-H des groupes $–CH_2$ et $–CH_3$ de rPP. Le pic d'adsorption situé à 1459 cm^{-1} est attribué à la caractéristique d'absorption antisymétrique du groupe $–CH_3$. Les pics d'absorption à 1380 et 1163 cm^{-1} sont respectivement attribués à l'absorption en flexion et en agitation pour l'absorption caractéristique d'étirement –CH et C-C. L'argile modifie le spectre de rPP observée entre 1163 et 400 cm^{-1} et entre 3000 et 2800 cm^{-1} correspondant à l'interaction entre les feuillets d'argile et la matrice rPP [161].

Dans les spectres des composites rPPCC, les pics caractéristiques de l'argile tunisienne sont présents en plus des pics caractéristiques du rPP. Ces pics sont situés à 420, 471 et 527 cm^{-1}. Cependant, les bandes à 1163 et 1004 cm^{-1} sont regroupées avec la bande Si–O–Si de la couche organique dans la plage spectrale de 1000–1200 cm^{-1}. Ces observations peuvent être expliquées par la liaison interfaciale entre l'argile modifiée, le PP-g-MA et le rPP.

Les bandes à 1026 et 1100 cm^{-1} qui sont liées à l'interaction entre les feuillets d'argile et le polymère recyclé sont améliorées par la liaison hydrogène entre les groupes COOH et les groupes oxygène du silicate [162, 163]. Une légère diminution de l'intensité des bandes a été observée avec l'augmentation de la teneur en argile. En effet, le pourcentage de diminution de

l'intensité de la bande située à 1380 cm^{-1} dans le spectre de rPPCC7 est de 7,07% alors qu'il est de 4,86% pour rPPCC3 et de seulement 1,65% pour rPPCC1. Le pourcentage de réduction de l'intensité des bandes situées à 1380, 1459, 2837 et 2920 cm^{-1} pour les échantillons préparés est résumé dans le tableau 9.

Tableau 9 : Pourcentage de réduction de l'intensité des bandes des composites

	rPPCC1	**rPPCC3**	**rPPCC5**	**rPPCC7**
1380 cm^{-1}	1,65	4,86	5	7,07
1459 cm^{-1}	1,47	3,96	4,29	5,11
2837 cm^{-1}	1,05	3,1	3,43	4,03
2920 cm^{-1}	2,32	5,4	6,37	8,24

Pour conclure, on peut dire que la bonne dispersion des feuillets d'argile dans la matrice polymère permet d'avoir une diminution de l'intensité des bandes 1380, 1459, 2837 et 2920 cm^{-1}, indiquant une nette affinité entre la charge et la matrice polymère.

Conclusion

L'effet du traitement de recyclage a été étudié en suivant les changements dans la structure chimique, le comportement thermique et les propriétés rhéologiques du polymère PP. L'analyse infrarouge (FTIR) montre que tous les pics de polypropylène recyclé (rPP) et vierge (vPP) sont liés aux liaisons C-H. Le rPP présente une température de cristallisation et de fusion et un taux de cristallisation plus élevés que ceux mesurés pour le vPP. Ceci peut être attribué à une augmentation du taux de cristallinité au cours du processus de recyclage. Les propriétés dynamiques (G', G" et η^*) du rPP sont inférieures à celles du vPP, ce qui peut s'expliquer par la réduction du poids moléculaire au cours du processus de recyclage.

Les effets des concentrations d'argile et du compatibilisant sur les propriétés morphologiques et structurales du PP recyclé ont été étudiés. Les analyses MEB et MET ont montré que les feuillets d'argile ont été dispersés plus uniformément avec l'augmentation du taux d'argile et de PP-g-MA. Il est apparu que le tensioactif s'intercale dans l'espace interfoliaire ce qui permet d'améliorer la dispersibilité des feuillets d'argile dans le polymère.

L'analyse par DRX ne montre aucun changement de la structure cristalline de la matrice PP recyclé. L'analyse infrarouge a montré une augmentation des intensités de bande des composites par rapport à celles de rPP pur. Cet effet est dû aux fortes interactions entre l'argile, la matrice polymère et l'agent compatibilisant.

Chapitre IV: Propriétés des composites et de la structure textile filamentaire

Introduction

Après leur mise en œuvre, il est impératif de connaître les comportements thermiques, rhéologiques et mécaniques des composites. Leur caractérisation permettra, par la suite, de définir l'application des composites à base de PP recyclé/argile. Ainsi, nous nous sommes intéressés à étudier les comportements thermique, rhéologique et mécanique des composites rPP/argile pour évaluer l'influence de l'ajout des particules d'argile tunisienne sur les propriétés de la matrice polymère.

Les composites de PP recyclé préalablement mis en œuvre sont par la suite transformés en une structure textile filamentaire en utilisant le filage par voie fondue. Les grains de composites du PP recyclé vont subir des contraintes mécaniques et thermiques imposées lors du processus de filage. Pour cette raison, les propriétés morphologique, thermique et mécanique des filaments de PP recyclé chargé et non chargé ont étudié dans ce chapitre.

I. Comportements des composites

I.1. Comportements thermiques

I.1.1. Analyse DSC

Une analyse DSC est réalisée pour déterminer le comportement thermique du rPP et les effets des argiles et des compatibilisants sur la cristallisation et par conséquent sur la stabilité thermique du composite pendant leurs préparations. Deux phénomènes thermiques sont observés : la cristallisation et la fusion. La figure 62 montre les courbes de cristallisation observées pendant le refroidissement du rPP pur et de ses composites rPPCC.

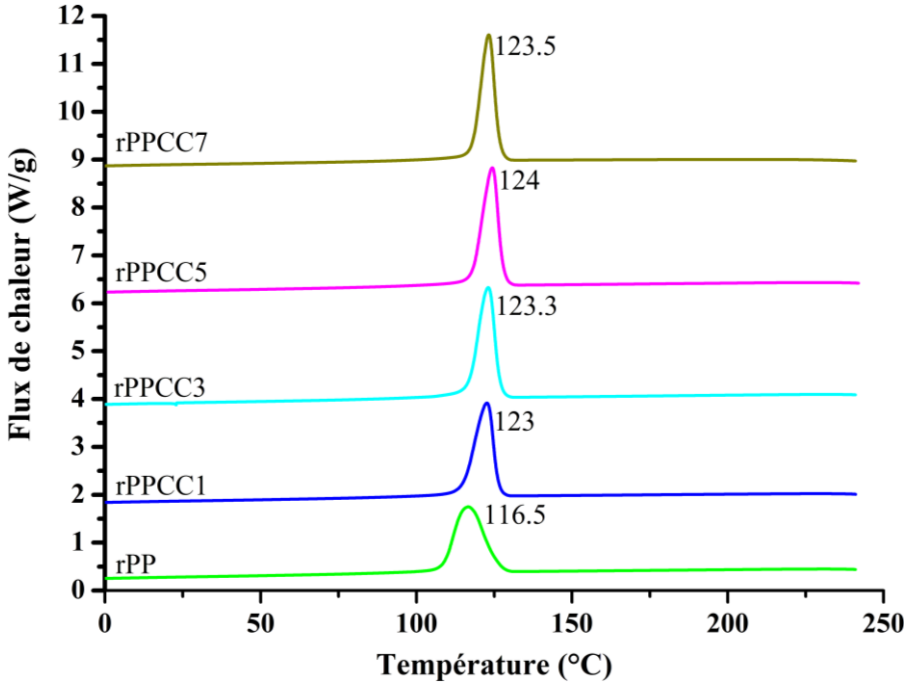


Figure 62 : Thermogrammes de cristallisation de rPP et de rPPCCs

Les résultats DSC montrent que le pic de cristallisation est déplacé vers les températures élevées par l'ajout d'une faible quantité d'argile tunisienne dans la matrice rPP. En effet, la température de cristallisation est égale à 116,5°C pour le rPP pur et entre 123 et 124°C pour les composites rPPCC. L'effet observé peut s'expliquer par le fait que les couches de silicate agissent comme agent de nucléation, ce qui permet le rPP de cristalliser à une température plus élevée pendant le processus de refroidissement [164,165]. Les particules d'argile tunisiennes provoquent la restructuration des chaînes de polymère, réduisant ainsi le taux de cristallinité [166, 167].

On peut prévoir à partir de l'analyse DSC qu'il existe une forte interaction entre les molécules de rPP et les feuillets d'argile organo-modifiée. Ceci provoque une diminution de la mobilité des segments de chaînes, induite par le confinement du polymère à l'intérieur des feuillets d'argile. Ces molécules de rPP immobilisées contribuent au processus de cristallisation du rPP; par conséquent, la cristallisation des molécules de rPP peut se produire à une température plus élevée. Des résultats similaires ont été rapportés par Liu et al. et Acevedo et al [165, 168].

Les endothermes de fusion du rPP pur et de ses composites sont illustrés dans la figure 63.

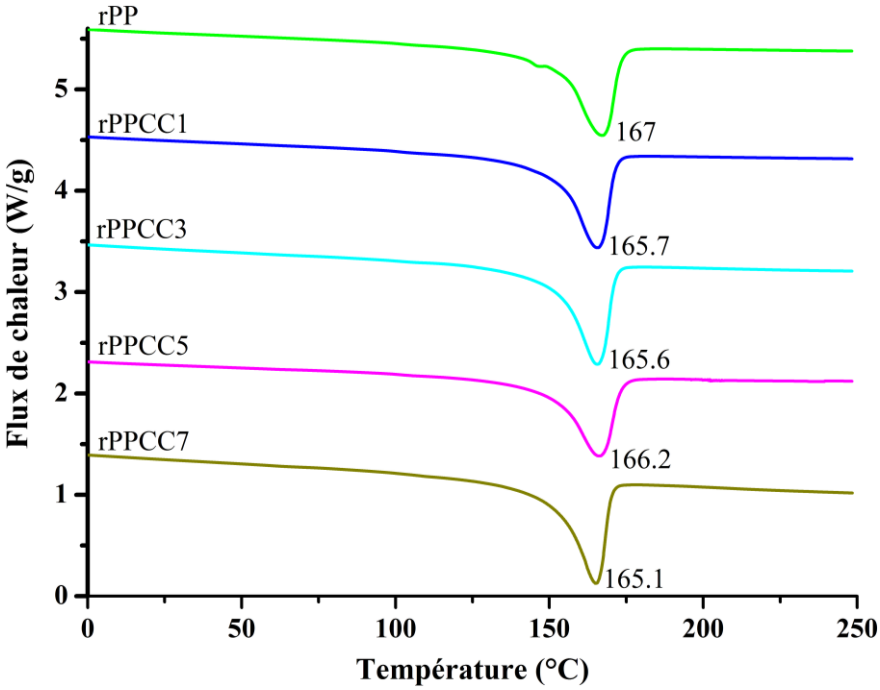


Figure 63 : Thermogrammes de fusion de rPP et de rPPCCs

La température de fusion de rPP est égale à 167°C. Le point de fusion du composite rPPCC diminue légèrement avec l'augmentation de la teneur en argile par rapport au rPP pur. La faible diminution de Tf peut être provoquée par l'introduction de PP-g-MA comme agent de compatibilité, qui affecte la mobilité des chaînes macromoléculaires en augmentant l'interaction entre les feuillets d'argile et la matrice rPP, réduisant ainsi le point de fusion du composite [166, 167].

I.1.2. Analyse ATG/ATD

L'analyse ATG/ATD a été effectuée pour étudier le comportement des composites rPP/argile au cours du chauffage. L'échantillon rPP pur et ceux des composites ont analysés à la fois par thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD). Les résultats sont présentés dans la figure 64.

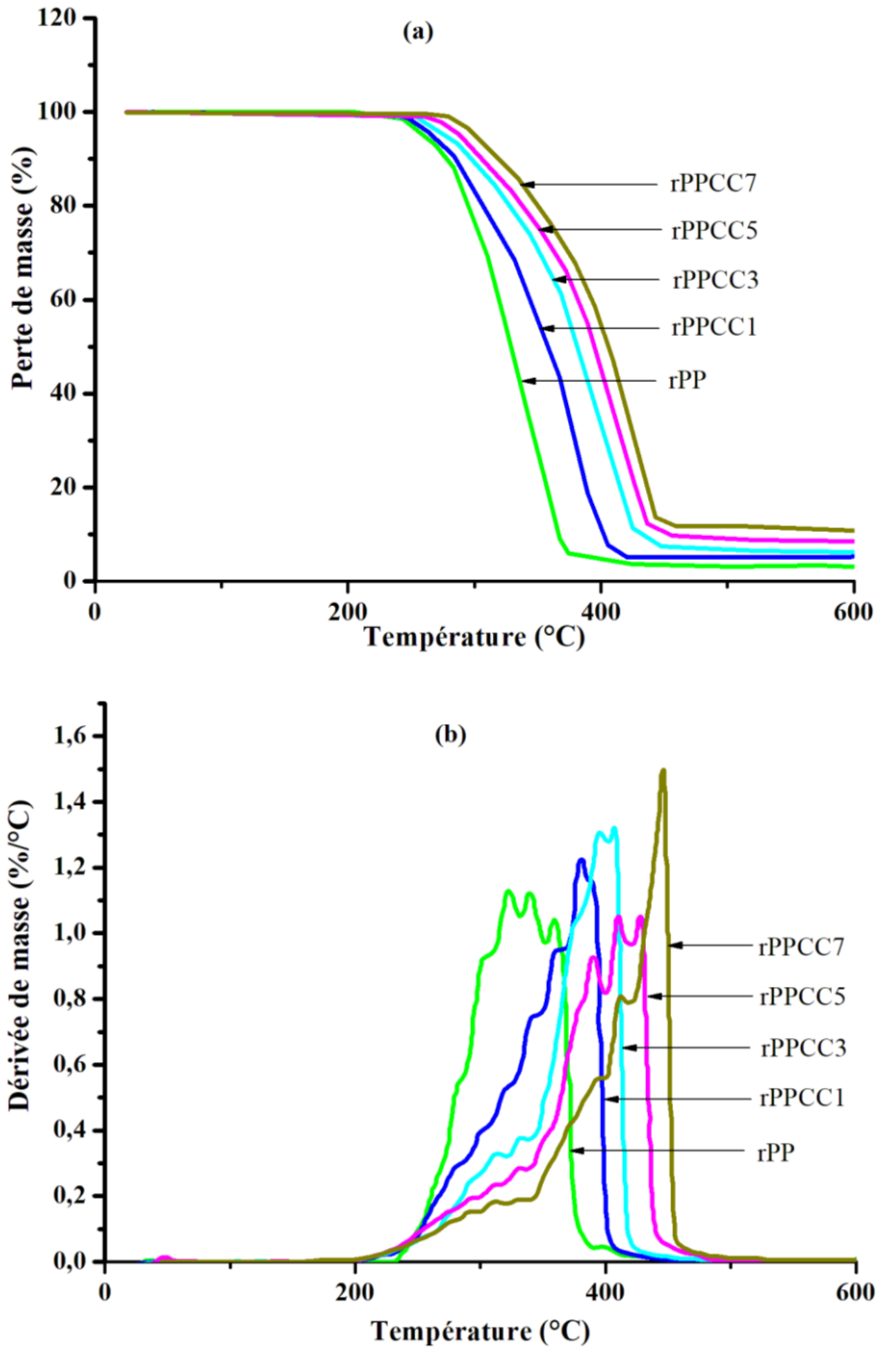


Figure 64 : Courbes ATG (a) et ATD (b) de rPP pur et de ses composites rPPCC.

Comme observé dans les thermogrammes (Figure 64 (a)), la masse des échantillons diminue avec l'augmentation de la température, indiquant la dégradation des échantillons. Il est clair que la température de dégradation de rPP renforcé par les particules d'argile est supérieure à celle de la matrice rPP non chargée. En effet, la température de dégradation du composite rPPCC7 est égale à 280°C, alors qu'elle est égale à 250°C pour rPPCC1 et seulement 245°C pour le rPP pur. Cette amélioration de la stabilité thermique peut être

justifiée par l'effet de nucléation des feuillets d'argile [169]. Ce résultat est en accord avec ceux évoqués dans des travaux de recherche similaires [170].

Les feuillets d'argile retardent l'élimination des résidus volatils issus de la dégradation, car la tortuosité du chemin de diffusion des gaz est plus importante au sein du composite qu'au sein du polymère pur. Cela peut entraîner une catalyse du phénomène de formation des résidus de carbonisation, le « charring », dans le cas du composite. Cette observation est compatible avec l'étude de Costache et al. [171] qui indique que l'addition des particules d'argile augmente la température de dégradation thermique des composites à base de polyméthacrylate de méthyle et de montmorillonite. Ces auteurs ont confirmé que l'amélioration de la température de dégradation thermique des composites est attribuée à l'effet des feuillets d'argile qui agissent comme des barrières physiques et par conséquent empêche la mobilité des produits de décomposition.

La figure 64 (b) montre que l'addition des feuillets d'argile réduit l'intensité du taux de perte de masse lors de la dégradation thermique. Lorsque le polymère contenant l'argile brûle, une couche de charbon est formée sur la surface externe du plastique. Ceci permet d'avoir une isolation de la sous-couche et empêche le composite de brûler, ce qui entraîne moins de chaleur dégagée. En général, en raison de leur température de dégradation élevée, les feuillets d'argile améliorent la stabilité thermique des composites et réduisent le taux de perte de masse lors de la combustion [172].

I.2. Propriétés rhéologiques

L'étude du comportement rhéologique des composites en régime dynamique permet de mettre en évidence l'influence du renfort inorganique sur le mouvement et la relaxation des chaînes de polymère. La viscosité et les propriétés intrinsèques des matériaux interviennent directement sur leur comportement au cours de leur mise en œuvre.

I.2.1. Viscosité complexe

Nous avons étudié l'influence des feuillets d'argile sur les propriétés rhéologiques en régime dynamique. Les composites ont été soumis aux mêmes conditions de sollicitation en régime dynamique : température constante de 180°C et fréquence variant de 0,05 à 500 rad/s. La figure 65 présente l'effet de l'argile et de l'agent compatibilisant sur l'évolution de la viscosité complexe (η*) du rPP pur et des composites rPP/argile modifiée.

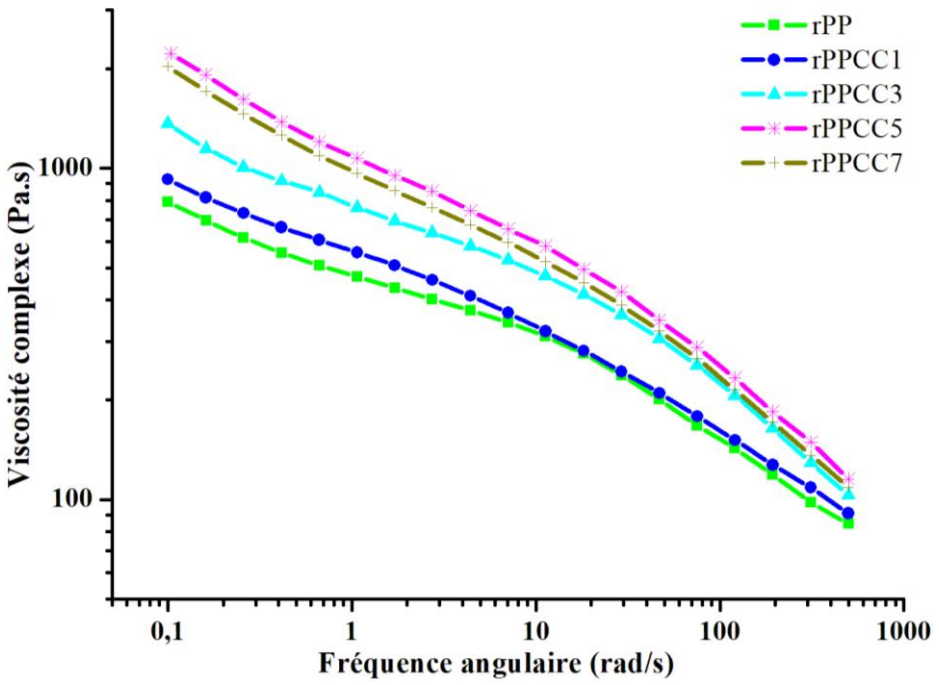


Figure 65 : Effet de l'argile et du compatibilisant sur la viscosité complexe de rPP et des composites rPPCC

À basses fréquences, on observe une augmentation significative de la viscosité complexe η* des composites avec l'augmentation de la concentration d'argile tunisienne. L'effet de l'argile diminue dans le domaine de hautes fréquences où le phénomène de rhéo-fluidification devient prépondérant. Un comportement rhéologique similaire a été observé par Trystan et al [173]. L'enchevêtrement des chaînes de polymère empêche le flux de cisaillement à une fréquence inférieure et par conséquent la viscosité est élevée. Les composites contenants 1% d'argile en masse présentent un comportement similaire à la matrice non chargée avec une faible augmentation de la viscosité complexe sur toute la plage de fréquences. Les composites dont le taux d'argile est compris entre 3 et 7% en masse montrent une augmentation de la viscosité sur l'ensemble du domaine de fréquence étudiée, traduisant un effet renforçant de l'argile sur la matrice. En effet, la viscosité complexe du rPPCC5 est de 2240 Pa.s à une

fréquence de 0,1 Hz, alors que celle du rPPCC1 est de 833 Pa.s et uniquement 794 Pa.s pour le rPP pur. La viscosité complexe des composites augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale en raison de la formation d'un réseau puissant à une charge de 5% en masse d'argile organique tunisienne.

Le composite contenant 7% d'argile en masse présente une diminution de la viscosité complexe. Cette réduction est probablement due au phénomène d'agglomération de l'argile à des concentrations plus élevées. Cette agglomération se traduit par une réduction du rapport d'aspect de l'organo-argile, diminuant ainsi la surface de contact entre l'organo-argile et la matrice polymère. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Nithin et al [174]. De plus, cet effet peut être causé par l'introduction d'une plus grande concentration de PP-g-MA (21% en masse) qui a une viscosité inférieure à celle de la matrice rPP [175].

L'amélioration de la viscosité complexe des composites rPPCC à basse fréquence peut être attribuée à la bonne dispersion des feuillets d'argile et à l'interaction entre eux, PP-g-MA et rPP.

I.2.2. Modules viscoélastiques

Les changements structuraux des composites à l'état fondu peuvent être évalués en suivant l'évolution des modules de stockage et de perte en fonction de la fréquence. L'évaluation de ces modules viscoélastiques donne une information sur l'état de distribution des feuillets d'argile dans la matrice polymère. Le module de stockage (G') correspond à l'énergie emmagasinée par le polymère. Le module de perte (G") correspond à l'énergie dissipée par le polymère durant le cisaillement. L'évolution des modules de stockage et de perte en fonction de la fréquence du rPP pur et de ses composites rPPCC est présentée dans la figure 66.

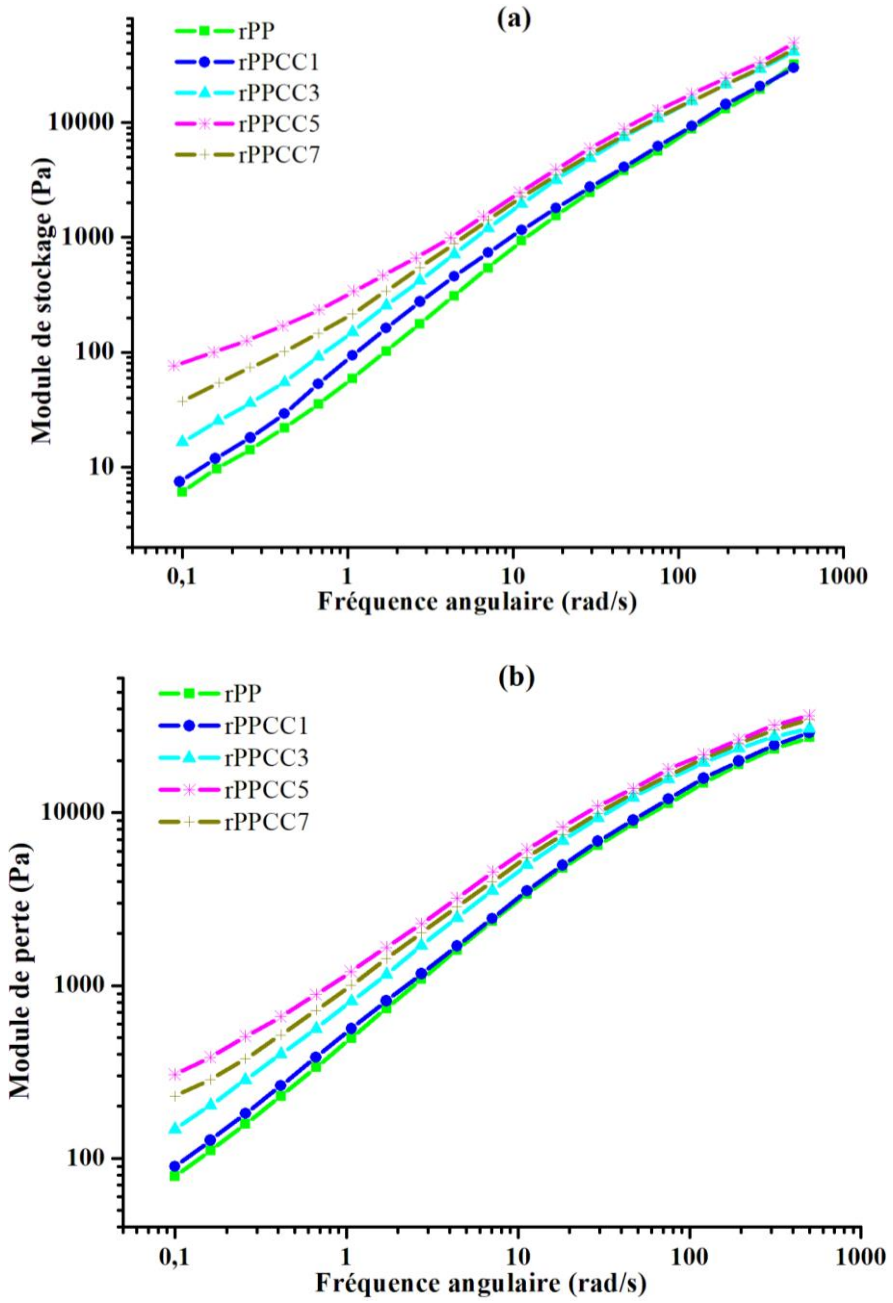


Figure 66 : Effet de l'argile et du compatibilisant sur le module de stockage (a) et le module de perte (b) de rPP et des composites rPPCC.

Les modules de la matrice rPP et des composites contenant jusqu'à 7% d'argile en masse augmentent avec l'augmentation de la fréquence. En effet, à des faibles fréquences angulaires, il reste suffisamment de temps pour que les enchevêtrements disparaissent, de sorte qu'une relaxation importante réduit la valeur du module de stockage G'.

L'étude de l'influence de la concentration en argile et en PP-g-MA a permis de révéler une amélioration de G'. Cette amélioration est remarquable à faible fréquence ce qui peut indiquer qu'il y a des interactions favorables entre les composants du mélange. L'ajout de PP-g-MA

facilite l'expansion de l'espace interfoliaire de l'argile en intercalant certains groupes polaires entre les feuillets de silicate par des liaisons hydrogènes [176]. Ceci permet de séparer et de disperser les feuillets d'argile de manière homogène. Avec l'augmentation du taux d'argile, G' augmente considérablement notamment dans la région des basses fréquences. L'addition de 1% d'argile modifiée augmente légèrement le module de stockage. Ceci peut être expliqué par les faibles taux du renfort et de l'agent compatibilisant. L'ajout de l'argile à une concentration comprise entre 3 et 7% en masse entraîne une amélioration du module de stockage. En effet, le module de stockage G' de rPPCC5 est de 77,19 Pa à 0,05 Hz, alors que celui de rPPCC1 est égale à 7,77 Pa et seulement 6,21 Pa pour le rPP pur (Figure 66a). Cette augmentation du module de stockage est donc due à un effet de renforcement de l'argile tunisienne sur la matrice rPP. En effet, le confinement du polymère à l'intérieur des feuillets d'argile permet la diminution de la mobilité des segments de chaînes. Une évolution rhéologique similaire a été observée par Domenech [177]. Cependant, une augmentation nette de G' à basses fréquences est obtenue dans le cas d'une concentration d'argile modifiée de 5%, ce qui suggère que cette fraction pondérale est proche de la concentration de percolation des tactoïdes [178].

Au-delà d'une concentration en argile de 7% et en PP-g-MA de 21%, les modules viscoélastiques diminuent. Cet effet peut être dû à l'agrégation des feuillets d'argile à une concentration très élevée, ce qui altère l'adhérence entre la matrice polymère et les particules d'argile. En effet, la faible interaction chimique entre l'argile et la matrice rPP dans le cas d'une concentration d'argile plus élevée provoque un mauvais état de dispersion caractérisé par la présence des agrégats. Par conséquent, cette agglomération des particules à une concentration élevée réduit la cohésion et la surface de contact entre le renfort et la matrice polymère [179]. Aussi, la légère diminution de G' peut être attribuée à la teneur élevée du PP-g-MA (21% en masse) qui a des propriétés inférieures à celles de la matrice PP. L'effet fluidifiant est donc plus important que celui du renforcement par l'argile dans cette gamme de concentration. Lertwimolnun et al. [175] ont obtenu un résultat similaire. Ces auteurs ont montré que le module de stockage (G') diminue lorsque la quantité de PP-g-MA est supérieure à 25% en masse.

On peut dire que la meilleure distribution et dispersion des feuillets d'argile est obtenue dans le cas du rPP renforcé par 5% d'argile en masse avec une influence significative sur les propriétés mécaniques. En effet, le module de stockage G' de rPPCC5 est de 77,19 Pa à 0,1 Hz, alors que celui de rPPCC7 est de 37,91 Pa (Figure 66a).

L'évolution du module de perte G" en fonction de la fréquence (Figure 66b) montre un comportement similaire à celui du module de stockage G'.

En conclusion, on peut dire que l'accroissement significatif des modules de stockage et de perte est expliqué par l'effet renforçant de l'argile qui restreint la mobilité des chaînes moléculaire du polymère. En effet, lorsque le polymère est renforcé par des particules rigides, l'interface de polymère est fortement limitée mécaniquement. La surface active du renfort augmente en raison de l'intercalation des chaînes de polymères à l'intérieur des galeries d'argile tunisienne. L'immobilisation des chaînes de polymère à l'intérieur de l'espace interfoliaire de l'argile est responsable de l'amélioration du module de stockage [180].

I.3. Comportement mécanique en traction

Les essais de traction sont effectués sur des éprouvettes ayant les mêmes dimensions (voir chapitre II). La section initiale S_0 de l'éprouvette testée a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$S_0\ (mm^2) = e * l_0 \qquad \textbf{Eq. 14}$$

Avec : e = Epaisseur de l'éprouvette

l_0 : Longueur de gauge de l'éprouvette

Dans notre cas : e = 6 mm

l_0 = 19 mm

L'équation 14, donne :

$$\mathbf{S_0 = 19 * 6 = 114\ mm^2}$$

La figure 67 présente les courbes contrainte-déformation du PP recyclé et de ses composites. Les valeurs du module de Young (E), de la résistance à la traction (σ_R) et de l'allongement à la rupture (ε_R) sont résumées dans le tableau 10. Ces valeurs représentent les moyennes arithmétiques des essais réalisés pour chaque mélange (Annexe I).

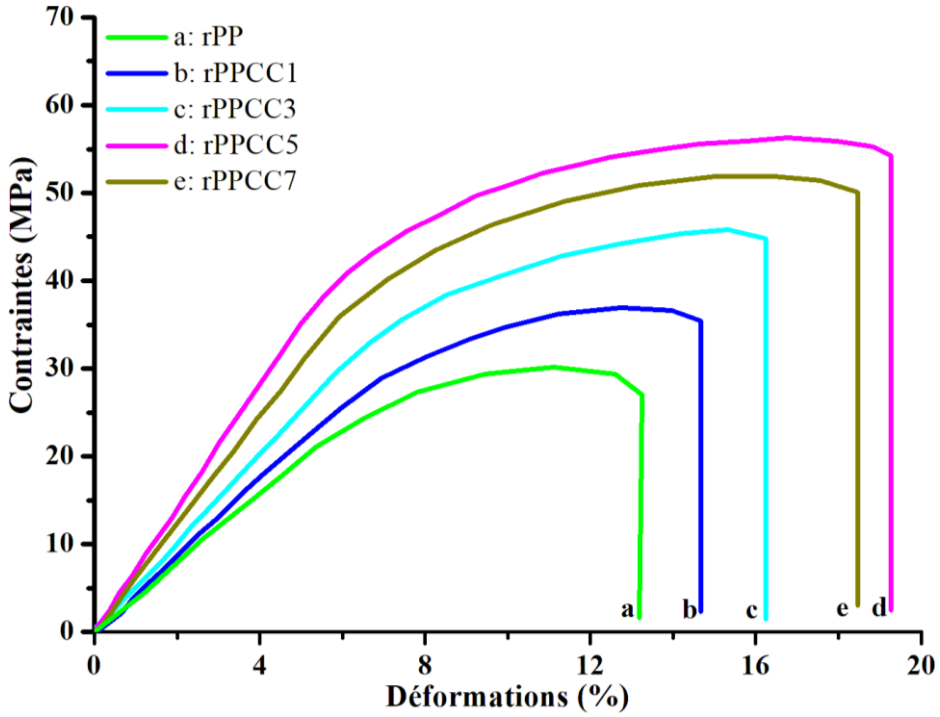


Figure 67 : Courbe contrainte-déformation de rPP et des composites rPP/organo-argile

Tableau 10 : Propriétés mécaniques du PP recyclé et des composites

	E (MPa)	σ_b (MPa)	ε_R (%)
rPP	804,59 ± 0,71	30,04 ± 0,65	13,53± 0,38
rPPCC1	857,87 ± 0,94	37,14 ± 1,03	14,34 ± 0,12
rPPCC3	1041,48 ± 0,54	45,63 ± 0,51	16,12 ± 0,08
rPPCC5	1370,27 ± 0,45	55,86 ± 0,82	19,64 ± 0,13
rPPCC7	1252,23 ± 0,61	51,53 ± 0,12	18,23 ± 0,04

On remarque que l'augmentation de la concentration en argile entraîne une augmentation de la résistance à la traction et du module de Young, particulièrement marquée au-delà de 1% d'argile en masse. En effet, la résistance à la traction et le module de Young augmentent respectivement d'environ 71% et 55% avec l'incorporation de 7% d'argile en masse par rapport à celle du rPP pur. L'intercalation des molécules de polymère à l'intérieur des feuillets d'argile permet de restreindre le mouvement des segments de chaînes, ce qui conduit à une augmentation de sa rigidité, donc du module [181]. L'augmentation de la résistance à la traction peut être due à la présence de PP-g-MA qui facilite l'expansion de l'espace interfoliaire par l'intercalation de certains groupes polaires entre les feuillets d'argile par des

liaisons hydrogènes [182]. En fait, le compatibilisant (PP-g-MA) a un effet positif sur le renforcement du composite et offre une amélioration supplémentaire du module de Young du composite. Ceci peut être expliqué par la liaison entre le groupe anhydride et l'oxygène à la surface des lamelles.

Il est bien connu que la résistance à la traction dépend de nombreux facteurs tels que les types de constituants du système, le degré de dispersion, les interactions entre les feuillets d'argile et la matrice rPP ainsi que les interactions entre les particules [183]. L'incorporation de 7% d'argile et 21% de PP-g-MA en masse diminue la résistance à la traction et le module de Young des composites, mais restent supérieure aux caractéristiques mécaniques du rPP pur. Ceci est dû au fait qu'aux grandes concentrations en argile des agglomérats argileux se forment dans la matrice. Aussi, cette diminution est liée à la faible dispersion causée par l'introduction d'une plus grande concentration en PP-g-MA (21% en masse). En effet, l'augmentation de la concentration en PP-g-MA induit une diminution significative de la viscosité de la matrice, entraînant ainsi une réduction des efforts mécaniques appliqués à la matrice lors de l'opération de mélange. Une partie importante des feuillets d'argile se trouve sous forme agrégée/agglomérée dans ce cas. Ces agglomérats provoquent alors des points de concentration des contraintes; et durant la déformation en tension le matériau tendra à se déformer d'une manière cassante. Ces résultats sont similaires à ceux de Chandran et al [184]. En effet, la résistance à la traction du rPPCC7 est égale à 51,53 MPa, alors qu'elle est égale à 55,86 MPa pour le rPPCC5 et seulement 30,04 MPa pour le rPP pur. Ceci indique que les feuillets d'argile sont bien dispersés à des faibles concentrations (entre 1 et 5% en masse). Ces résultats sont en accord avec ceux de Risite [185].

L'allongement à la rupture des composites augmente avec le taux d'argile et atteint une valeur maximale (19,64%) lorsque celui-ci est égal à 5% en masse. Cet effet peut s'expliquer par la présence de PP-g-MA qui est utlisé comme un agent de compatibilisation. Le faible poids moléculaire de PP-g-MA confère un effet de plastification à l'interface, ce qui entraîne une augmentation de l'allongement à la rupture pour les composites. De plus, l'alignement de la charge pendant l'écoulement et l'action plastifiante due à la présence du modificateur organique à longue chaîne dans l'argile permettent d'avoir une augmentation de l'allongement à la rupture [186]. La diminution de l'allongement à la rupture lorsque le taux d'argile est égal à 7% en masse peut s'expliquer par la présence d'agglomérats de charges qui agissent comme des amorces d'endommagement.

D' autre part, la plus grande interaction entre les feuillets d'argile et la matrice polymère est responsable de la faiblesse de l'allongement à la rupture observée dans tous les composites testés. En effet, cette interaction conduit à une faible mobilité de chaîne de polymère ce qui rend le matériau plus rigide [187].

À l'issu de l'étude des comportements des différents composites rPP/argile, on peut dire que les propriétés thermo-mécaniques et rhéologiques du PP recyclé ont été améliorées par l'adjonction de particules d'argile. Moyennant ces propriétés, ces composites sont filables par un procédé de filage à l'état fondu en filaments textiles. Néanmoins, au-delà de 5% en masse d'argile, c'est l'effet inverse qui se manifeste. En effet, les propriétés du composite contenant 7% en masse d'argile se sont dégradées à cause du phénomène d'agglomération des particules d'argile. Ainsi, dans la partie qui suit nous allons effectuer seulement le filage des composites rPPCC1, rPPCC3 et rPPCC5.

II. Propriétés de filaments à base de composites rPP/Argile

La machine d'extrusion bi-vis sur laquelle nous avons élaboré nos matériaux composites, permettait aussi de réaliser le filage de ces composites. Néanmoins, cette machine n'est plus disponible, donc nous étions contraints d'effectuer le filage en utilisant la machine de filage Filatech.

Nous avons effectué le filage de rPP pur et de rPP renforcé par les particules d'argile selon les conditions suivantes : température d'extrusion à 180°C, vitesse d'extrusion de 1 à 10 $cm.min^{-1}$, filière de 2 mm, vitesse de bobinage de 10 $m.min^{-1}$ et un temps de séjour de 5 min. Une étude morphologique, thermique et mécanique de la structure textile filamentaire élaborée est effectuée. L'objectif est ici d'exploiter le composite élaboré dans des applications textiles.

II.1. Mesure des diamètres et des titres

En textile, les diamètres et les titres des fibres sont des paramètres importants. En effet, la résistance des fibres aux sollicitations mécaniques est inversement proportionnelle au diamètre de celles-ci. La variation de diamètre au sein d'une même fibre peut provoquer des variations de comportement mécanique, il est donc important de quantifier les diamètres de fibres.

Les variations des diamètres des filaments de rPP ont été étudiées à l'aide d'un microscope optique de type PROJECTINA CH-9435 avec l'objectif 40x. La mesure de diamètre des

filaments fixés sur une lame mince est faite sur plusieurs endroits. Ces mesures sont effectuées sur environ 30 filaments pour chaque composition.

L'évaluation expérimentale du titre (ou masse linéique) des filaments a été réalisée par la méthode gravimétrique. Le principe de cette méthode consiste à couper des tronçons de filaments d'une longueur déterminée et de les peser à l'état conditionné (20°C, 65% HR). Le titre d'un filament, correspond alors à la masse en grammes de mille mètres de ce filament et s'exprime en (tex). Ce paramètre est calculé à l'aide de la relation suivante:

$$\boldsymbol{T = 1000 * \frac{m}{L}} \qquad \textit{Eq. 15}$$

Avec T : titre (tex)

m : masse de l'échantillon (g)

L : longueur de l'échantillon (m).

Les mesures de titre sont effectuées sur environ 30 échantillons pour chaque composition. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Diamètre et titre des filaments de rPP pur et de rPP/argile

	rPP	**rPPCC1**	**rPPCC3**	**rPPCC5**
Diamètre moyen (µm)	160 ± 8	170 ± 9	180 ± 11	191 ± 12
Titre moyen (Tex)	19,7 ± 1,77	22,24 ± 2	24,49 ± 1,71	27,57 ± 1,92

On remarque une augmentation du diamètre des filaments avec la quantité d'argile ajoutée. Cet effet peut être expliqué par l'augmentation de la viscosité du PP recyclé. En effet, cette diminution de la fluidité à l'état fondu limite le mouvement des chaînes macromoléculaires lors de l'étirage, conduisant ainsi à une augmentation de la section des filaments [188].

II.2. Analyse morphologique

Les morphologies des différents filaments de rPP pur et des composites rPP/argile, obtenus par microscopie électronique à balayage, sont présentées sur la figure 68.

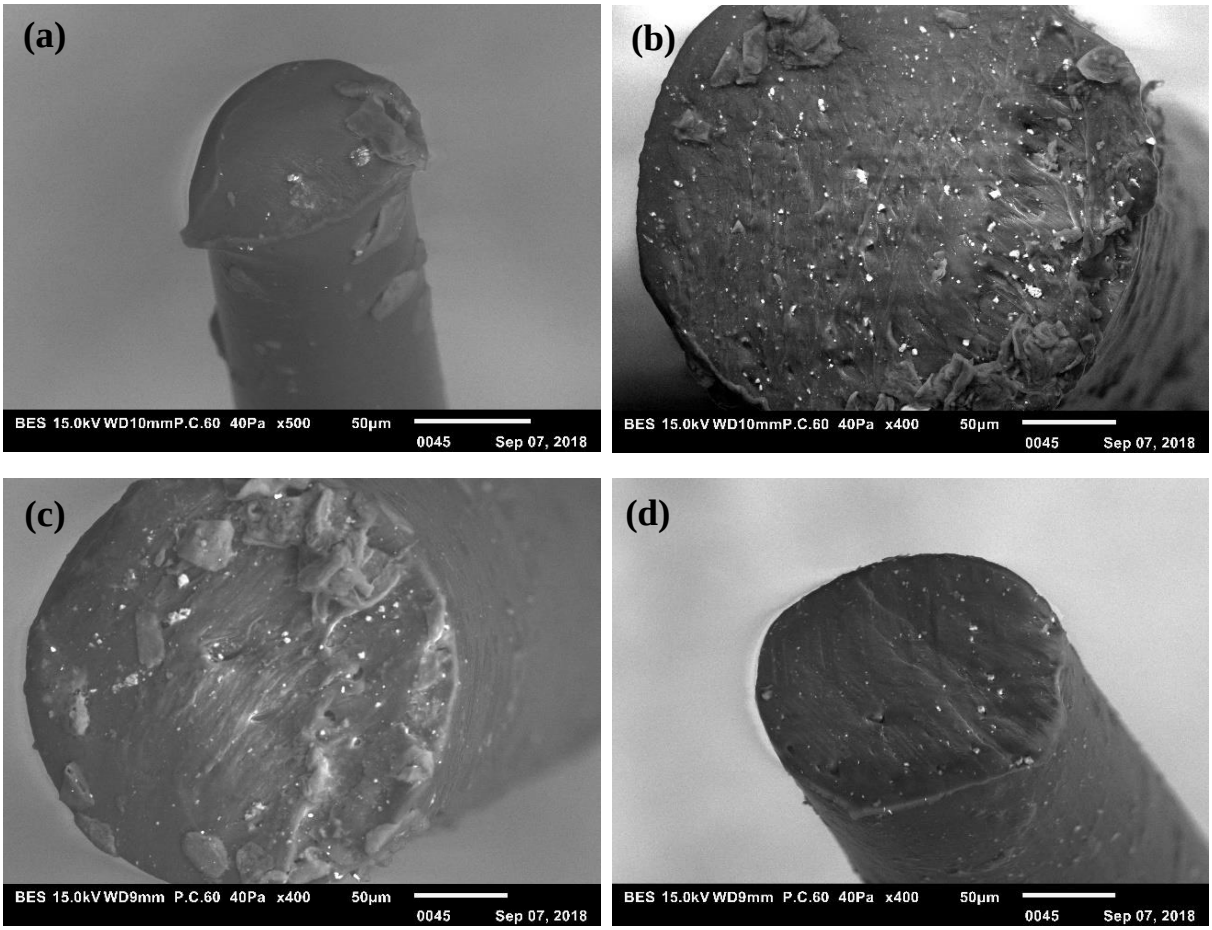


Figure 68 : Photos MEB des coupes transversales des filaments
(a) rPP pur, (b) rPPCC1, (c) rPPCC3 et (d) rPPCC5.

La surface du filament en PP recyclé est parfaitement lisse tandis que des petits agrégats apparaissent à la surface des composites filamentaires. Les photos MEB de la section transversale de composites filamentaires sont différentes de celle des filaments de rPP pur. Ils montrent que les feuillets d'argile sont bien dispersés dans la matrice [189].

II.3. Propriétés thermiques

Les filaments à base de composites rPP/organo-argile seront utilisés pour le traitement des bains résiduels de teinture des textiles. Ces bains possèdent généralement des températures élevées, donc nos filaments doivent avoir une certaine stabilité thermique. Dans la section suivante nous allons évaluer les performances thermiques de ces filaments à l'aide d'analyses DSC et ATD/ATG.

II.3.1. Analyse DSC

L'analyse DSC est utilisée pour étudier les propriétés thermiques des filaments de rPP. Les figures 69 et 70 présentent les thermogrammes de chauffage et de refroidissement des

filaments de rPP pur et des filaments de rPP renforcés par les particules d'argile. La température de cristallisation (Tc), la température de fusion (Tf) et le degré de cristallinité des échantillons sont résumés dans le tableau 12.

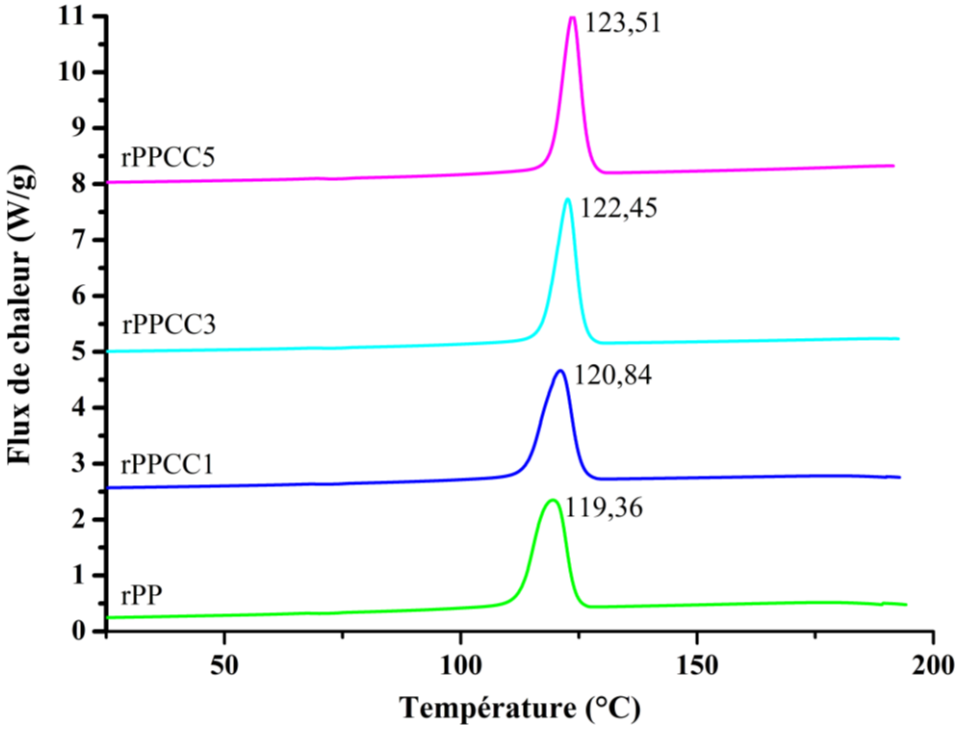


Figure 69 : Comportement thermique en chauffage des filaments

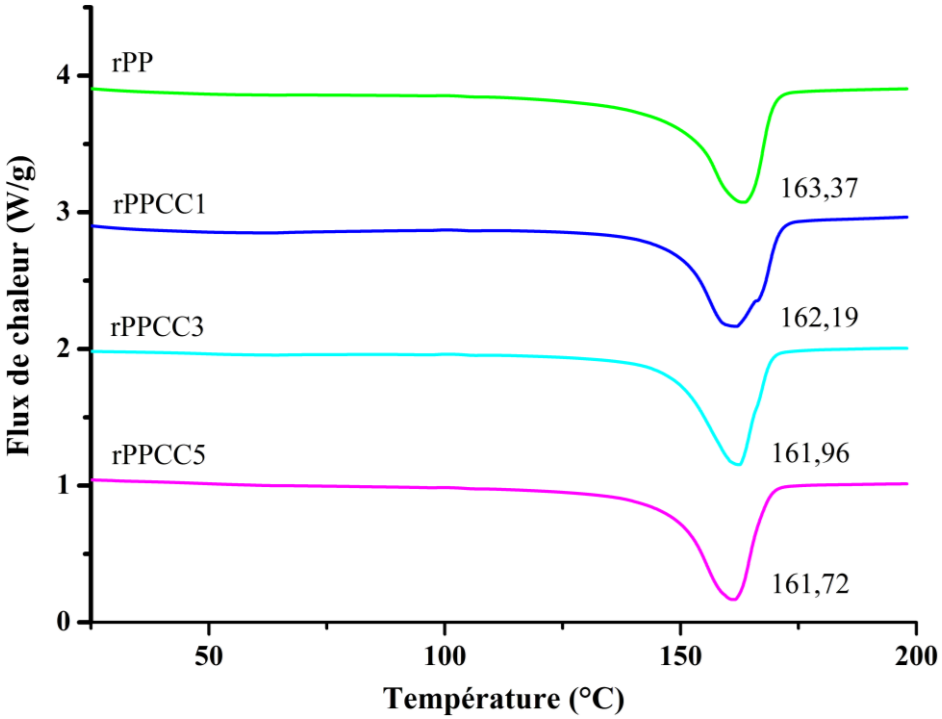


Figure 70 : Comportement thermique pendant le refroidissement des filaments

Tableau 12 : Propriétés thermiques des filaments vierges et composites

Echantillons	**Tc (°C)**	**ΔHc (J/g)**	**Tf (°C)**	**ΔHf (J/g)**	**χ (%)**
rPP pur	119,36	93,44	163,37	82,7	44,7
rPPCC1	120,84	94,14	162,19	75,78	45,04
rPPCC3	122,45	95,76	161,96	75,24	45,81
rPPCC5	123,51	96,17	161,72	74,88	46,01

La température de cristallisation (Tc) des filaments de rPP pur augmente avec la quantité d'argile (Figure 69). Elle passe de 119,5°C pour les filaments de rPP pur à 123,5°C pour les filaments contenant 5% d'argile en masse. Ceci peut s'expliquer par la restriction de la mobilité des chaînes avec l'augmentation du taux d'argile. Ainsi, la cristallisation des filaments de rPP s'effectue à une température plus élevée [190].

Cependant, malgré ce changement de comportement de cristallisation, il n'y a pas d'augmentation importante du taux de cristallinité sur les filaments élaborés. En effet, les filaments de rPP pur présentent une cristallinité de 44,7%, tandis que les filaments contenant 5% de feuillets d'argile présentent une cristallinité de 46,0%. Ceci indique que les particules d'argile jouent le rôle d'un agent de nucléation pour la cristallisation des filaments de rPP.

D'autre part, la température de fusion (Tf) des filaments de rPP a diminué après l'ajout des particules d'argile organique (Figure 70). Comme décrit précédemment [166], la diminution de Tf peut être expliquée par l'augmentation des interactions entre les feuillets d'argile et la matrice rPP, qui affecte également la mobilité des segments de chaînes. Cela peut être lié aux mouvements améliorés des chaînes de polymères en présence des feuillets d'argile.

II.3.2. Analyse ATD/ATG

Une analyse thermogravimétrique (ATG) et une analyse thermique différentielle (ATD) ont été effectuées pour évaluer la stabilité thermique des filaments (Figure 71).

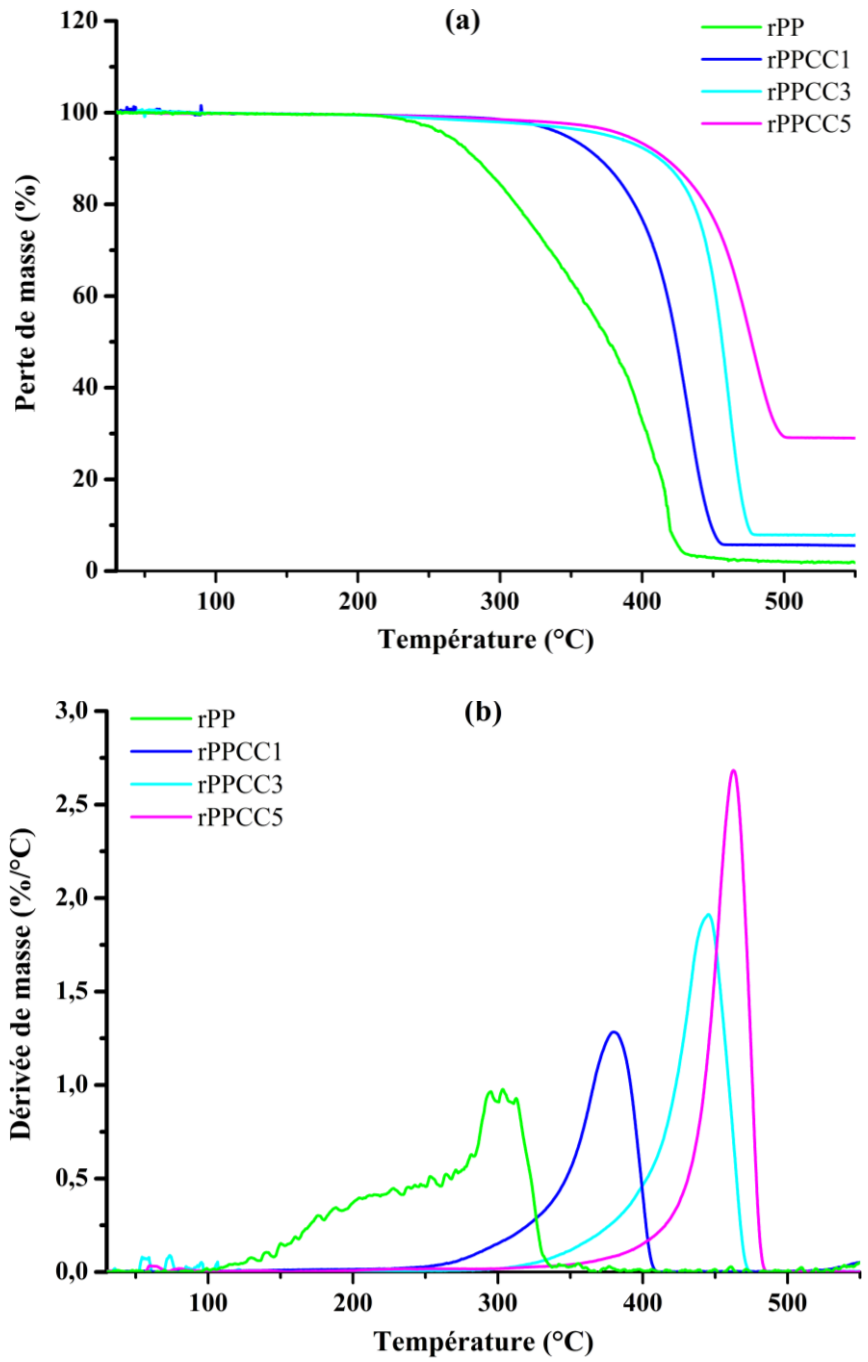


Figure 71 : Courbes ATG/ATD des filaments de rPP pur et des composites

On observe que la stabilité thermique des filaments de rPP est améliorée par l'incorporation des feuillets d'argile. En effet, l'addition de 1% d'argile organique en masse décale la température de dégradation thermique de 235°C vers 295,84°C. Cet effet peut être attribué à la formation d'une couche protectrice formée après la volatilisation du PP et le réarrangement des feuillets d'argile. Cette dernière peut, d'une part, faire barrière à la diffusion de l'oxygène à l'intérieur de l'échantillon. D'autre part, elle peut ralentir le dégagement des produits de décomposition volatils [191]. Un second mécanisme est parfois évoqué pour

expliquer l'amélioration de la stabilité thermique des filaments de rPP. Il s'agit d'un effet catalytique des feuillets d'argile favorisant la formation d'un «char» [192].

II.4. Comportements mécaniques des filaments

II.4.1. Traction

Cette partie de l'étude a été réalisée pour étudier le comportement mécanique des filaments de PP recyclé. Les mesures ont été effectuées sur un ensemble de 40 échantillons (4 x 10) appartenant à 4 productions de taux d'argiles différents (Annexe II). Ci-dessous dans la figure 72 un exemple de courbe contrainte/déformation ainsi qu'un récapitulatif des moyennes obtenues dans le tableau 13.

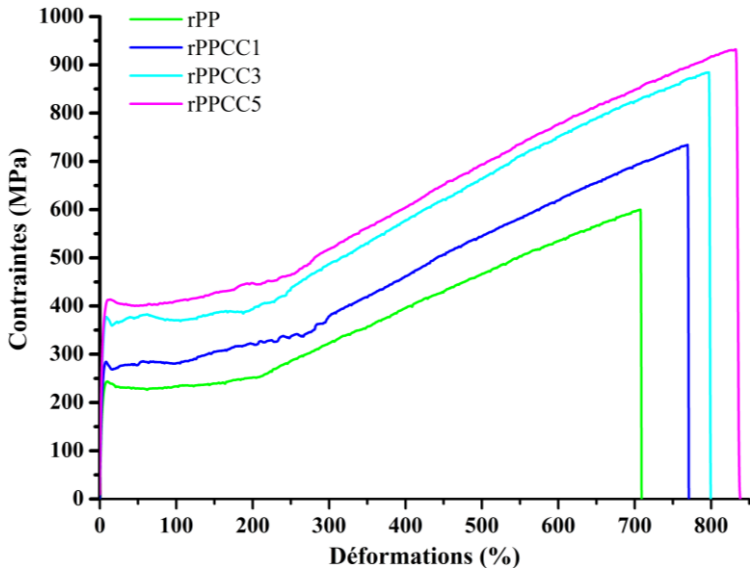


Figure 72 : Effet de l'argile sur le comportement mécanique des filaments

Tableau 13 : Propriétés mécaniques des filaments

Echantillons	Module de Young (GPa)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)
rPP pur	7,20 ± 1,18	591 ± 42	708,86 ± 0,75
rPPCC1	8,61 ± 0,75	735 ± 43	771,23 ± 3,3
rPPCC3	10,22 ± 0,88	873 ± 44	798,89 ± 0,67
rPPCC5	14,61 ± 0,06	940,2 ± 27	836,27 ± 1,73

Les composites filamentaires ont des propriétés mécaniques en traction plus élevées comparativement aux filaments de rPP pur. En effet, le module de traction passe de 7,201 GPa pour les filaments de rPP pur à 14,619 GPa pour les filaments de rPP renforcé par 5% d'argile en masse. Cette augmentation du module de Young indique l'effet de renforcement de la charge d'argile. Le confinement du polymère à l'intérieur des feuillets d'argile permet la diminution de la mobilité des segments de chaînes, ce qui permet d'améliorer le module de traction [193,194]. Aussi, on observe une augmentation de l'allongement à la rupture avec l'augmentation de la teneur en argile.

Pour conclure, on peut dire que l'amélioration des propriétés mécaniques des filaments de rPP peut être attribuée à une interaction favorable entre les feuillets d'argile et les chaînes moléculaires de rPP. En effet, l'interaction des chaînes de polymères entre les feuillets d'argile est probablement due à la présence de PP-g-MA qui a facilité l'expansion des couches par l'intercalation de certains groupes polaires entre les couches d'argile [194].

II.4.2. Flexion

Dans l'évolution de l'industrie textile et du besoin des produits textiles, de nombreuses mesures expérimentales sont développées comme celles du KES-F (Kawabata's Evaluation System for Fabrics) qui est devenu un outil dominant pour l'évaluation et le contrôle de la qualité des fibres. Dans cette partie, nous nous sommes servis de cet outil pour évaluer l'effet de l'argile sur la flexion des filaments de rPP. La rigidité à la flexion (B) exprimée en $cN.cm^2/cm$ ($gf.cm^2/cm$), moyennes des pentes du diagramme à $K= \pm 1cm^{-1}$. L'hystérésis de flexion (2HB) exprimé en cN.cm/cm (gf.cm/cm) est obtenu par la moyenne des deux largeurs du diagramme à $K= \pm 1cm^{-1}$.

Les essais de flexion ont été effectués sur un ensemble de 5 échantillons pour chaque composition (Annexe III). La figure 73 présente un exemple des diagrammes de flexion des filaments élaborés.

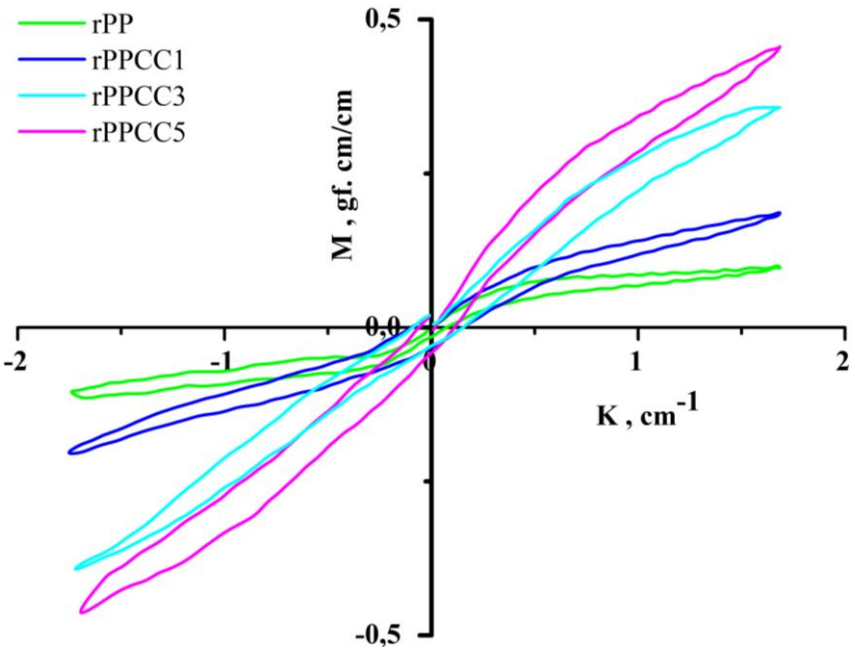


Figure 73 : Courbes de réponses à la flexion des filaments

On observe que les filaments de rPP pur donnent une courbe beaucoup plus étroite et moins inclinée. L'addition de l'argile donne une courbe plus large et plus raide avec une rigidité à la flexion et des valeurs d'hystérésis de flexion plus grandes.

Le tableau 14 présente un récapitulatif des moyennes obtenues des essais de flexion sur les filaments de rPP.

Tableau 14 : Résultats expérimentaux des essais de flexion sur les filaments

Echantillons	**Rigidité à la flexion (B) (gf.cm²/cm)**	**Rigidité spécifique (R) (mN.mm²/tex²)**	**Hystérésis de flexion (2HB) (gf.cm/cm)**	**Hystérésis spécifique (H) (mN.mm/tex²)**
rPP	0,035 ± 0,001	0,0919	0,0186 ± 0,0003	0,00488
rPPCC1	0,0644 ± 0,002	0,132	0,0306 ± 0,0065	0,00631
rPPCC3	0,088 ± 0,009	0,149	0,0524 ± 0,0074	0,00891
rPPCC5	0,159 ± 0,03	0,214	0,0707 ± 0,0134	0,00948

Les composites filamentaires sont moins fins avec des valeurs de rigidité à la flexion supérieures aux filaments de rPP pur. Nous constatons aussi que l'augmentation du taux d'argile augmente la résistance à la flexion des filaments de rPP. Cet effet est attribué à l'effet de renforcement de l'argile. En effet, l'intercalation des chaînes de polymère entre les feuillets d'argile permet de limiter la mobilité des chaînes.

Pour conclure, on peut dire que les performances thermiques et mécaniques optimales ont été obtenues dans le cas des filaments de rPP renforcées par 5% d'argile en masse.

Conclusion

Les propriétés thermiques des composites sont considérablement améliorées par l'incorporation d'argile tunisienne et d'agent compatibilisant. Les résultats de DSC ont montré que la température de cristallisation (Tc) du rPP augmentait en présence d'argile modifiée. L'analyse ATD/ATG montre que l'incorporation d'argile a permis d'améliorer considérablement la stabilité thermique du PP recyclé.

L'analyse rhéologique montre que l'incorporation d'argile a également entraîné une augmentation considérable du module de stockage et de perte démontrant l'effet renforçateur de l'argile sur la matrice rPP. L'analyse mécanique des composites a également montré des améliorations significatives de la résistance à la traction, du module de Young et de l'allongement à la rupture par l'adjonction de l'argile.

Les composites préalablement mis en œuvre ont été filés à l'aide de la technique de filage à l'état fondu. Une attention particulière est accordée à l'influence des feuillets d'argile sur les propriétés morphologique, thermique et mécanique des filaments de PP recyclé.

Les observations MEB montrent une bonne dispersion surfacique des feuillets d'argile dans les filaments de PP recyclé. Les analyses ATG/ATD ont montré que l'ajout des feuillets d'argile permet d'améliorer la stabilité thermique des filaments de rPP. Ceci a été lié à la forte polarité du surfactant qui a provoqué une forte interaction entre les molécules de rPP et les feuillets d'argile. L'analyse mécanique a montré que l'addition d'argile a amélioré le module de Young et la résistance à la traction des filaments du rPP. Cela indique que l'incorporation d'argile dans les filaments de rPP améliore remarquablement sa rigidité et a de bons effets de renforcement.

Finalement, toutes ces approches et études scientifiques nous ont permis de maîtriser les paramètres de réutilisation du PP et d'ouvrir la voie à de nouvelles applications. Le traitement

et la réutilisation des eaux usées constituent une alternative de valorisation qui s'inscrit dans une vision de développement durable. Ainsi, une conception d'un filtre a été mise en place afin de traiter les rejets de teinture dans le domaine de l'ennoblissement.

Dans le chapitre suivant, nous allons étudier l'influence de l'argile sur les propriétés tinctoriales des filaments de PP recyclé dont la concentration en argile était fixée à 5 % en masse. Par la suite, nous allons présenter la conception géométrique 3D d'un filtre ainsi que les simulations numériques du comportement mécanique de ce dernier en fonction des forces de pression des eaux usées.

Chapitre V : Utilisation des filaments rPP/Argile pour le traitement des effluents de teinture

Introduction

Tout en restant dans l'approche de protection de l'environnement, les filaments du composites préalablement mis en œuvre seront utilisés pour la fabrication de filtres qui serviraient par la suite au traitement des rejets de teintures textiles. Dans un premier temps, les comportements tinctoriaux des filaments ont été étudiés. Une attention particulière a été portée sur l'influence de l'argile sur le comportement de la structure filamentaire élaborée. Par la suite, nous allons réaliser une conception 3D d'un filtre. Enfin, des simulations numériques sont entamées pour étudier le comportement mécanique du filtre en fonction des forces de pression des eaux usées qui agissent sur ce dernier.

I. Propriétés tinctoriales des filaments de rPP

I.1. Etudes de teinture des filaments de rPP

Le comportement tinctorial des filaments dépend de leur structure chimique et physique. En ce qui concerne la structure chimique, la teinture est pilotée par la présence, dans un premier temps, de groupes polaires qui interagissent avec les molécules d'eau et, d'autre part, par les groupes réactifs qui attirent les molécules de colorants [195]. Le PP est un polymère hydrophobe qui possède un groupe fonctionnel non polaire. En revanche, dans les composites PP recyclé/argile, les tensioactifs agissent comme des sites pour les colorants acides à la suite d'interactions ioniques [196]. En effet, les interactions ioniques entre les tensioactifs et les colorants acides permettent de faciliter l'interaction de ces colorants à l'intérieur des composites.

En ce qui concerne la structure physique, les filaments doivent être accessibles à l'eau et aux colorants. Ils doivent avoir une certaine perméabilité pour permettre les molécules de colorant de diffuser à l'intérieur des filaments de PP recyclé. De plus, les filaments doivent être capables de se gonfler dans l'eau afin de faciliter la diffusion du colorant. La teinture des filaments de rPP peut être améliorée par l'introduction des particules d'argile [197]. Selon l'étude de Raha et al. [198], la teinture des filaments de PP est possible grâce à la formation des chemins tortueux crées par les couches d'argile incorporées dans la matrice polymère.

Les filaments de rPP pur et les filaments de rPP renforcé par 5% d'argile en masse ont été teints en utilisant trois types de colorants : un colorant acide, basique et dispersé. Les observations microscopiques (Figure 74) indiquent que l'incorporation de l'argile tunisienne permet aux filaments du PP recyclé de fixer plus de colorants.

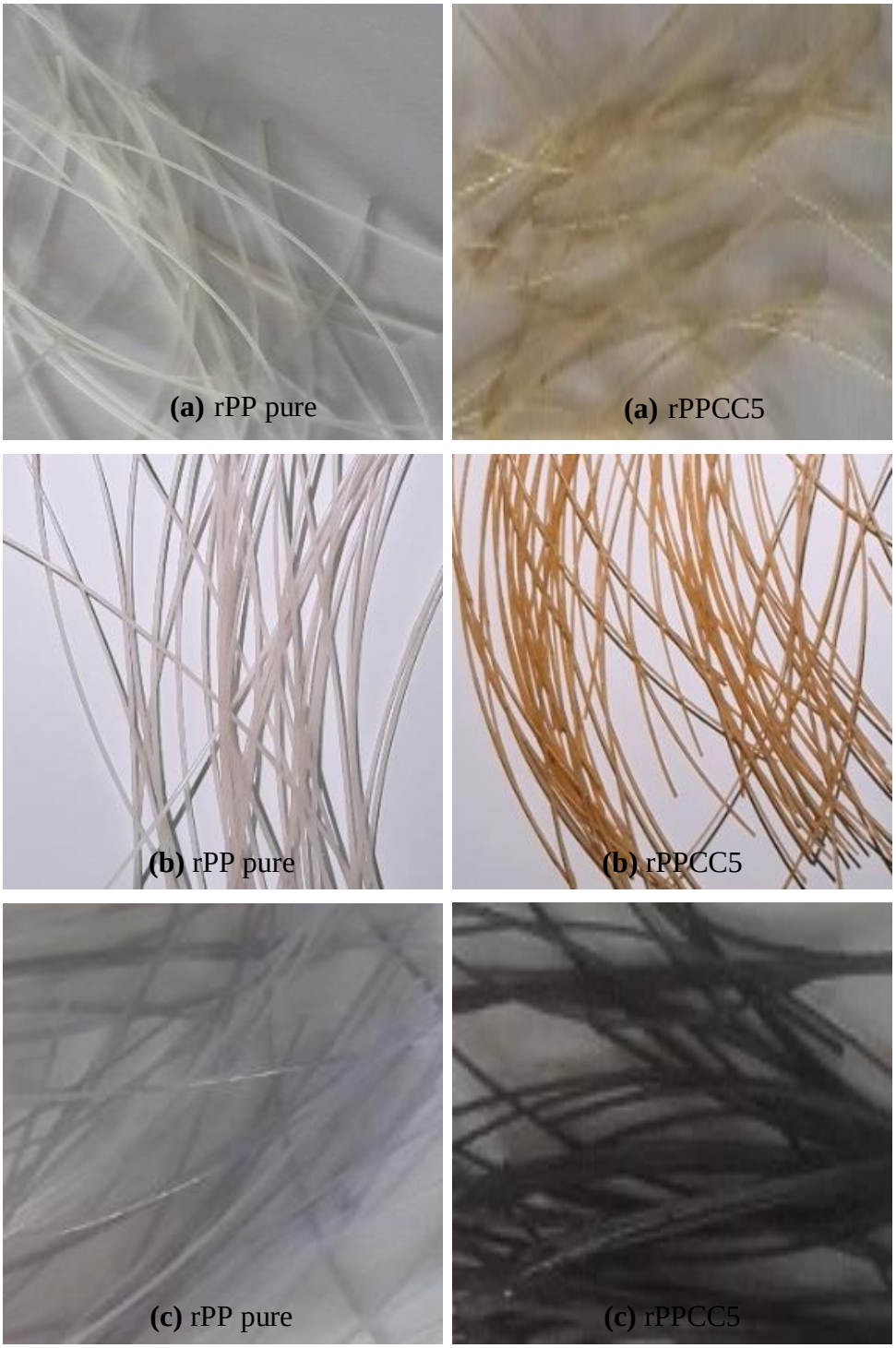


Figure 74 : Les filaments teints avec les colorants acides (a), basiques (b) et dispersés (c).

L'évolution de la force coloristique (K/S) en fonction de la longueur d'onde est illustrée dans la figure 75.

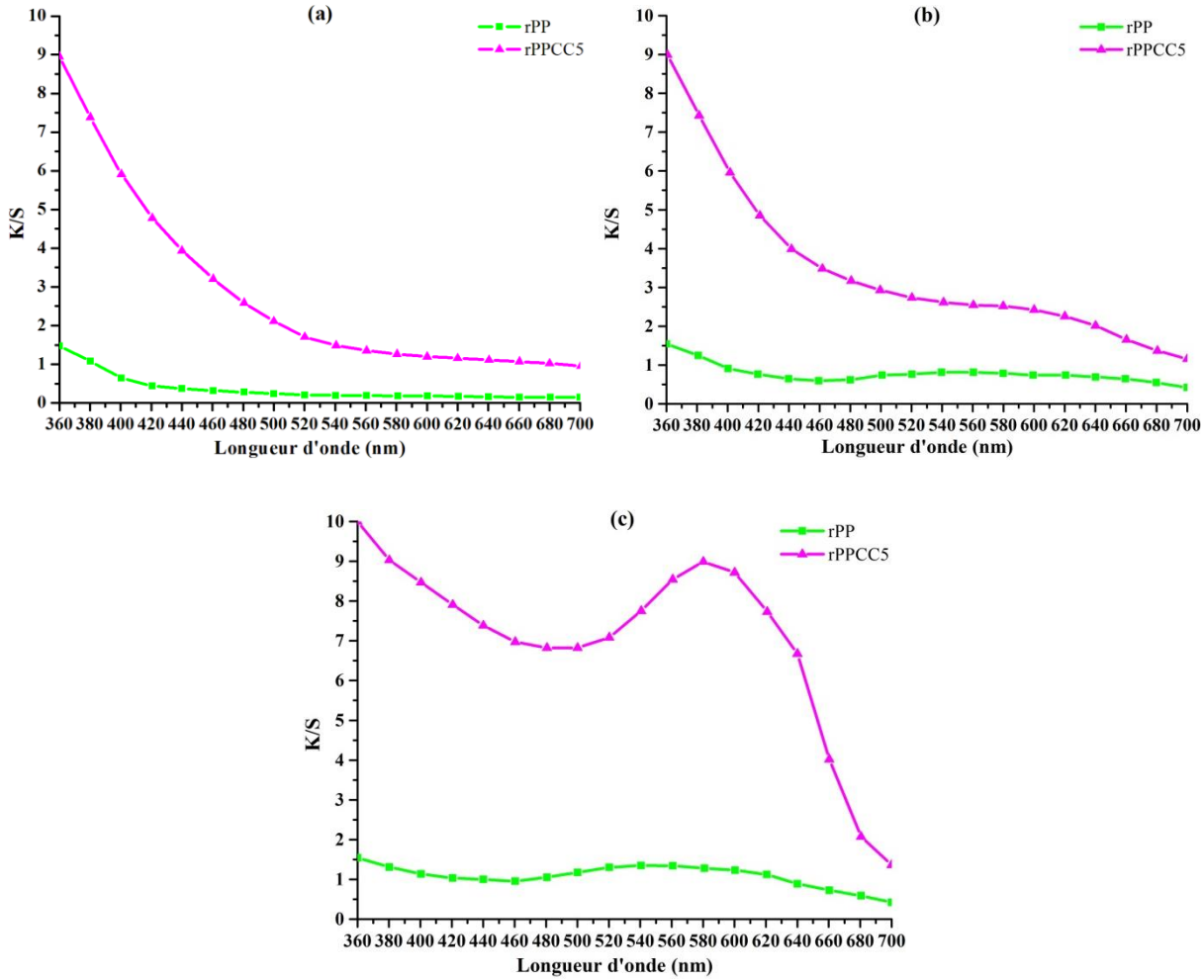


Figure 75 : Effet des colorants acides (a), basiques (b) et dispersés (c) sur la force colorante des filaments de rPP

Les plus faibles valeurs de la force coloristique sont obtenues dans le cas des filaments de rPP pur. Ceci est expliqué par l'absence des sites fonctionnels qui permettent l'intercalation des colorants au sein des filaments.

L'incorporation d'argile dans les filaments de rPP améliore les valeurs de la force colorante. En effet, l'argile possède une forte capacité de sorption en raison de sa grande surface spécifique et de ses fortes forces de Van der Waals, ainsi que ses interactions hydrophobes et ioniques avec les colorants [199]. Aussi, cet effet peut être attribué au surfactant (octadécyltriméthylammonium bromide) qui agit comme des sites pour les

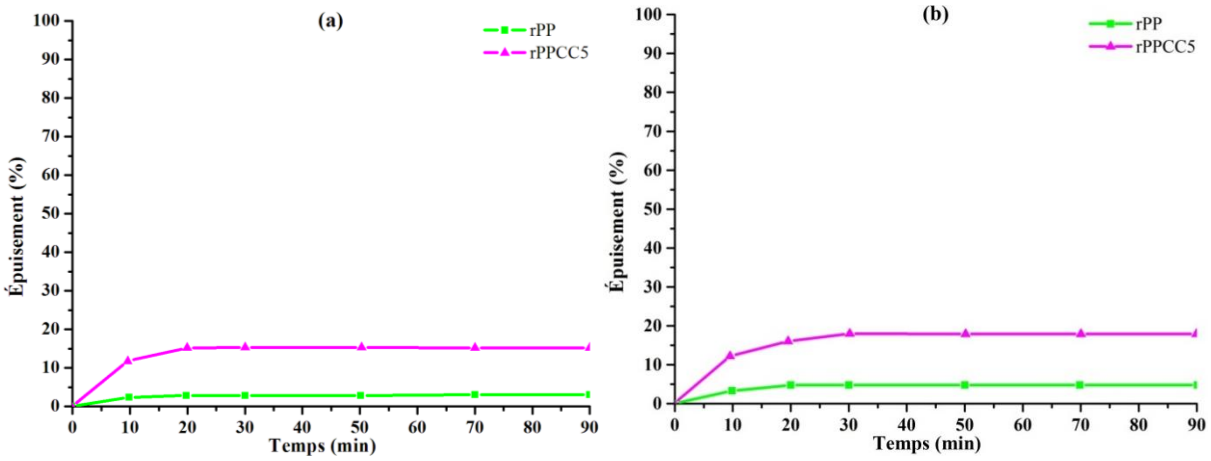
molécules des colorants. Par conséquent, les colorants restent dans l'espace entre les feuillets d'argile.

Le meilleur résultat est obtenu lors de la teinture des filaments de rPP avec les colorants dispersés. Les interactions hydrophobes et les forces de Van der Waals sont les deux facteurs qui permettent la sorption des colorants par l'argile et explique pourquoi la sorption de colorant est meilleure lors de l'utilisation des colorants dispersés que des colorants acides et basiques [200]. Le colorant acide est un colorant ionique dont l'interaction avec les composites filamentaires nécessite la présence de groupes fonctionnels. Tandis que l'argile bloque ces sites fonctionnels, ce phénomène empêche les colorants acides de se fixer sur les filaments du composite rPP/argile. D'autres chercheurs ont aussi étudié la teinture des composites PP/argile par les colorants acides et on trouvé des résultats similaires [201]. Ce phénomène est remarqué aussi dans le cas de la teinture des filaments de rPP par les colorants basiques.

Pour conclure, on peut dire que l'addition d'argile a amélioré l'affinité des filaments du PP recyclé pour les colorants textiles. L'amélioration des propriétés tinctoriales est plus importante dans le cas des filaments teints avec les colorants dispersés par rapport à ceux teints avec les colorants acides et basiques.

I.2. Etude cinétique de la teinture des filaments de rPP

La figure 76 illustre les résultats obtenus lors de l'étude cinétique de la teinture des filaments de rPP pur et des composites filamentaires.



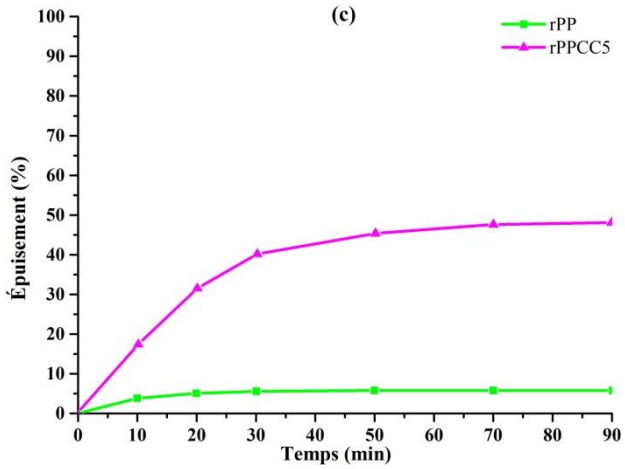


Figure 76 : Etude cinétique de la teinture des filaments de rPP par les colorants acides (a), basiques (b) et dispersés (c).

Les résultats montrent que la teinture des filaments de rPP pur est plus rapide par rapport à celle des filaments renforcés par l'argile. En effet, les filaments du composite rPP/argile fixent plus de colorant acide, basique et dispersé que les filaments du rPP pur. Les meilleurs résultats sont obtenus dans le cas des filaments de rPP renforcé par les argiles modifiées et teints par les colorants dispersés. L'argile organo-modifiée a un caractère hydrophobe, ce qui lui permet d'attirer plus de colorant dispersé [202].

À l'issue de cette étude tinctoriale, nous pouvons affirmer que les propriétés tinctoriales du PP recyclé envers les colorants acides, basiques et dispersés sont améliorées par l'addition d'argile. Cette amélioration est plus importante dans le cas des filaments teints avec les colorants dispersés par rapport à ceux teints avec les colorants acides et basiques. Ces améliorations ont permis de rendre le filament du PP recyclé apte à être utilisé pour réaliser des filtres pour les stations de retraitement des rejets de teinture dans le domaine de l'ennoblissement.

II. Conception et simulation numérique par éléments finis

II.1. Conception géométrique du filtre

Une conception d'un filtre pour le traitement des rejets de teinture des textiles a été effectuée. Cette conception géométrique en 3D de la structure du filtre a été réalisée par le logiciel de conception mécanique SolidWorks. L'application SolidWorks est un logiciel de conception mécanique 3D paramétrique qui permet aux concepteurs d'esquisser rapidement des idées, d'expérimenter des fonctions et des cotes afin de produire des modèles précis. Il

génère trois types de fichiers relatifs à trois concepts de base : la pièce, la mise en plan et l'assemblage. Ces fichiers sont en relation de telle sorte que toute modification à quelque niveau que ce soit est répercutée vers tous les fichiers concernés. Les pièces constituent les éléments de base du SolidWorks. Les assemblages sont obtenus par la juxtaposition de pièces. Les mises en plan concernent à la fois les assemblages ou les pièces [203].

Globalement, ce filtre est composé de deux parties distinctes. La couche supérieure est un cône creux et troué d'un seul côté. Cette partie qui peut-être fabriquée à partir du composite PP recyclé/argile est utilisée comme un couvercle. La couche inférieure est une structure non tissée (éponge) poreuse à base des filaments du composite PP recyclé/argile. Cette partie permet le traitement des rejets. L'assemblage de ces deux parties permet l'obtention du filtre comme le montre la figure ci-dessous.

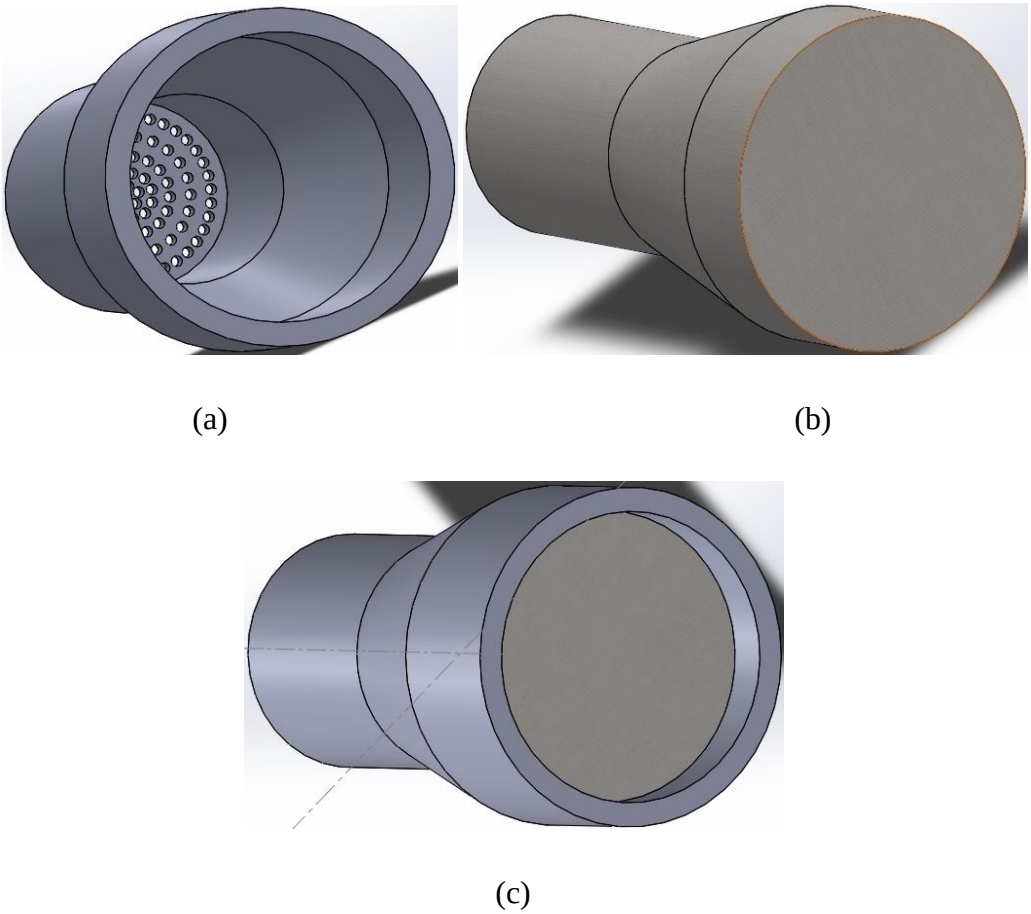


Figure 77 : (a) Cône creux, (b) éponge non tissée et (c) filtre assemblé

Après la conception géométrique du filtre, nous avons réalisé une simulation numérique du comportement mécanique de ce dernier en fonction des forces de pression des eaux usées. Ainsi nous avons utilisé l'un des plus puissants des logiciels CFD et le plus réputé, connu sous le nom Ansys-Fluent.

II.2. Simulation numérique par éléments finis

La recherche dans le domaine d'interaction fluide-structure est confrontée à la complexité de certains phénomènes difficiles à appréhender. Par exemple, appréhender les comportements mécaniques d'un filtre envers les contraintes exercées par les rejets textiles. L'utilisation de la simulation numérique peut réduire la quantité de temps consacrée à l'utilisation de méthodes expérimentales pour évaluer un grand nombre d'alternatives conceptuelles [204]. En fait, la simulation se définit comme l'utilisation ou la résolution de modèles correspondant à un système donné pour étudier le comportement de ce dernier dans un contexte précis.

Dans notre étude nous avons utilisé l'outil de calcul par éléments finis ANSYS-Fluent 15.0 pour simuler le comportement mécanique du filtre envers les contraintes mécaniques exercés par les rejets d'eau. L'avantage de ce logiciel est l'obtention de meilleures approximations [205]. En fait, le logiciel Fluent permet de résoudre les équations de Navier-Stokes impliquant les phénomènes physiques complexes comme la turbulence, le transfert thermique, les réactions chimiques et les écoulements multiphasiques [206].

La méthode repose sur l'utilisation de deux domaines de calcul différents : un domaine sert à la description de l'écoulement du fluide et un autre correspond au solide. Pour traiter ce problème, on a adopté la méthode de simulation généraliste de type CFD « Computational Fluid Dynamics ». La puissance des calculateurs actuels permet maintenant d'effectuer des simulations de ce type en 3D. En effet, on a utilisé le module "Design-modeler" pour la conception de la géométrie, le module "Ansys-Meshing" pour le maillage du domaine fluide ainsi que de la structure, le module "Fluent" pour simuler l'écoulement du fluide, le module "Ansys-Structural" pour simuler le comportement de la structure et enfin "CFD-Post" pour la visualisation des résultats des simulations. Le couplage s'effectue au niveau de "Workbench" en utilisant le module de couplage dédié à cet effet. Le couplage fluide/filtre commence par la phase de mise en place de l'algorithme de couplage entre les trois solveurs principaux :

- Un solveur de l'écoulement du fluide qui est le Fluent;

- Un solveur pour la structure (filtre) qui est mechanical structure (analyse modale pré contraintes);
- Et une procédure de couplage et de mise à jour du maillage du fluide et du filtre par le couplage du système (Figure 78).

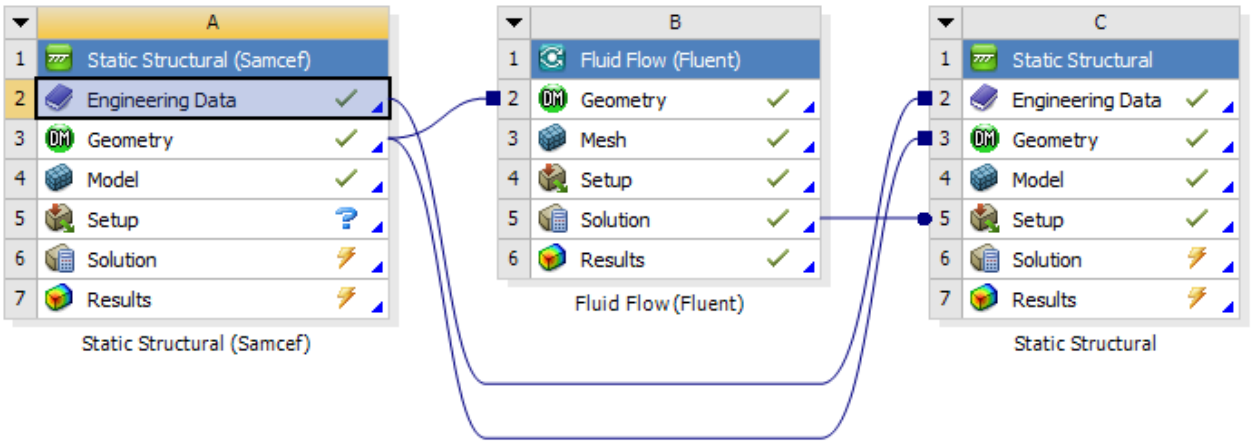


Figure 78 : Couplage fluide / filtre

❖ Géométrie du filtre

La géométrie du problème considéré et les dimensions du filtre sont schématisées dans la figure 79.

Les caractéristiques physiques de fluide sont les suivantes : une masse volumique de l'ordre de 997,13 kg.m^{-3} et une vitesse d'écoulement de 8 m.min^{-1}. Le filtre utilisé est composé par des composites filamentaires à base de PP recyclé et argile tunisienne modifiées. Les propriétés de ce filtre sont les suivants : un module de Young égale à 14,61 GPa, une résistance à la traction de 940,2 MPa, un allongement à la rupture d'environ 836,27%, une densité de 0,9 g.cm^{-3} et un coefficient de poisson égale à 0,45.

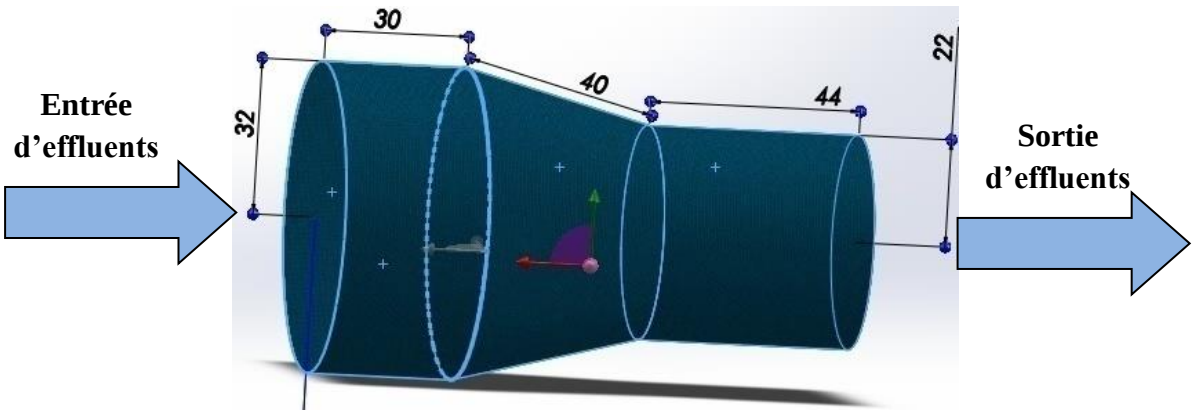


Figure 79 : Géométrie et dimensions (en cm) du filtre

❖ **Conditions aux limites du domaine de travail**

Les conditions aux limites de ce domaine de travail sont :

- Condition d'entrée : velocity inlet
- Condition de sortie : pressure outlet
- Les frontières supérieure et inférieure : wall

Après la détermination des propriétés physiques de fluide et de filtre et les conditions aux limites, on a lancé la simulation dans le système « ANSYS-Fluent ».

❖ **Maillage**

Les simulations sont effectuées avec des maillages relativement fins dans le but de décrire tous les détails de l'écoulement avec précision. Le maillage du domaine de calcul est réalisé avec le système « ANSYS-Meshing ». Nous avons testé plusieurs maillages afin de choisir le maillage optimal avec lequel nous aurons un bon résultat et un temps de calcul raisonnable. Nous avons abouti à un bon compromis avec un maillage cubique avec 30888 nœuds et 5120 éléments (Figure 80).

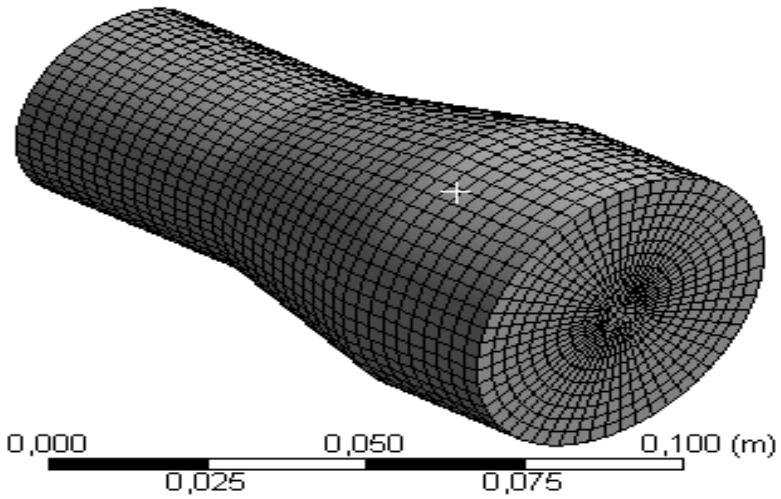


Figure 80 : Maillage de la géométrie 3D du prototype (échelle réduite 1/10)

❖ **Résultats de la Simulation de l'impact de l'eau sur le filtre**

La distribution du coefficient de pression le long de l'axe x est présentée par la figure 81.

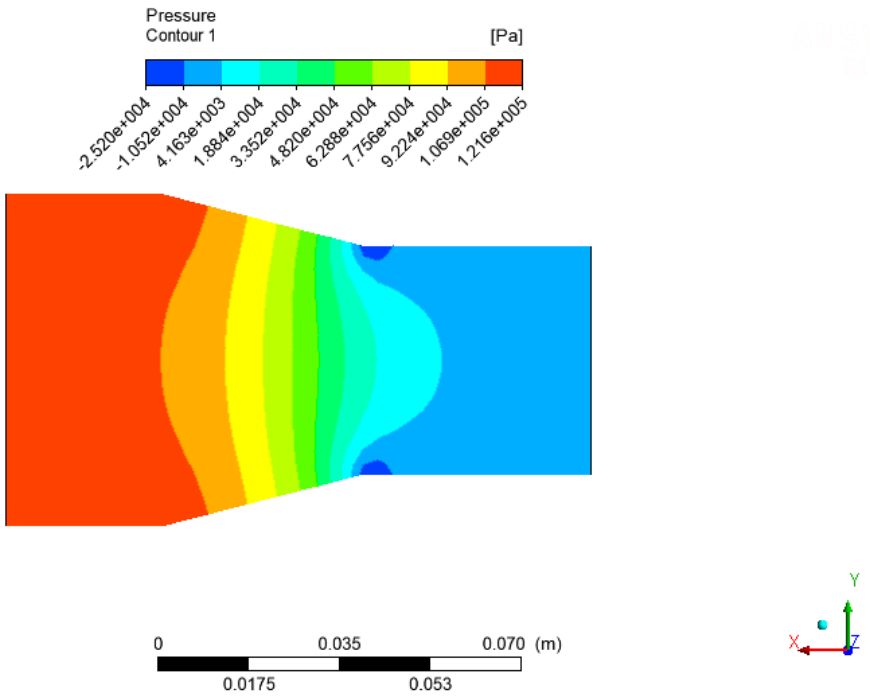


Figure 81 : Champ de pression sur une coupe transversale du filtre

**** Basse pression en bleu, haute pression en rouge.***

Comme nous le voyons, les zones où la pression est la plus forte apparaissent sur la périphérie de la surface de contact. À l'instant initial de l'impact, la pression de la ligne de contact est importante puis décroît progressivement pour atteindre une valeur de $4.e^3$ Pa. Pour comprendre cela, nous pouvons noter que Wagner [207], en analysant localement l'écoulement au bord de la surface de contact (dans la zone où se forme un jet) lors de l'impact d'un dièdre, a montré que la pression maximale dans cette zone était proportionnelle à $\rho\ (dc/dt)^2$, où c est la demi-largeur de la surface de contact.

L'évolution de la vélocité (vitesse) au cours de l'impact est présentée à la figure 82. On remarque que le profil de la courbe est différent de celui de la courbe correspondant à l'évolution de la pression. En effet, on constate que le maximum des vitesses se trouve au niveau de la sortie du filtre.

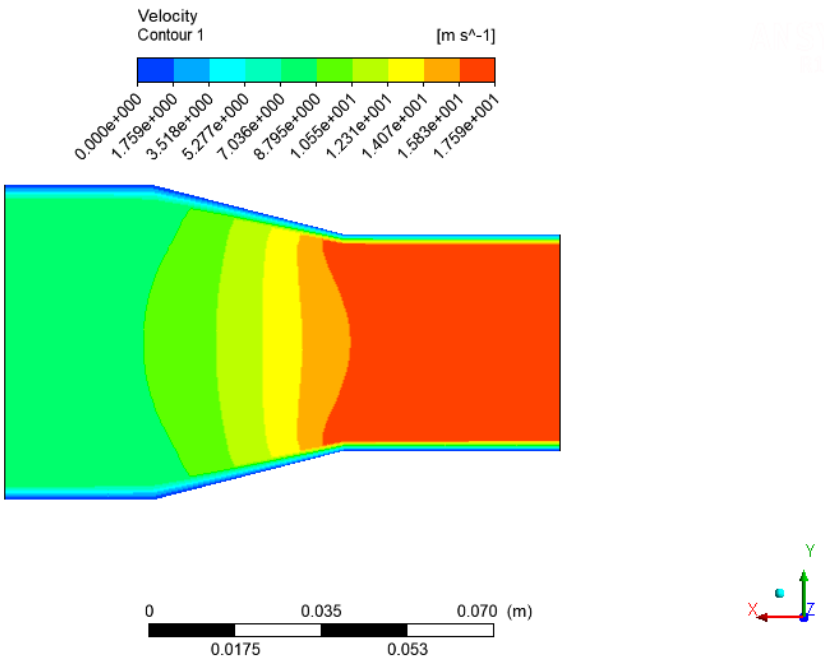


Figure 82 : Contours de vitesse sur une coupe transversale du filtre.

**** Basse vélocité en bleu, haute vélocité en rouge.***

La figure 83 représente l'évolution de la pression le long du filtre. Nous avons constaté une diminution de la pression, ce qui explique la résistance importante du filtre envers les contraintes du fluide.

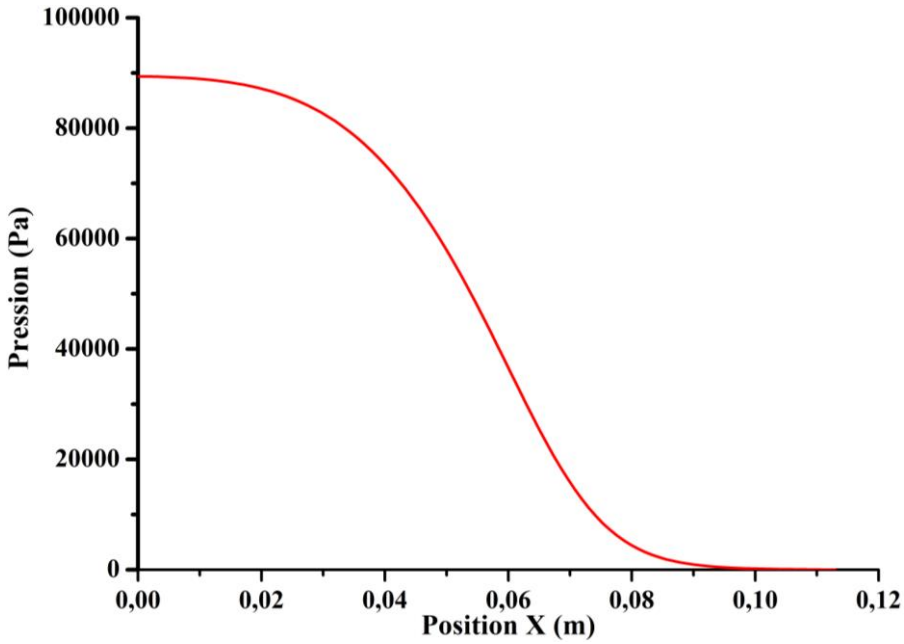


Figure 83 : Pression le long du filtre

La figure 84 représente l'évolution de la vitesse le long du filtre. La vitesse axiale considérée ici comme la plus dominante est supérieure dans la sortie du filtre. Ceci est dû au fait que le diamètre est plus petit, ce qui est tout à fait normal et très attendu comme résultat. Le contour de vitesse sur la figure 82 vient aussi confirmer ce résultat.

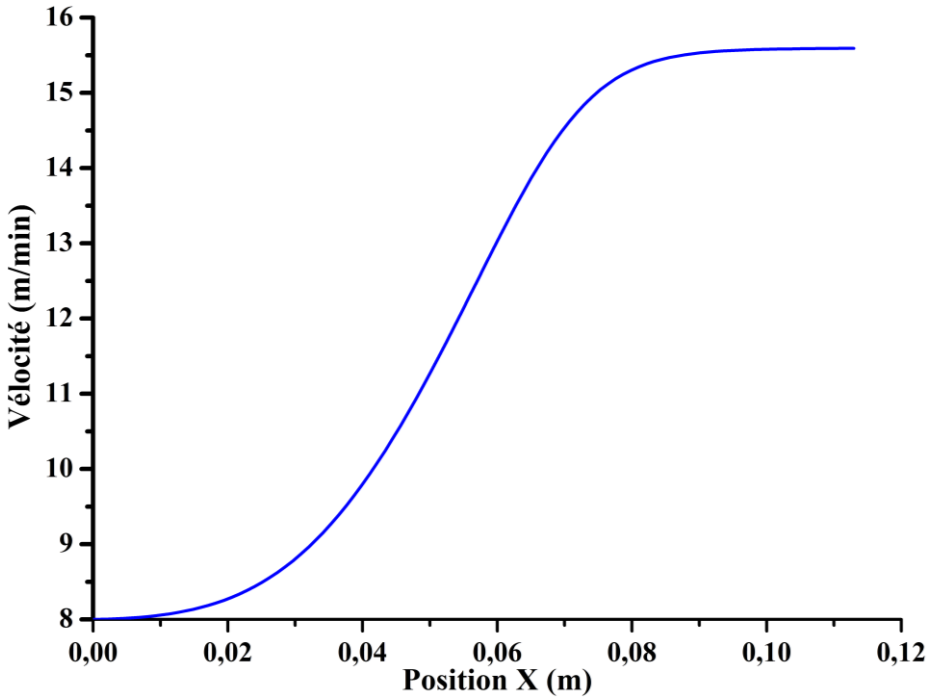


Figure 84 : Vitesse le long du filtre

La figure 85 représente la déformation totale du filtre le long de l'axe y. Une animation vidéo de cette visualisation montre clairement que le filtre commence à se gonfler jusqu'à une valeur maximale (97,26 mm) et par la suite revient à son état initial.

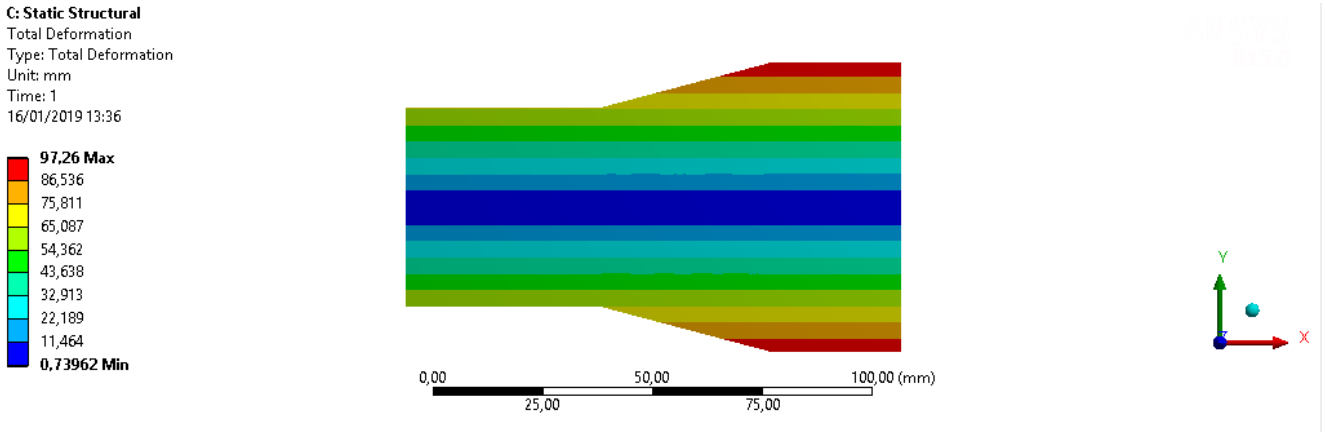


Figure 85 : Déformation totale du filtre

La figure ci-dessous nous donne une information sur la déformation élastique équivalente du filtre lorsqu'il est soumis sous la pression du fluide. On remarque que la déformation élastique est très importante dans la surface de contact (Face inlet). Les faibles valeurs de la déformation élastique sont observées au milieu du filtre.

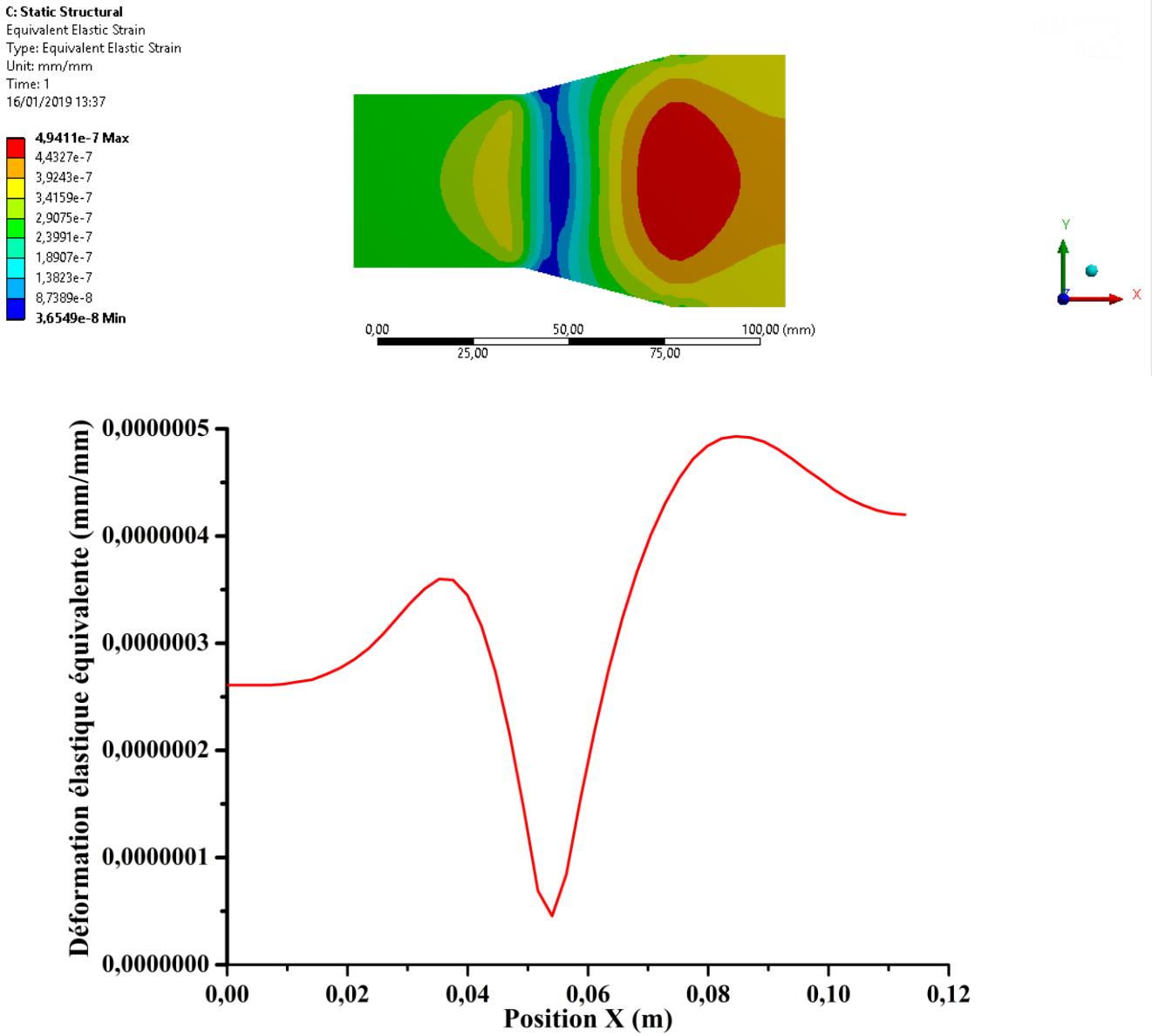


Figure 86 : Déformation élastique équivalente du filtre

L'évolution de la contrainte équivalente (Von-Mises) le long du filtre (Figure 87) montre un comportement similaire à celle de la déformation élastique équivalente.

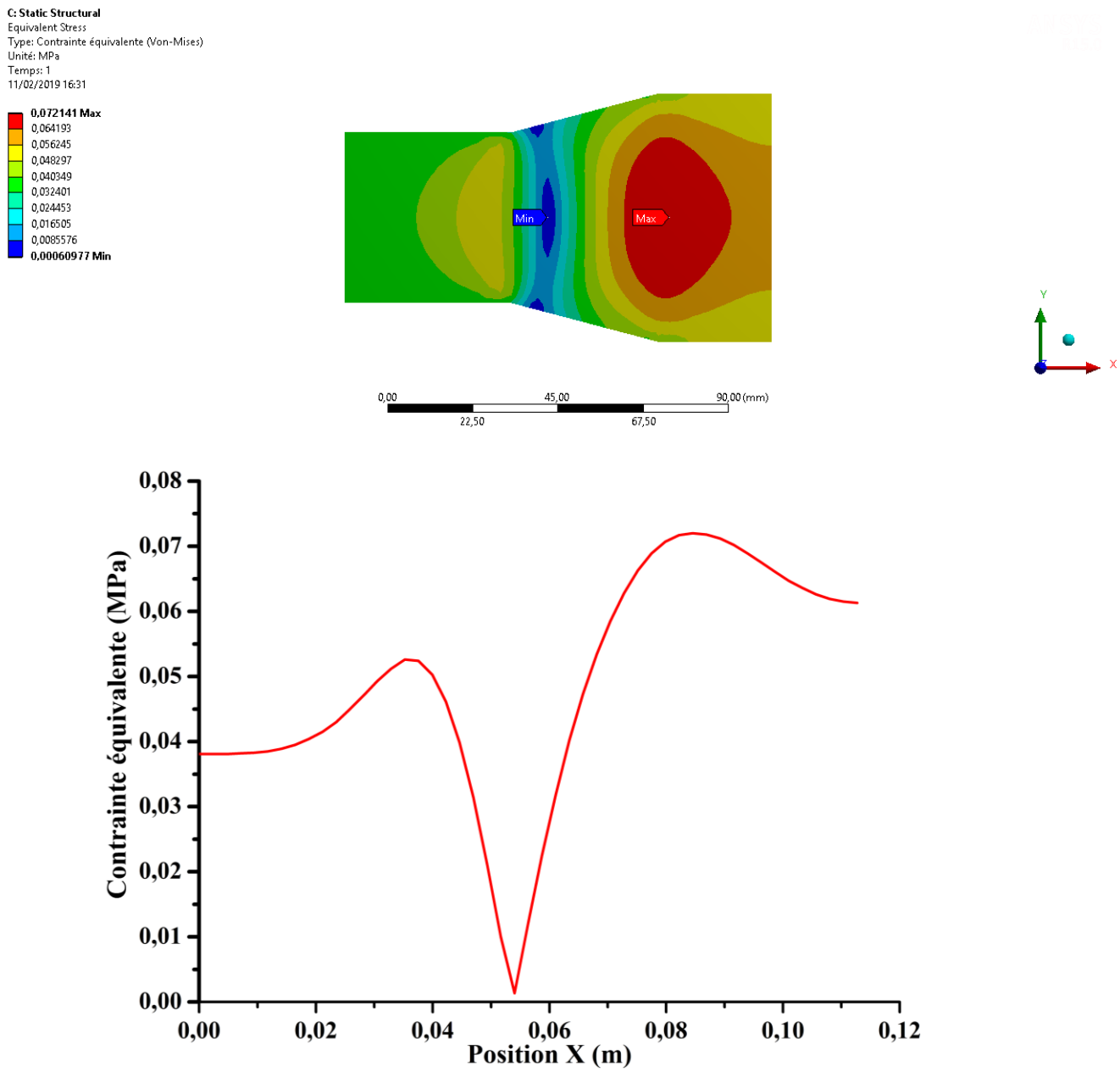


Figure 87 : Contrainte équivalente (Von-Mises) du filtre

À partir de la simulation numérique du comportement mécanique, nous pouvons affirmer que le filtre résiste aux contraintes exercées par le fluide ayant une vitesse de 8 m.min^{-1}. Le filtre a montré une déformation totale de 97,26 mm lorsqu'il est soumis à des forces de pressions des eaux.

Conclusion

Nous avons déduit de l'étude tinctoriale que l'addition d'argile a amélioré l'accessibilité des filaments du PP recyclé envers les colorants acides, basiques et dispersés. L'amélioration

des propriétés tinctoriales est plus importante dans le cas des filaments teints avec les colorants dispersés par rapport à ceux teints avec les colorants acides et basiques.

Les filaments des composites obtenus sont par la suite utilisés pour la fabrication de filtres qui serviraient par la suite au traitement des rejets de teintures textiles. Ainsi, une conception géométrique d'un filtre a été mise en place. Des simulations numériques, à l'aide du logiciel Ansys-Fluent 15.0, ont été réalisées pour étudier le comportement mécanique du filtre en fonction des forces de pression des eaux usées qui agissent sur ce dernier. Nous avons étudié en premier lieu l'écoulement du fluide dans le filtre. Cette étude nous permet de déterminer l'évolution de la pression et de la vitesse dans le filtre. Ensuite nous avons appliqué la pression (trouvée dans l'étude CFD) sur les faces d'entrée et de sortie du filtre afin de calculer la déformation et la contrainte en utilisant ANSYS-Mechanical (structure statique). À travers cette étude, le filtre a montré une déformation totale de 97,26 mm lorsqu'il est soumis à des forces de pressions des eaux.

Conclusion générale et perspectives

Le présent travail de thèse a pour objectif d'élaborer des composites à base de PP recyclé et argile d'origine tunisienne pour applications dans le domaine textile. Dans un premier temps, l'effet du recyclage a été étudié en suivant les changements dans la structure chimique, le comportement thermo-mécanique et les propriétés rhéologiques du PP. Après le processus de recyclage, la structure du PP est dégradée, entraînant une diminution des propriétés. Pour surmonter ce problème, nous avons incorporé des particules d'argile tunisienne dans la matrice du rPP, ce qui limite la perte des propriétés. Ainsi, une étude visant à caractériser de l'argile brute, purifiée et rendue organophile a été menée.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à étudier l'influence de la concentration en argile ainsi que la concentration en agent compatibilisant (PP-g-MA). Ainsi, différents matériaux composites ont été préparés à l'aide d'une extrudeuse bi-vis dans des conditions opératoires semblables. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées afin d'évaluer l'influence des interactions à l'interface entre la charge et la matrice sur la structure, morphologie et les comportements thermo-mécaniques et rhéologiques des composites.

L'analyse MEB/MET a montré que la qualité de dispersion des particules augmente avec la concentration de l'argile et du PP-g-MA. Il est apparu que le PP-g-MA est intercalé entre les couches d'argile tunisienne permettant ainsi d'améliorer leur dispersibilité dans le composite. Une diminution de la qualité de dispersion est observée dans le cas des composites qui contiennent une concentration d'argile égale à 7% en masse. Ceci s'explique par le phénomène d'agglomération à des hautes concentrations de charge. La caractérisation infrarouge nous a permis de confirmer la présence des interactions chimique entre les couches d'argile et les chaînes moléculaires du PP recyclé. L'analyse DRX a révélé que l'ajout d'argile organo-modifiée n'a pas modifié la structure cristalline du polymère.

Nous avons pu montrer que la stabilité thermique est largement améliorée avec l'ajout d'argile dans la matrice, cette augmentation est expliquée par la présence d'un effet barrière à l'interface matrice/argile. L'amélioration de la stabilité thermique a été attribuée à la formation d'une couche carbonisée protectrice. Ce sont les propriétés barrière de cette couche qui permettent de ralentir la diffusion des gaz et celle des produits de dégradation dans le PP recyclé.

L'analyse rhéologique montre que l'incorporation d'argile tunisienne a également entraîné une augmentation considérable du module de stockage et de perte démontrant l'effet renforçateur de l'argile tunisienne sur la matrice rPP. À travers l'étude des comportements mécaniques, il a été constaté que le module de Young et les contraintes de ruptures des composites ont augmenté au fur et à mesure que la charge en argile tunisienne augmentait. Ce résultat est attribué à la capacité de nucléation des argiles organophiles. Enfin, les meilleures améliorations des propriétés morphologiques, thermomécaniques et rhéologiques ont été obtenues pour les composites contenants 5% en masse d'argile tunisienne et 15% en masse de PP-g-MA.

Les composites élaborés sont par la suite transformés en filaments à l'aide d'un procédé de filage à l'état fondu. Les propriétés morphologiques et thermo-mécaniques des filaments vierges et composites produits ont été évaluées. Les tests de traction et de flexion ont montré que l'addition des particules d'argile tunisiennes améliore les propriétés mécaniques des filaments de PP recyclé. Aussi, l'incorporation d'argile améliore la stabilité thermique des filaments de PP recyclé. Les performances thermiques et mécaniques optimales ont été obtenues dans le cas des filaments de rPP renforcé par 5% d'argile en masse.

Les filaments de rPP pur et les filaments de rPP renforcé par 5% d'argile en masse ont été teints en utilisant trois types de colorants : un colorant acide, basique et dispersé. L'amélioration des propriétés tinctoriales est plus importante dans le cas des filaments teints avec les colorants dispersés. Ainsi, une étude est entamée dans le but de réaliser un filtre à partir des filaments préparés pour le traitement des rejets de teinture des textiles. Par la suite, des simulations numériques, à l'aide du logiciel Ansys-Fluent 15.0, ont été faites pour étudier le comportement mécanique du filtre en fonction des forces de pression des eaux usées qui agissent sur ce dernier.

Les perspectives qui peuvent être envisagées dans le cadre de ces travaux de thèse sont multiples. Pour approfondir la compréhension de l'effet des composites filamentaires élaborés sur le traitement des rejets de teinture, nous pourrions réaliser un filtre. En outre, il serait intéressant d'examiner l'effet de ce filtre sur le traitement des rejets. Aussi, Nous envisagerons d'effectuer l'exploitation de l'argile tunisienne dans d'autres applications comme le filage de composites biosourcées à base d'alginate.

Références Bibliographiques

[1] Wang, K. Characterization and modeling of the thermomechanical behavior of polypropylene-based composites : effect of recycling and filler content. **2013**, 1-262, https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00962217/document

[2] Zahedi, R.; Afshar Taromi, F.; Mirjahanmardi, S.H.; Nekoomanesh, M.; Jadidi, K.; and Jamjah, R. Propylene Polymerization over $MgCl_2$-Supported Ziegler–Natta Catalysts Containing Tri-Ether as the Internal Donor. Adv. Polym. Technol. **2016**, 37 (1), 144-153

[3] DUVAL, C. Plastiques et automobile - D'hier à aujourd'hui. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/applications-des-plastiques-42141210/plastiques-et-automobile-am3590/. **2007**, 1-116

[4] Santos, A.M. Estudo de compósitos híbridos polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações em Engenharia, Federal University of Paraná. **2006**, 1-90.

[5] Duval, C. Polypropylènes, Techniques de l'ingénieur. AM3320. **2004**

[6] Nafchi, H.; Abdouss, M.; Najafi, S.; Gargari, R.; Mazhar, M. Effects of Nanoclay Particles and Oxidized Polypropylene Polymers on Improvement of the Thermal Properties of Wood Plastic Composite. Maderas Ciencia y Tecnología. **2015**, 17 (1), 45–54.

[7] Bonelli, M.C.; Martins, F.; Mano, B.; Beatty, L. Effect of Recycled Polypropylene on Polypropylene/High Density Polyethylene Blends. J. Appl. Polym. Sci. **2001**, 80, 1305–1311.

[8] Achilias, S.; Andriotis, L.; Koutsidis, A.; Louka, A.; Nianias, P.; Siafaka, P.; Tsagkalias, I.; Tsintzou, G. Recent Advances in the Chemical Recycling of Polymers (PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PC, Nylon, PMMA), In: D. S. Achilias (Ed.), Material Recycling–Trends and Perspectives. **2012**, 1–63

[9] Chun, K.; Husseinsyah, S.; Azizi, F. Characterization and Properties of Recycled Polypropylene/Coconut Shell Powder Composites: Effect of Sodium Dodecyl Sulfate Modification. Polym-Plast. Technol. Eng. **2013**, 52, 287–294.

[10] Bonelli, M.C.; Martins, F.; Mano, B.; Beatty, L. Effect of Recycled Polypropylene on Polypropylene/High Density Polyethylene Blends. J. Appl. Polym. Sci. **2001**, 80, 1305–1311.

[11] La Mantia, F.P. Recycling of Polypropylene. In Polypropylene. Polymer Science and Technology Series; Karger-Kocsis, J., Ed.; Springer: Dordrecht. **1999**, 701–705.

[12] Incarnato, L.; Scarfato, P.; Aciemo, D. Rheological and Mechanical Properties of Recycled Polypropylene. Polym. Eng. Sci. **1999**, 39 (4), 749–755.

[13] Aurrekoetxea, J.; Sarrionandia, M.A.; Urrutibeascoa, I. Effects of Recycling on the Micro-Structure and the Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene. J. Mater. Sci. **2001**, 36, 2607–2613.

[14] Tri Phuang, N.; Gilbert, V. Preparation of Recycled Polypropylene/Organophilic Modified Layered Silicates Nanocomposites Part I: The Recycling Process of Polypropylene and the Mechanical Properties of Recycled Polypropylene/Organoclay Nanocomposites. J. Reinf. Plast. Compos. **2008**, 27 (18), 1983–2000.

[15] Costa, D.; Ramos, V.; Oliveira, D. Degradation of Polypropylene (PP) During Multiple Extrusions: Thermal Analysis, Mechanical Properties and Analysis of Variance. Polym. Test. **2007**, 26, 676–684.

[16] Fu, G.; Philip, H.; Nicholas, J.; Qianwen, D.; Tao, W. Improvement of mechanical properties of recycled plastic blends via optimizing processing parameters using the Taguchi method and principal component analysis. Materials and Design. **2014**, 62, 189–198.

[17] Ecaterina, M.; Maria, R.; Andor, A.; Andra, P.; Cristian, P.; Alexandra, P.; Cristian, P. Recycled Polypropylene Improved with Thermoplastic Elastomers. International Journal of Polymer Science. **2017**, 1-10. https://doi.org/10.1155/2017/7525923

[18] Idowu, D.; Tamba, J.; Rotimi, E.; Williams, K.; Stephen, C. Dependency of the Mechanical Properties of Sisal Fiber Reinforced Recycled Polypropylene Composites on Fiber Surface Treatment, Fiber Content and Nanoclay. J Polym Environ. **2017**, 25, 427–434

[19] Zdiri, K.; Elamri, A.; Hamdaoui, M.; Harzallah, O.; Khenoussi, N.; Brendlé, J. Valorization of Post-consumer PP by (Un) modified Tunisian Clay Nanoparticles Incorporation. Waste and Biomass Valorization. 2018, 1-12. https://doi.org/10.1007/s12649-018-0427-2

[20] Cauvin, L. Etude expérimentale et modélisation micromécanique du comportement de nanocompsites à renforts plaquettaires. Laboratoire de mécanique de Lille. **2009**, 1–135. https://ori-nuxeo.univ-lille1.fr/nuxeo/site/esupversions/d996c67e-4708-4d2b-9919-b39a7472d5ca

[21] Wang, Z.; Pinnavaia, Th.J. Hybrid organic–inorganic nanocomposites: Exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer. Chem. Mater. **1998**, 10, 1820–1826.

[22] Abbès, B. Absorption de composés organiques par la houille et la bentonite. Thèse de doctorat**. 2017**, 1-112, http://rdoc.univ-sba.dz/bitstream/123456789/2098/1/D_Chimie_BOUCHETA_Abbes.pdf

[23] Reynaud, E. Etude des relations structure-propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne. **2000**, 1–190.

[24] Fatome, E. Formulations de nanocomposites hautes performances pour revêtements coil-coating: Optimisation des interactions nanocharges-matrice. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. **2007**, 1–269. https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001773.

[25] Lertwimolnun, W. Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Engineering Sciences. **2006**, 1–276. http://theses.insa-lyon.fr/publication/2007ISAL0027/these.pdf.

[26] Van Olphen, H. An introduction to clay colloid chemistry: for clay technologists, geologists, and soil scientist. 2nd Ed. New York: Willey edition. **1977**, 318

[27] Clark, S.P. Handbook of physical constants. Rev. ed.: New York: Geological society of America edition. **1966**, 587

[28] Picard, E. Étude et modélisation du transport de petites molécules dans des nanocomposites à charges lamellaires - en vue de l'optimisation des propriétés barrière. PhD thesis, Lyon 1: Université Claude Bernard. **2007**, 1-256

[29] Zhang, J.; Wilkie, C.A. Preparation and stability properties of polyethylene-clay nanocomposites. Polymer Degradation and Stability. **2003**, 80, 163–169

[30] Moumen, A. Contribution à l'étude de l'effet du traitement thermique sur les diverses propriétés d'un nanocomposite à matrice polypropylène. **2014**, 1-98, https://www.univsetif.dz/MMAGISTER/images/facultes/TEC/2014/Moumen%20Abdelhak.pdf

[31] Saliha, C. Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère: Approche expérimentale. Université Ferhat Abbas Setif. **2011**, 1-152 www.univ-setif.dz/Tdoctorat/.../CHAOUI_Saliha-G.Polymeres.pdf

[32] Messersmith, P.B.; Giannelis, E.P. Synthesis and barrier properties of poly (ε-caprolactone)-layered silicate nanocomposites. J. Polym. Sci.: Part A : Polym. Chem. **1995**, 33, 1047–1057

[33] Heriarivelo, R. Nanocomposites polymères/montmorillonites: Rôle des interactions générées par la modification des argiles/ polymères sur la morphologie et les propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques. **2015**, 1-178, https://pdfsecret.com/download/n-dordre-2766-these-de-doctorat-presentee-par-heriarivelo-risite-nanocomposites-_5a323e06d64ab2123391d071_pdf

[34] Doh, J.G.; Cho, I. Synthesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid. Polym. Bull. **1998**, 41, 511-518.

[35] Giovanna, M. Polymer layered silicate nanocomposite films by melt compounding: preparation, structure and properties; thèse de doctorat, Department of Chemical and Food Engineering, University of Salerno. **2003**, 1-118, http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.550.6228&rep=rep1&type=pdf

[36] Le Pluart, L. Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. PhD thesis, Villeurbanne: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. **2002**, 252

[37] Lagaly, G. Characterization of clays by organic compounds. Clay Minerals.**1981**, 16, 1-21

[38] Lagaly, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. Solid State lonics.**1986**, 22, 43-51

[39] Mohd, H.O.; Sulaiman, H.; Md Saidin, W. A Review of Polypropylene Nanoclay Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications. Applied Mechanics and Materials.**2014**, 465466, 944-948. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.465-466.944

[40] Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. Poly (ethylene oxide)-silicate intercalation materials, Chem. Mater. **1992**, 4, 1395–403

[41] Gaboune, A.; Sinha, R.S.; Ait-Kadi, A.; Riedl, B.; Bousmina, M. Polyethylene /Clay Nanocomposites Prepared by Polymerization Compounding Method. J. Nanosci. Nanotech. **2006**, 6, 530-536

[42] Vaia, R.A.; Ishii, H.; Giannelis, E.P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melt in layered silicates, Chem. Mater. **1993**, 5, 1694–6

[43] Gloguen, J.M.; Lefebvre, J.M. Nanocomposites polymères/Silicates en feuillets. Techniques de l'ingénieur, Référence AM5205. **2007**, 1-19

[44] Kornmann, X. PhD Thesis, Synthesis and Characterization of Thermoset-clay Nanocomposites, Division of Polymer Engineering, Luleå University of Technology: Luleå, Sweden. **2001**, 26

[45] Okada, A.; Kawasumi, M.; Usuki, A.; Kojima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Nylon 6-Clay Hybrid. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1990**, 171, 45-50

[46] Usiku, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. Journal of Materials Research. **1993**, 8, 1197-1184

[47] ENNAJIH, H. Synthèse de nouveaux surfactants pour la modification des argiles, étude et caractérisation des nanocomposites et biocomposites produits. **2014**, 1-190, https://toubkal.imist.ma/bitstream/handle/123456789/9993/THESE_ENNAJIH.pdf?sequence=3

[48] Vaia, R.A.; Jandt, K.D.; Kramer, E.J.; Giannelis, E.P. Kinetics of polymer melts intercalation. Macromolcules. **1995**, 28, 8080-8085

[49] Dennis, H.R.; Hunter, D.L.; Chang, D.; Kim, S.; White, J.L.; Cho, J.W.; Paul, D.R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay based nano composites**.** Polymer. **2001**, 42, 9513-9522

[50] Hong, C.K.; Kim, M.J.; Oh, S.H.; Lee, Y.S.; Nah, C. Effects of polypropylene-g-(maleic anhydride/styrene) compatibilizer on mechanical and rheological properties of polypropylene/clay nanocomposites. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. **2008**, 14, 236–242

[51] Zanetti, M.; Lomakin, S.; Camino, G. Polymer layered silicate nanocomposites. Macromol.Mater.Eng. **2000**, 279, 1-9.

[52] Chen, J.S.; Poliks, M.D.; Ober, C.K.; Zhang, Y.; Wiesner, U.; Giannelis, E.; Study of the interlayer expansion mechanism and thermal mechanical properties of surface-initiated epoxy nanocomposites. Polymer. **2002**, 43, 4895-4904.

[53] Zdiri, K.; Elamri, A.; Hamdaoui, M. Advances in Thermal and Mechanical Behaviors of PP/Clay Nanocomposites. Polymer-Plastics Technology and Engineering. **2017**, 56, 8, 824–840

[54] Michael, A. Philippe, D. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Materials Science and Engineering. **2000**, 28, 1-63.

[55] Zdiri, K.; Elamri, A.; Hamdaoui, M.; Harzallah, O.; Khenoussi, N.; Brendlé, J. Reinforcement of recycled PP polymers by nanoparticles incorporation. Green Chemistry Letters and Reviews. **2018**, 11:3, 296-311

[56] Thumsorn, S.; Yamada, K.; Leong, W.; Hamada, H. Development of Blending Sequence on CaCO3 Reinforced Recycled PP/recycled PET Blends. 18th International Conference on Composite Materials, Jeju Island, Korea, **2011**

[57] Cengiz, F. Preparation and Characterization of Recycled Polypropylene based Nanocomposites, MSc Dissertation, Middle East Technical University, Inonu Bulvari, Turkey, **2008**.

[58] Naushad, M.; Nayak, S.K.; Mohanty, S.; Kalita, H.; Panda, B.P. Damage Tolerance Behaviour of Cloisite 15A Incorporated Recycled Polypropylene Nanocomposites and Bionanocomposites. J. Exp. Nanosci**.** **2016**, 11 (14), 1110– 1126

[59] Bao, S.P.; Tjong, S.C. Mechanical Behaviors of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites: The Effects of Loading Rate and Temperature. Mater. Sci. Eng. **2008**, 485, 508

[60] Lin, O.H.; Mdkil, H.; Mahmud, S. Effect of Particle Morphology on the Properties of Polypropylene / Nano Metric Zinc Oxide (PP/ ZnO) Composites. Adv. Compos. Lett. **2009**, 18, 3

[61] Dorigato, A.; Pegoretti, A. Reprocessing Effects on Polypropylene/ Silica Nanocomposites. J. Appl. Polym. Sci. **2014**, 131 (10), 1002

[62] Streller, R.C.; Thomann, R.; Torno, O.; Mülhaupt, R. Isotactic Poly(propylene) Nanocomposites Based upon Boehmite Nanofillers. Macromol. Mater. Eng. **2008**, 293, 218–227.

[63] An, J.E.; Jeon, G.W.; Jeong, Y.G. Preparation and Properties of Polypropylene Nanocomposites Reinforced with Exfoliated Graphene. Fibers.Polym. **2012**, 13, 507–514.

[64] Khanjanzadeh, H.; Tabarsa, T.; Shakeri, A.; Omidvar, A. Effect of Organoclay Platelets on the Mechanical Properties of Wood Plastic Composites Formulated with Virgin and Recycled Polypropylene. Wood Mater. Sci. Eng. **2011**, 6, 207–212.

[65] Husin, M.R.; Arsad, A.; Al-Othman, O. Effect of Graphene Loading on Mechanical and Morphological Properties of Recycled Polypropylene/Polyaniline Nanocomposites, MATEC Web of Conferences. **2015**, 01008, 26

[66] Gao, J.L.; Liu, Y.H.; Li, D.M. Preparation and Properties of Recycled Polypropylene/Carbon Nanotube Composites. Adv. Mat. Res. **2011**, 279, 106–110.

[67] Elloumi, A.; Pimbert, S.; Bourmaud, A.; Bradai, C. Thermomechanical Properties of Virgin and Recycled Polypropylene Impact Copolymer/$CaCO_3$ Nanocomposites. Polym.Eng. Sci. **2010**, 50, 1904–1913.

[68] Zuiderduin, W.C.J.; Westzaan, C.; Huetink, H.; Gaymans, R.J. Toughening of Polypropylene with Calcium Carbonate Particles. Polymer. **2003**, 44 (1), 261–275.

[69] Hadi, J.; Saad, N.A.; Mohamed, D.H. Thermal Behavior of Calcium Carbonate and Zinc Oxide Nanoparticles Filled Polypropylene by Melt Compounding, Research Journal of Applied Sciences.Eng.Technol. **2016**, 13 (4), 265–272.

[70] Jarugala, J.; Presh, J.; Kasilingam, R.; Nawale, M.; Sahoo, S.; Mohan, S.; Abbavaram, B.; Sinha Ray, S.; Sadiku, E. Recycled Polypropylene/Boehmite Alumina Nanocomposites: Enhanced Structure, Thermal and Mechanical Properties. Int. J. Adv. Res. **2017**, 5 (1), 1021–1028.

[71] Hadi, N.J.; Mohamed, D.J. Study the Relation Between Flow, Thermal and Mechanical Properties of Waste Polypropylene Filled Silica Nanoparticles. Key.Eng. Mater. **2017**, 724, 28–38.

[72] Hong, C.K.; Kim, M.J.; Oh, S.H.; Lee, Y.S.; Nah, C. Effects of Polypropylene-g-(Maleic Anhydride/Styrene) Compatibilizer on Mechanical and Rheological Properties of Polypropylene/Clay Nanocomposites. J. Ind. Eng. Chem. **2008**, 14, 236–242.

[73] Luijsterburg, B.J.; Jobse, P.S.; Spoelstra, A.B.; Goossens, J.G.P. Solid-state Drawing of Post-Consumer Isotactic Poly (Propylene): Effect of Melt Filtration and Carbon Black on Structural and Mechanical Properties. Waste Manage. **2016**, 54, 53–61.

[74] Van der, B.; Lejon, L.; Vandecasteele, C. Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. Environ. Sci. Technol. **2003**, 37, 3733-3738.

[75] Hao, O.J.; Kim, H.; Chiang, P.C. Decolorization of wastewater. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. **2000**, 30, 449-505.

[76] Wang, J.; Guo, B.; Zhang, X.; Zhang, Z.; Han, J.; Wu, J. Sonocatalytic degradation of methyl orange in the presence of Tio_2 catalysts and catalytic activity comparison of rutile and anatase. Ultrason.Sonochem. **2005**, 12, 331–337.

[77] Zhanz, F.; Yeldiler, A.; Liang, X.; Kettrup, A. Effects of dye additives on the ozonation process and oxidation by products: a comparative study using hydroxylzed C.I. Reactive Red 120. Dyes Pigments. **2004**, 60, 1-7.

[78] Hernandez, R.; Zappi, M.; Colucci, J.; Jones, R. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. J. Hazard Mater. **2002**, 92, 33-50.

[79] Fujian, X.; Hongzhang, C.; Zuohu, L. Solid–state production of lignin peroxidase (LiP) and manganese peroxidase (MnP) by Phanerochaete chrysosporium using steam-exploded straw as substrate. Bioresour. Technol. **2001**, 80, 149-151.

[80] Harazono, K.; Nakamura, K. Decolorization of mixtures of different reactive textile dyes by the whiterot basidiomycete Phanerochaete sordida and inhibitory effect of polyvinyl alcohol. Chemosphere. **2005**, 59, 63-68.

[81] Bukkens.; Crawford, D.L. Use of azo dye ligand chromatography for the partial purification of a novel extracellular peroxidase from Streptomyces viridosporus T7A. Appl. Microbiol. Biotechnol. **1998**, 49, 523-30

[82] Jinqi, L.; Houtian, L. Degradation of azo dyes by algae. Environ. Pollut. **1992**, 75, 273-278.

[83] Ramalho, D. Degradation of dyes with microorganisms studies with Ascomycete yeasts. Université de Minho, Portugal. **2005**, 14

[84] Lepinay, G. Proposition d'un système de prétraitement des effluents de teinture à Bamako. **2008**, 1-38, https://www.valdeloire.org/content/download/4406/112850/file/2008%20Gary%20LEPINAY2.pdf

[85] Abdelfattah, A.; Abdelaziz, G.; Mohamed, C.; Bellagi, A. Optimization by response surface methodology (RSM) for toluene adsorption onto prepared acid activated clay. Can. J. Chem. Eng. **2008**, 86, 1093–1102.

[86] Nithima, K.; Makoto, O. Solid-state intercalation of 8-Hydroxyquinoline into Li (I)-, Zn (II) - and Mn (II)-montmorillonites. Applied Clay Science. **2007**, 35, 31–38.

[87] Ben Othman, A.; Ayari, F.; Mezguich, S.; Trabelsi Ayadi, M. Physicochemical properties of synthesized organobentonite. International Journal of Engineering Research and Technology (IJERT). **2016**, 5, 715–720.

[88] Zdiri, K.; Elamri, A.; Hamdaoui, M.; Khenoussi, N.; Harzallah, O.; Brendle, J. Impact of Tunisian clay nanofillers on structure and properties of post-consumer polypropylene-based nanocomposites. Journal of Thermoplastic Composite Materials. **2018**, 1-17, https://doi.org/10.1177/0892705718792377

[89] Bettini, S.H.P.; Agnelli, J.A.M. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion. J. Appl. Polym. Sci. **2002**, 85, 2706-2717

[90] Malwela, T.; Sinha Ray, S. Unique morphology of dispersed clay particles in a polymer nanocomposites. Polymer. **2011**, 52, 1297-1301

[91] Nabyl, K. Contribution à l'étude et à la caractérisation de nanofibres obtenues par électrofilage : Application aux domaines médical et composite. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse. Français. <NNT: 2010MULH4912>. <Tel-00685662>. **2010**, 1-176

[92] Trystan, D. Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu. Other. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Français <NNT: 2012ENMP0003>. <Pastel-00684786>. **2012**, 1-275

[93] Abdelghani, M. chapitre: Cours de Science Des Matériaux. **2017**, 1-71.https://www.researchgate.net/publication/316911875

[94] Trystan, D.; Riadh, Z.; Bruno, V.; Edith, P. Formation of Fractal-like Structure in Organoclay-Based Polypropylene Nanocomposites, Macromolecules. **2014**, 47, 3417−3427

[95] Fukushima, Y.; Inagaki, S. Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and polyamide 6. Journal of inclusion Phenomena. **1987**, 5, 473-482

[96] Mounir, S. Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène. **2015**, 1-123. https://www.researchgate.net/publication/316267327

[97] Nicolas, B. Nanocomposites à matrice polymère: Influence de Silices Nanostructurées sur la Cristallisation, la Transition Vitreuse et les Propriétés Thermomécaniques. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00932853/document. **2013**, 1-231

[98] Kumar, R.; Barakat, M.A.; Daza, Y.A.; Woodcock, H.L.; Kuhn, J.N. EDTA functionalized silica for removal of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) from aqueous solution. Journal of Colloid and Interface Science. **2013**, 408, 200-205.

[99] Kismet, Y.; Wagner, M.H. Enhancing the potential of employing thermosetting powder recyclates as filler in LLDPE by structural modifications. J Polym Eng. **2017**, 37, (3), 287–296

[100] Carola, C.; Mariaenrica, F. Characterization of Nanocomposites by Thermal Analysis. Materials. **2012**, 5, 2960-2980, doi: 10.3390/ma5122960

[101] Adel, E. Recyclage du pet en mélanges déchet-vierge par extrusion: filage pour usage textile, thèse de doctorat en Sciences de l'ingénieur. **2006**, 1-150, https://www.theses.fr/113676174

[102] Frédéric, P. Nanocomposites à matrice thermoplastique et renforts plaquettaires: Relations elaboration-structure-propriétés. **2008**, 1-200, http://doc.univ.lille1.fr

[103] Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères. **2005**, 1-29. http://thesis.univ-biskra.dz/2209/5/Chapitre%20II%20M%C3%A9thodes%20d%27analysesx.pdf

[104] Zakariae, B. Synthèse et caractérisation de nanocomposites d'argile et de graphène formés à partir de précurseurs organiques. http://espace.etsmtl.ca/1850/1/BOUSSABOUN_Zakariae.pdf. **2016**, 1-150

[105] Incarnato, L.; Scarfato, P.; Scatteia, L.; Acierno, D. Rheological behavior of new melt compounded copolyamide nanocomposites. Polymer. **2004**, 45, 3487– 3496

[106] Alexandre, V. Genèse des Microstructures et Conséquences sur les Propriétés Mécaniques dans les Polymères Semi-Cristallins Renforces par des Charges Lamellaires. **2006**, 1-201, https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00173869/file/These_AVERMOGEN.pdf

[107] Khalid, B. Proprétés mécaniques des nanocomposites à base de polypropylène. **2006**, 1-122, https://corpus.ulaval.ca/jspui/bitstream/20.500.11794/18218/1/23664.pdf

[108] Mohamed, H.; Wataru, O.; Hisai, U.; Wataru, K.; Kiyoshi, U.; Isao, K. Mechanical and thermal properties of carbon fiber/polypropylene composite filled with nano-clay, Composites: Part B 69. **2015**, 94–100

[109] Awa Soronfé, D. développement de filaments nanocomposites à base de polylactide (PLA) – Application aux textiles antibactériens. **2012**, 1-213, https://ori-nuxeo.univ-lille1.fr/nuxeo/site/esupversions/19ab1f3a-efda-4cbc-ad27-ae51fc9f7ede

[110] Davina, M. Evaluation du potential fibreux et textile de la canne à sucre (Saccharum officinarum L.). Université de Haute Alsace - Mulhouse, **2013**, 1-196

[111] Bilbao, D.; Soulat, G.; Hivet, A. Gasser, Experimental Study of Bending Behaviour of Reinforcements. Experimental Mechanics. **2010**, 50, 333–351

[112] Razafimahefa, L. et al. Effect of nanoclays on the dyeability of polypropylene nanocomposite fibres. Soc. Dyers Colour.Color. Technol. **2008**, 124, 86-91.

[113] Hebeish, A.; et al. Synthesis of poly (acrylic acid)-and poly (styrene) - cyanoethylated cotton graft copolymers using gamma radiation. Die Angewandte Makromolekulare Chemie. **1975**, 134, 37

[114] Pulat, M.; et al. Adsorption of bovine serum albumin onto.420 surface-modified polyhydroxyethyl methacrylate beads. J. Biomater. Appl. **2003**, 421, 17, 237-248.

[115] L. Razafimahefa et al. Effect of nanoclay on the dyeing ability of PA6 nanocomposite fibers. Dyes and Pigments. **2005**, 66, 55-60

[116] Luijsterburg, B.J. Mechanical recycling of plastic packaging waste Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven. **2015**, 1-137, DOI: 10.6100/IR783771

[117] Husin, M.R.; Arsad, A.; Suradi, S.S.; Alothman, O.; Ngadi, N.; Kamaruddin, M.J. Fourier Transforms Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction Investigation of Recycled Polypropylene/Polyaniline Blends. Chemical Engineering Transactions. **2017**, 56, 1015-1020.

[118] Abdolmohammadi, S.; Siyamak, S.; Ibrahim, N.; Yunus, W.; Zaki Ab Rahman, M.; Azizi, S.; Fatehi, A. Enhancement of mechanical and thermal properties of

polycaprolactone/chitosan blend by calcium carbonate nanoparticules. Int. J. Mol. Sci. **2012**, 13, 4508-4522.

[119] Hajar, R.; et al. Effects of nano-clay particles and oxidized polypropylene polymers on improvement of the thermal properties of wood plastic composite. Maderas. Ciencia y tecnología. **2015**, 17, (1), 45-54

[120] Arkan Hadi, J.; Faisal Najmuldeen, G.; Yusoh, K. Dissolution/reprecipitation technique for waste polyolefin recycling using new pure and blend organic solvents. J. Polym. Eng. **2013**, 33, (5), 471–481

[121] Goitisolo, I.; Eguiazábal, J.I.; Nazábal, J. Effects of reprocessing on the structure and properties of polyamide 6 nanocomposites. Polym. Degrad. Stabil. **2008**, 93, (10), 1747–1752.

[122] Touati, N.; Kaci, M.; Bruzaud, S.; Grohens, Y. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A nanocomposites. Polym. Degrad. Stabil. **2011**, 96, 1064–1073.

[123] Elloumi, A.; Pimbert, S.; Bourmaud, A.; Bradai, C. Thermomechanical properties of virgin and recycled polypropylene impact copolymer/CaCO3 nanocomposites. Polym. Eng. Sci. **2010**, 1905-1911.

[124] Elamri, A. Recyclage du PET en mélanges déchet-vierge par extrusion : filage pour usage textile. **2006**, 1-148, https://www.theses.fr/2006MULH0846

[125] Phuyong, N.T.; Gilbert, V.; Chuong, B. Preparation of recycled polypropylene/organophilic modified layered silicates nanocomposites Part I: The recycling process of polypropylene and the mechanical properties of recycled polypropylene/organoclay nanocomposites. Reinf.Plast. Comp. **2008**, 27, 1983-2000.

[126] Nithima, K.; Makoto, O. Solid-state intercalation of 8-Hydroxyquinoline into Li (I)-, Zn (II) - and Mn (II)-montmorillonites. Applied Clay Science. **2007**, 35, 31–38.

[127] Zhang, Y.; Lee, J.; Rhee, J.; Rhee, K. Polypropylene/clay nanocomposites prepared by in situ grafting-intercalating in melt. Composites Science and Technology. **2004**, 64, 1383–1389.

[128] Amari, A.; Chlendi, M.; Gannouni, A.; et al. Optimised activation of bentonite for toluene adsorption. Appl Clay Sci. **2010**, 47, (3–4), 457–461.

[129] Komadel, P.; Madejova, J. Acid activation of clay minerals. In: F Bergaya and G Lagaly (Eds) Handbook of clay science. Amsterdam: Elsevier. **2006**, 1, 263–287.

[130] Amari, A.; Chlendi, M.; Gannouni, A.; Bellagi, A. Optimised Activation of Bentonite for Toluene Adsorption. Applied Clay Science. **2010**, 47, 457–461

[131] Khemakhem, S.; Amar, R.B. Modification of Tunisian clay membrane surface by silane grafting: application for desalination with air gap membrane distillation process. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **2011**, 387, 79–85.

[132] Naoki, H.; Hirotaka, O.; Makoto, K.; Arimistu, U. Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene–Clay Hybrids Based on Modified Polypropylene and Organophilic Clay. Journal of Applied Polymer Science. **2000**, 78, 1918–1922.

[133] Ali, S.; Teruo, H.; Tamao, H.; Fakher, J.; Norio, T. Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems. Chemical Engineering Journal. **2011**, 172, 37–46.

[134] Mache, J.; Signing, P.; Mbey, J.; Razafitianamaharavo, A.; Njopwouo, D.; Fagel, N. Select Mineralogical and physico-chemical characteristics of Cameroonian smectitic clays after treatment with weakly sulfuric acid Mineralogical and physico-chemical characteristics of Cameroonian smectitic clays after treatment with weakly sulfuric acid. Clay Minerals. **2015**, 50, 649–661

[135] Gamoudi, S.; Frini-Srasra, N.; Srasra, E. Solid-state intercalation of cationic surfactants into Tunisian smectites. Clay Minerals. **2013**, 48, 583–593

[136] Saoussen, L.; Jean-Marie, F.; Jean-Lois, G.; Nejia, K. Effect of pH on the rheological behavior of pure and interstratified smectite clays. Clays and Clay Minerals. **2006**, 54, (1), 29–37.

[137] Zorica, P.; Svetlana, B.; Biljana, M.; Vesna, A.; Aleksandar, R.; Svjetlana, B. Modification of smectite structure by sulphuric acid and characteristics of the modified smectite. Journal of Agricultural Sciences. **2011**, 56, (1), 25–35.

[138] Maryam, K.; Genaro, A.; Uttandaraman, S.; Modification of montmorillonite with alkyl silanes and fluorosurfactant for clay/fluoroelastomer (FKM) nanocomposites. Clays and Clay Minerals. **2015**, 63, (1), 1–14.

[139] Alvarez, E.; Ganchez, A. Removal of heavy metals from waste waters by natural and Na-exchanged bentonites. Clays and Clay Minerals. **2003**, 51, (5), 475–480.

[140] El-Messabeb, A.; Benna, M.; Kbir, N.; Trabelsi, M. Physicochemical characterization of organophilic clay. Physics Procedia. **2009**, 2, 1031–1037.

[141] Jūlija, K.; Ksenija, I. Open access Obtaining and Organophilisation of Smectite Clays with Reduced Iron Oxide Content Materials Science and Applied Chemistry. **2016**, 33, 22–25.

[142] Maguy, J.; Jocelyne, B.; Luc, D.; Ronan, L. Formation of organoclays by a one step synthesis. Solid State Sciences. **2005**, 7, 610–615.

[143] Kipling, J.J.; Wilson, R.P. Adsorption of methylene blue in the determination of surface areas. J. Appl. Chem. **1960**, 10, (3), 109–113.

[144] Hang, P.T.; Brindley, G.W. Methylene blue adsorption of clay minerals. Clay Clay Miner. **1970**, 18, 203–212.

[145] Hattab, A.; Bagane, M.; Chlendi, M. Characterization of Tataouine's Raw and Activated Clay. J Chem Eng Process Technol. **2013**, 4, 4, 1-5

[146] Wakim, J. Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. France, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris. **2005**, 1-164, https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00011993/document

[147] Ayari, F.; Khelifi, S.; Trabelsi-Ayadi, M. Synthesized and characterization of organobentonite for anionic dye removal: Application to real textile effluent, Environmental Technology. **2018**. 1-32

[148] Mhamdi, M.; Gasmi, N.; Elaloui, E.; Kbir-Ariguib, N.; trabelsi –Ayadi, M. Purification and characterization of smectite clay taken from Gafsa, Tunisia: Progressive elimination of carbonates. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. **2010**, 13, 012030

[149] Ben Othman, A.; Ayari, F.; Mezguich, S.; Trabelsi ayadi, M. Physico-chemical Properties of Synthesized Organobentonite. International Journal of Engineering Research and Technology (IJERT). **2016**, 5, 715-720

[150] Nguetnkam, J.P.; Kamga, R.; Villiéras, F.; Ekodeck, G.E.; Razafitianamaharavo, A.; Yvon, J. Alteration of Cameroonian clays under acid treatment. Comparison with industrial adsorbents. Applied Clay Science. **2011**, 52, 122–132.

[151] Zhou, Q.; Frost, R.L.; He, H.; Xi, Y.; Zbik, M. TEM, XRD, and thermal stability of adsorbed paranitrophenol on DDOAB organoclay. J. Colloid Interface Sci. **2007**, 311, 24-37

[152] Hong, J.; Namkung, H.; Ahn, K.; Lee, S.; Kim, C. The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends. Polymer**. 2006**, 47, 3967–3975

[153] Hassan, E.; Hossein, K.; Mehdi, B.; Seyed, H. Experimental and theoretical analyses of mechanical properties of PP/PLA/clay nanocomposites. Composites: Part B. **2015**, 69, 133–144.

[154] Mohamed, H.; Wataru, O.; Hisai, U.; Wataru, K.; Kiyoshi, U.; Isao, K. Mechanical and thermal properties of carbon fiber/polypropylene composite filled with nano-clay. Composites: Part B. **2015**, 69, 94–100.

[155] Dong, Y.; Bhattacharyya, D. Effects of clay type, clay/compatibiliser content and matrix viscosity on the mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. Compos A. **2008**; 39, (7): 1177–1191.

[156] Arora, A.; Choudhary, V.; Sharma, DK. Effect of clay content and clay/surfactant on the mechanical, thermal and barrier properties of polystyrene/organoclay nanocomposites. J Polym Res. **2011**, 18, (4), 843–857.

[157] Kim, D.H.; Fasulo, P.D.; Rodgers, W.R.; et al. Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: effect of PP-g-MA to organoclay ratio. Polymer. **2007**, 48, (18), 5308–5323.

[158] Filho, FGR.; Melo, TJA.; Rebello, MS.; et al. Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. Polym Degrad Stabil. **2005**, 89, 383–392.

[159] Zheng, Q.; Shangguan, Y.; Yan, S.; et al. Structure, morphology and non-isothermal crystallization behavior of polypropylene catalloys. Polymer. **2005**, 46, 63–74.

[160] Tjong, SC.; Shen, JS.; Li, RKY. Mechanical behaviour of injection molded b-crystalline phase of polypropylene. Polym Eng Sci. **1996**, 36, 1005–1012.

[161] Hajir, S.; Mirzaie, Z. Polypropylene/Modified Nanoclay Composite-Processing and Dyeability Properties. World Appl. Sci. J. **2011**, 13, 493–501.

[162] Rabii, Z.; Imene, B.; Nasr, S.; Ashokanand, V.; Michael, R.; Ezzeddine, S. Electrical and dielectric investigation of intercalated polypyrrole montmorillonite nanocomposite prepared by spontaneous polymerization of pyrrole into Fe (III)-montmorillonite. Materials Science and Engineering B. **2016**, 212, 14–23.

[163] Zhang, Y.; Lee, J.; Nahb, H.C. Preparing PP/clay nanocomposites using a swelling agent. Composites: Part B. **2004**, 35, (2), 133–138.

[164] Ahmad, R.; Fahimeh, T.; Hossein, B. Synthesis of polypropylene/clay nanocomposites using bisupported Ziegler-Natta catalyst. Journal of Applied Polymer Science. **2010**, 115, 308–314.

[165] Xiaohui, L.; Qiuju, W. PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. Polymer. **2001**, 42, (25), 10013–10019.

[166] Pozsgay, A.; Frater, T.; Papp, L.; Sajo, L.; Pukanszky, I. Nucleating effect of montmorillonite nanoparticles in polypropylene. J. Macromol. Sci. Pt. B: Phys. **2002**, 41, 1249-1265.

[167] Sharma, S.K.; Nayak, S.K. Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties. Polymer Degradation and Stability. **2009**, 94, 132–138.

[168] Acevedo, M.; Tapia, A.; Correa, J.; Ricardo, R.; Realpe, A. Characterization of Recycled Polypropylene Composite Material Reinforced with Wood Flour using SEPS-gMAH as Coupling Agent. International Journal of Engineering and Technology (IJET). **2016**, 8, (2), 1397–1405.

[169] Broysiak, S.; Paukszta, D.; Helwig, M. Flammability of wood-polypropylene nanocomposites. Polym Degrad Stab. **2006**; 91, (12), 3339–3343.

[170] Chrissafis, K.; Paraskevopoulos, KM.; Stavrev, S.Y.; et al. Characterization and thermal degradation mechanism of isotactic polypropylene/carbon black nanocomposites. Thermochim Acta. **2007**, 465 (1-2), 6–17.

[171] Costache, M.C.; Wang, D.; Heidecker, M.J.; et al. The thermal degradation of poly (methyl methcrylate) nanocomposites with montmorillonite, layered double hydroxides and carbon nanotubes. Polym Adv Technol. **2006**, 17, (4), 272–280.

[172] Sun, Q.; Schork, F.J.; Deng, Y. Water-based polymer/clay nanocomposite suspension for improving water and moisture barrier in coating. J Compos Sci Technol. **2007**, 67, (9), 1823–1829.

[173] Trystan, D.; Riadh, Z.; Bruno, V.; Edith, P. Formation of Fractal-like Structure in Organoclay-Based Polypropylene Nanocomposites. Macromolecules. **2014**, 47, (10), 3417−3427

[174] Nithin, C.; Sarath, C.; Hanna, J.; Sabu, T. Compatibilizing action and localization of clay in a polypropylene/natural rubber (PP/NR) blend. RSC Adv. **2015**, 5, 86265–86273.

[175] Lertwimolnun, W.; Vergnes, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. Polymer. **2005**, 46, 3462–3471.

[176] Ataeefard, M.; Moradian, S. Polypropylene/Organoclay Nanocomposites: Effects of Clay Content on Properties. Polymer-Plastics Technology and Engineering. **2011**, 50, 732–739.

[177] Domenech, T. Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. **2012**, 1-275, https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00684786

[178] Do Hoon, K.; Paula, D.; William, R.; Donald, R. Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-*g*-MA to organoclay ratio. Polymer. **2007**, 48, 5308–5323.

[179] Nguyen, T.; Villoutreix, G. Bui, C. Preparation of Recycled Polypropylene/ Organophilic Modified Layered Silicates Nanocomposites Part I: The Recycling Process of Polypropylene and the Mechanical Properties of Recycled Polypropylene/Organoclay Nanocomposites. Journal of Reinforced Plastics and Composites. **2008**, 27, (18), 1983–2000.

[180] Touati, N.; Kaci, M.; Bruzaud, S.; Grohens, Y. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A nanocomposites. Polymer Degradation and Stability. **2011**, 96, 1064–1073.

[181] Lin, Y.; Chen, H.; Chan, C.; et al. High impact toughness polypropylene/CaCO3 nanocomposites and the toughening mechanism. Macromolecules. **2008**, 41 (23), 9204–9213.

[182] Lee, S.Y.; Kang, IA.; Doh, G.H.; et al. Thermal, mechanical and morphological properties of polypropylene/clay/wood flour nanocomposite. Express Polym Lett. **2008**, 2, (2), 78–87.

[183] Phuang, N.T.; Gilbert, V.; Chuong, B. Preparation of Recycled Polypropylene/Organophilic Modified Layered Silicates Nanocomposites Part I: The Recycling Process of Polypropylene and the Mechanical Properties of Recycled Polypropylene/Organoclay Nanocomposites. J. Reinf. Plast. Compos. **2008**, 27, (18), 1983–2000.

[184] Chandran, N.; Chandran, S Maria, H.J.; et al. Compatibilizing action and localization of clay in polypropylene/natural rubber. RSC Adv. **2015**, 5, (105), 86265–86273.

[185] Risite, H. Nanocomposites polymères/montmorillonites : Rôle des interactions générées par la modification des argiles/ polymères sur la morphologie et les propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques. **2015**, 1-178

[186] Sharma, SK.; Nayak, SK. Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: effect on physico-mechanical and morphological properties. Polym Degrad Stab. **2009**, 94, (1), 132–138.

[187] Modesti, M.; Lorenzetti, A.; Bon, D.; et al. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites. Polymer. **2005**, 46, (23), 10237–10245.

[188] Awa, S.D. Développement de filaments nanocomposites à base de polylactide (PLA)-Application aux textiles antibactériens. **2012**, 1-213

[189] Esthappan, S.K.; et al. Thermal and mechanical properties of polypropylene/titanium dioxide nanocomposite fibers. Materials and Design. **2012**, 37, 537–542

[190] Lei, S.G.; Hoa, S.V.; Ton-That, M.T. Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites. Compos. Sci. Technol. **2006**, 66, 1274–1279

[191] Heper, M.; Türker, L.; Kincal, N.S.J. Sodium, ammonium, calcium, and magnesium forms of zeolite Y for the adsorption of glucose and fructose from aqueous solutions. J. Colloid Interface Sci. **2007**, 11, 306

[192] Effenberger, F.; Schweizer, M.; Mohamed, W.S.J. Synthesis and characterization of some polyacrylate/montmorillonite nanoparticles in polypropylene. J. Macromol. Sci. B. **2002**, 41, 1249

[193] Hasegawa, N.; Usuki, A. Silicate layer exfoliation in polyolefin/clay nanocomposites based on maleic anhydride modified polyolefins and organophilic clay. J. Appl. Polym. Sci. **2004**, 93, 464–470.

[194] Manoranjan, B.; Smita, M.; Sanjay, K. Nayak, Effect of Mercerized Banana Fiber on the Mechanical and Morphological Characteristics of Organically Modified Fiber-Reinforced Polypropylene Nanocomposites. Polymer-Plastics Technology and Engineering. **2011**, 50, 1458–1469

[195] Rabiei et al. The kinetic and thermodynamic parameters of dyeing of polypropylene/clay composite fibers using disperse dye. Dyes and Pigments. **2012**, 94, 386–392. doi:10.1016/j.dyepig.2012.02.010

[196] Effenberger, F.; et al. Effect of montmorillonite clay nanoparticles on the properties of polypropylene fibres. Polymer-Plastics Technology and Engineering. **2010**, 49, 525–530. Doi: 10.1080/03602550903532208

[197] Fan, Q., Yang, Y., Ugbolue, S.C. and Wilson, A.R. National Textile Center, C01- D20 Annual Report – **2001**. (Available at: http://www.ntcresearch.org/pdf-rpts/AnRp01/ C01-D20-A1.pdf).

[198] Raha, S.; et al. Dye/Clay intercalated nanopigments using commercially available non-ionic dye. Dyes and Pigments. **2012**, 93, 1512–1518. doi:10.1016/j.dyepig.2011.11.003

[199] Yang, Y.; et al. Nanoclay and Modified Nanoclay as Sorbents for Anionic, Cationic and Nonionic Dyes. Textile Res. J. **2005**, 75, (8), 622– 627

[200] Salehi, M.M.; et al. The Effect of Nanoclay, PP and PP-g-MA Type on Properties of PP/clay Nanocomposite: A Way to Investigate the Dyeability Mechanism. Prog. Color Colorants Coat. **2017**, 10, 73-84

[201] Mani, G.; Fan, Q.; Ugbolue, S.C.; Yang, Y. Morphological studies of polypropylene–nanoclay composites. J. Appl. Polym. Sci. **2005**, 97, 218-226.

[202] Razafimahefa, L.; et al. Effect of nanoclays on the dyeability of polypropylene nanocomposite fibres. Soc. Dyers Colour., Color. Technol. **2008**, 124, 86-91.

[203] Bezzouza, A.; Hechachena, I.; Laïd, M. Simulation numérique bidimensionnelle de l'interaction fluide-structure. **2017**, 1-62

[204] Dubini, G.; Pietrabissa, R.; and Montevecchi, F.M. Fluid structure interaction problems in bio-fluid mechanics: a numerical study of the motion of an isolated particle freely suspended in channel flow. Med. Eng. Phys, **1985**, 17, 609–617

[205] Julien, D. Modélisation et simulation de l'interaction fluide-structure élastique : application à l'atténuation des vagues. Mécanique [physics]. Université de Bordeaux, **2017**. Français. <NNT : 2017BORD0606>. <tel-01578165>

[206] Alan, T. Modélisation tridimensionnelle d'impacts hydrodynamiques pour l'étude du tossage des bulbes d'étrave. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université de Bretagne occidentale - Brest, **2010**. Français. <tel-00569015>

[207] Wagner, H. Landing of seaplanes. NACA Technical Notes. **1931**, 622

Annexes

I. Essais de traction sur composites

Tableau 1 : Relevé de mesures pour les essais de traction sur les échantillons de rPP et les composites rPP/argile

Echantillons	Module de Young (GPa)	Résistance à la traction (GPa)	Allongement à la rupture (%)
rPP	803,87	29,4	13,14
rPP	804,6	30,02	13,55
rPP	805,3	30,7	13,9
Moyenne	**804,59**	**30,04**	**13,53**
Ecart type	**0,71**	**0,65**	**0,38**
CV	**0,0888**	**2,164**	**2,811**
rPPCC1	856,97	36,1	14,22
rPPCC1	857,79	37,15	14,34
rPPCC1	858,85	38,17	14,46
Moyenne	**857,87**	**37,14**	**14,34**
Ecart type	**0,942**	**1,035**	**0,12**
CV	**0,109**	**2,786**	**0,836**
rPPCC3	1041,96	45,09	16,02
rPPCC3	1041,59	45,69	16,15
rPPCC3	1040,89	46,11	16,19
Moyenne	**1041,48**	**45,63**	**16,12**
Ecart type	**0,543**	**0,512**	**0,088**
CV	**0,0521**	**1,123**	**0,551**
rPPCC5	1370,01	55,55	19,59
rPPCC5	1370	56,8	19,79
rPPCC5	1370,8	55,23	19,54
Moyenne	**1370,27**	**55,86**	**19,64**
Ecart type	**0,459**	**0,829**	**0,132**
CV	**0,0334**	**1,485**	**0,673**
rPPCC7	1251,9	51,39	18,23
rPPCC7	1251,85	51,59	18,19
rPPCC7	1252,94	51,61	18,27
Moyenne	**1252,23**	**51,53**	**18,23**
Ecart type	**0,615**	**0,121**	**0,04**
CV	**0,0491**	**0,236**	**0,219**

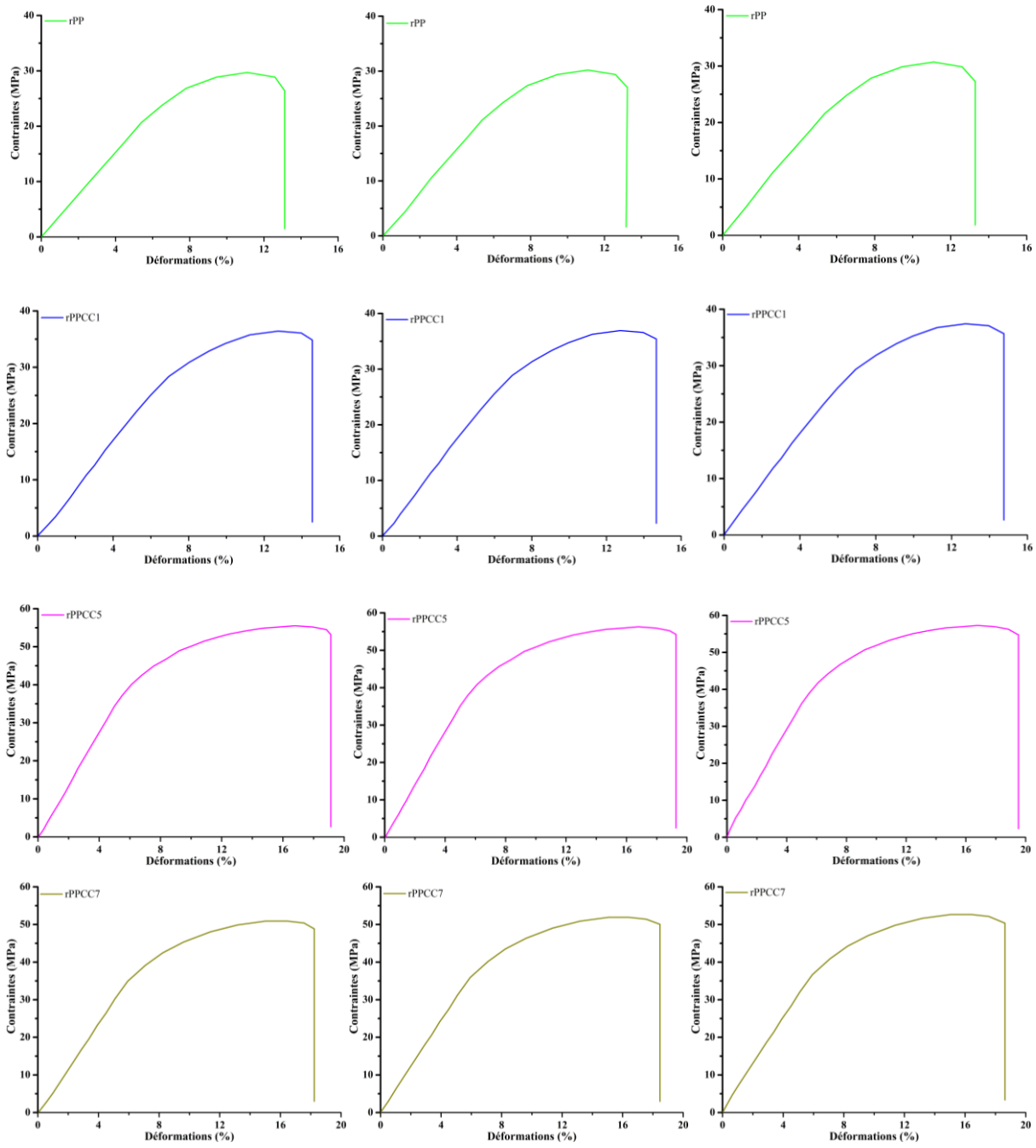


Figure 1 : Courbes contraintes en fonction des déformations pour les échantillons de rPP pur et des composites rPP/argile

II. Essais de traction sur filaments

Tableau 2 : Relevé de mesures pour les essais de traction sur filaments

Echantillons	Module de Young (GPa)	Résistance à la traction (GPa)	Allongement à la rupture (%)
rPP	7,772	0,6	709,01
rPP	8,037	0,606	709,05
rPP	7,74	0,613	709,08
rPP	8,348	0,64	709,61
rPP	8,516	0,66	710,25
rPP	7,506	0,594	708,95
rPP	6,975	0,583	708,87
rPP	6,587	0,569	708,45
rPP	5,607	0,542	708,03
rPP	4,931	0,508	707,37
Moyenne	**7,201**	**0,591**	**708,86**
Ecart type	**1,182**	**0,042**	**0,75**
CV	**16,412**	**7,132**	**0,106**
rPPCC1	8,821	0,731	770,86
rPPCC1	9,12	0,739	771.34
rPPCC1	9,718	0,748	772,74
rPPCC1	8,72	0,762	773,76
rPPCC1	9,515	0,782	774,89
rPPCC1	8,64	0,809	776
rPPCC1	8,522	0,727	770,16
rPPCC1	7,99	0,7	768,28
rPPCC1	7,654	0,68	767,53
rPPCC1	7,402	0,674	766,89
Moyenne	**8,61**	**0,735**	**771,23**
Ecart type	**0,754**	**0,043**	**3,30**
CV	**8,757**	**5,85**	**0,427**
rPPCC3	9,794	0,886	799,05

rPPCC3	9,989	0,891	799,19
rPPCC3	10,37	0,902	799,37
rPPCC3	10,96	0,918	799,56
rPPCC3	11,93	0,939	799,97
rPPCC3	11,02	0,875	798,86
rPPCC3	10,24	0,863	798,6
rPPCC3	9,659	0,847	798,38
rPPCC3	9,231	0,824	798,16
rPPCC3	9,033	0,79	797,78
Moyenne	**10,222**	**0,873**	**798,89**
Ecart type	**0,886**	**0,044**	**0,67**
CV	**8,67**	**5,088**	**0,084**
rPPCC5	14,64	0,933	835,87
rPPCC5	14,54	0,935	836,01
rPPCC5	14,73	0,94	836,62
rPPCC5	14,64	0,954	837,52
rPPCC5	14,54	0,971	838,16
rPPCC5	14,64	0,998	839,56
rPPCC5	14,54	0,928	835,54
rPPCC5	14,64	0,923	835,12
rPPCC5	14,64	0,914	834,47
rPPCC5	14,64	0,906	833,86
Moyenne	**14,619**	**0,9402**	**836,27**
Ecart type	**0,061**	**0,027**	**1,73**
CV	**0,418**	**2,936**	**0,207**

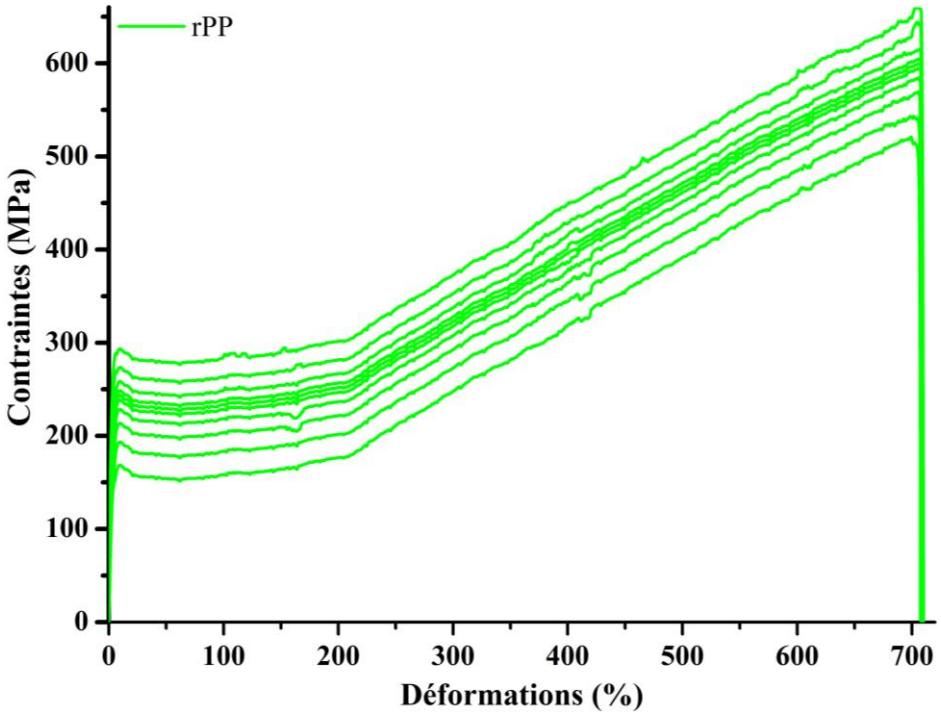


Figure 2 : Courbes contraintes en fonction des déformations pour les filaments rPP pur

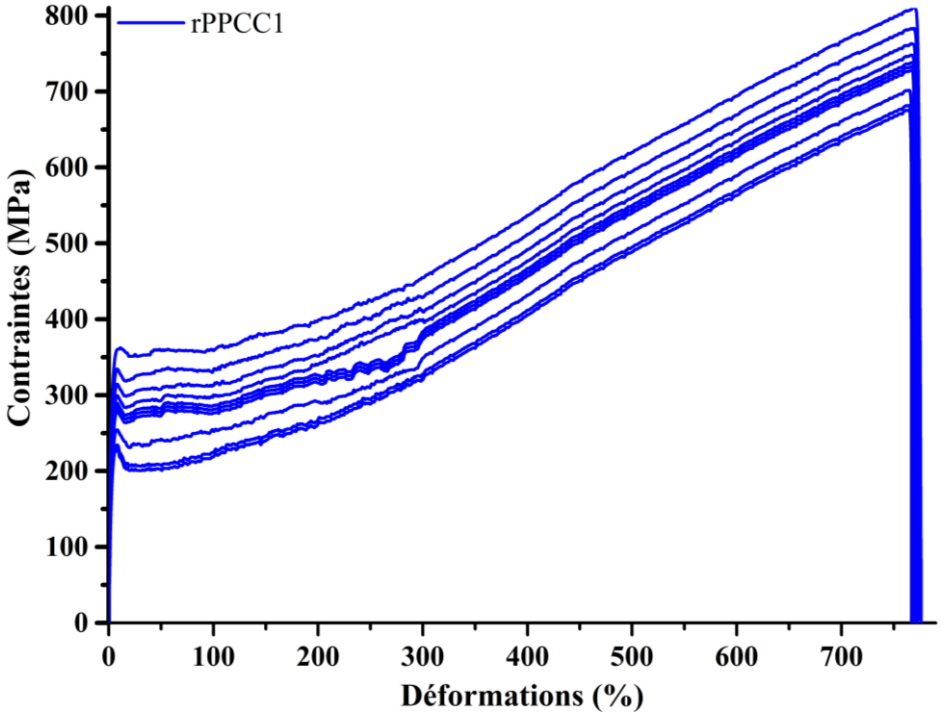


Figure 3 : Courbes contraintes en fonction des déformations pour les filaments rPPCC1

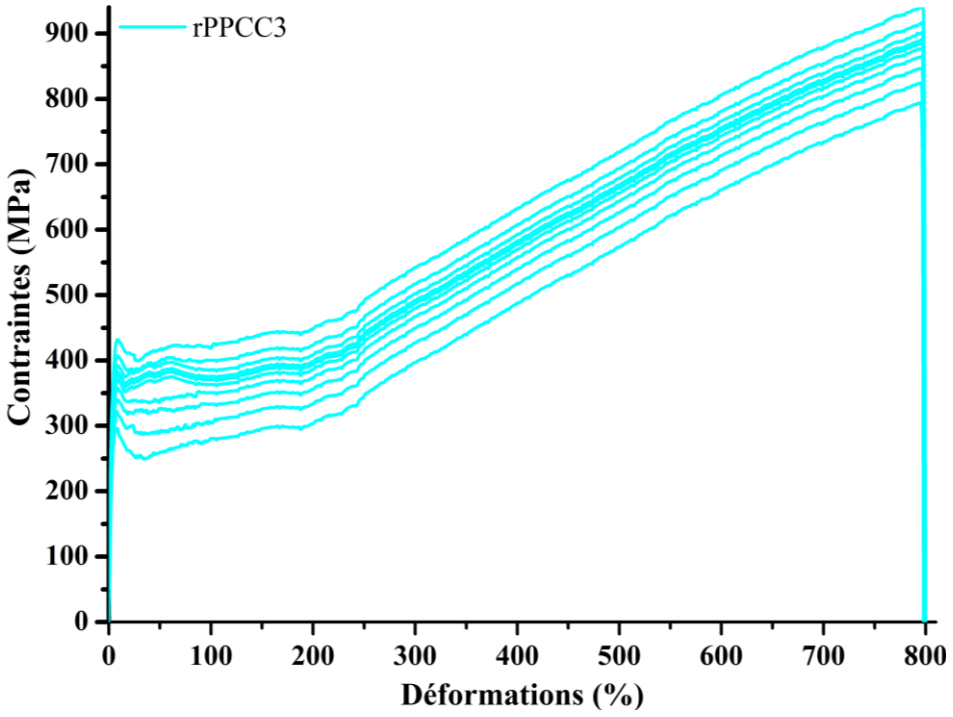


Figure 4 : Courbes contraintes en fonction des déformations pour les filaments rPPCC3

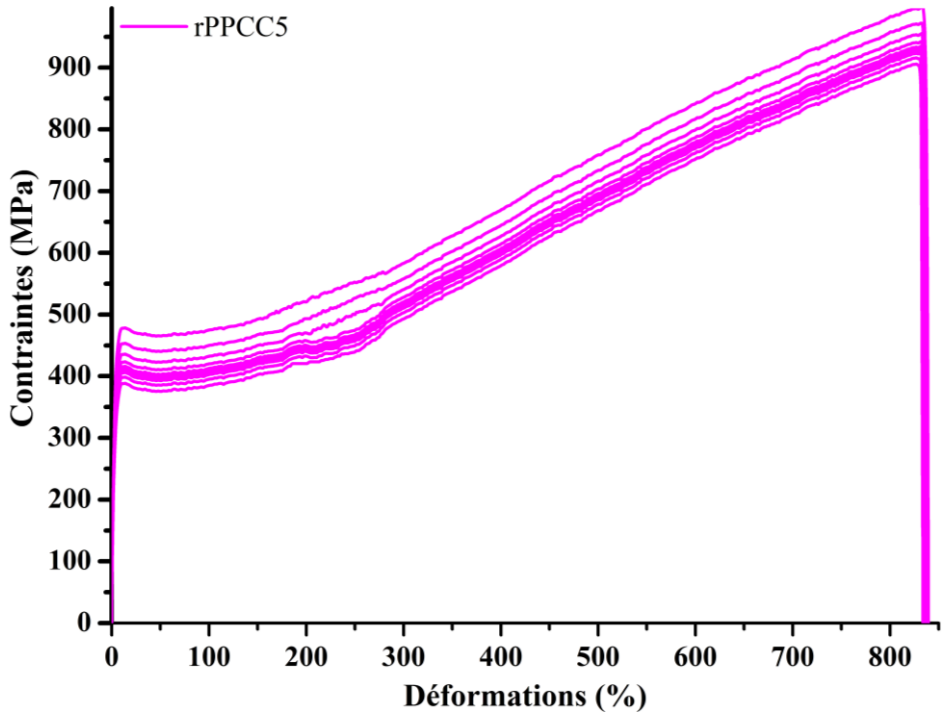


Figure 5 : Courbes contraintes en fonction des déformations pour les filaments rPPCC5

III. Essais de rigidité à la flexion

Tableau 3 : Résultats expérimentaux des essais de flexion sur filaments

Echantillons	Rigidité de flexion (gf.cm²/cm)	Hystérésis de flexion (gf.cm/cm)
rPP	0,0351	0,0181
rPP	0,0353	0,0187
rPP	0,0341	0,0192
rPP	0,0371	0,0185
rPP	0,0338	0,0187
Moyenne	**0,035**	**0,0186**
Ecart type	**0,00129**	**0,000397**
CV	**3,697**	**2,132**
rPPCC1	0,0662	0,0246
rPPCC1	0,064	0,0391
rPPCC1	0,0621	0,0357
rPPCC1	0,0685	0,029
rPPCC1	0,0615	0,0249
Moyenne	**0,0644**	**0,0306**
Ecart type	**0,00291**	**0,00650**
CV	**4,515**	**21,218**
rPPCC3	0,0918	0,0560
rPPCC3	0,0974	0,0568
rPPCC3	0,0835	0,0553
rPPCC3	0,0752	0,0391
rPPCC3	0,0945	0,055
Moyenne	**0,088**	**0,0524**
Ecart type	**0,00905**	**0,00748**
CV	**10,234**	**14,282**
rPPCC5	0,11107	0,08
rPPCC5	0,1655	0,0799
rPPCC5	0,1513	0,0819
rPPCC5	0,1679	0,0568
rPPCC5	0,2030	0,0553
Moyenne	**0,1597**	**0,0707**
Ecart type	**0,0332**	**0,0134**
CV	**20,787**	**19,045**

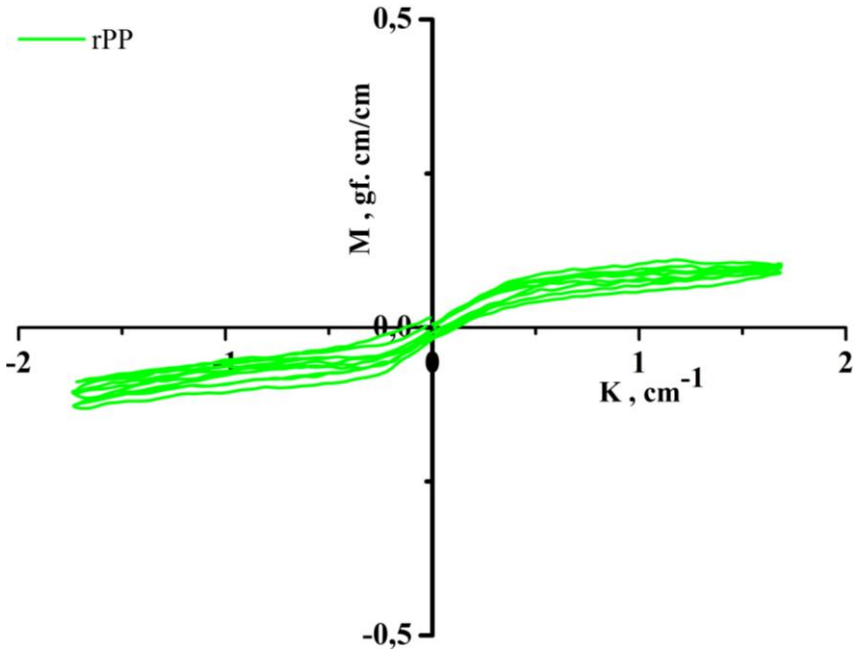


Figure 6 : Diagrammes de flexions des filaments de rPP

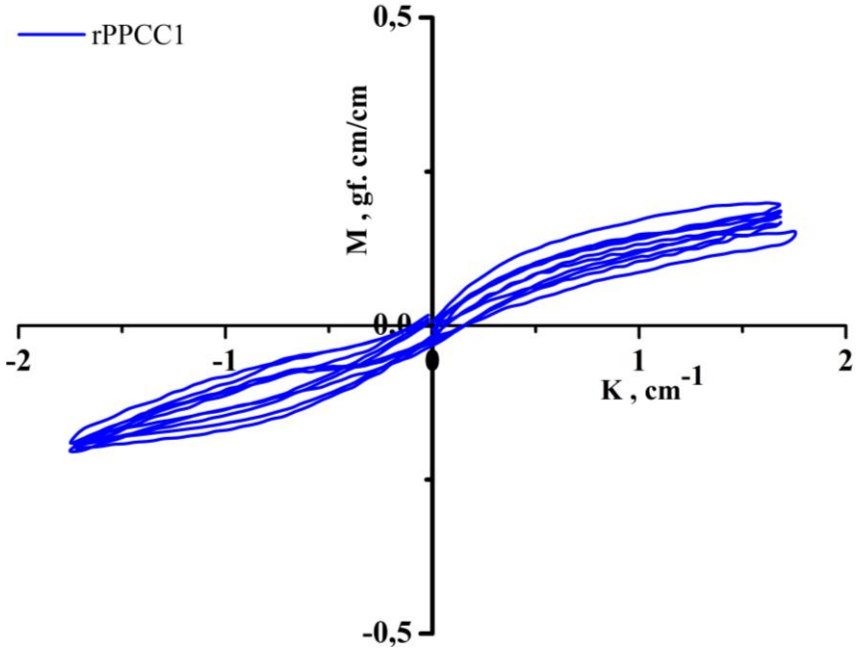


Figure 7 : Diagrammes de flexions des filaments de rPPCC1

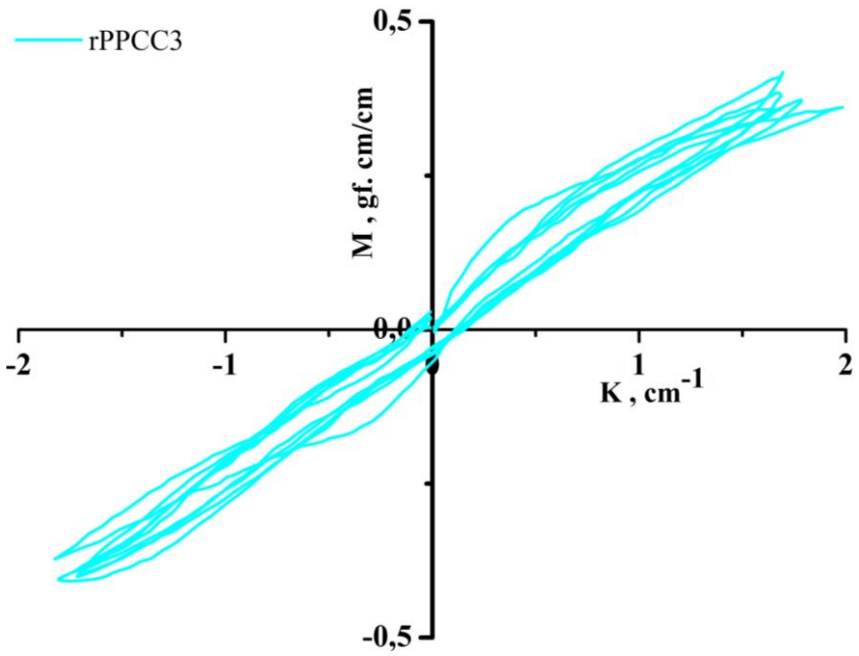


Figure 8 : Diagrammes de flexions des filaments de rPPCC3

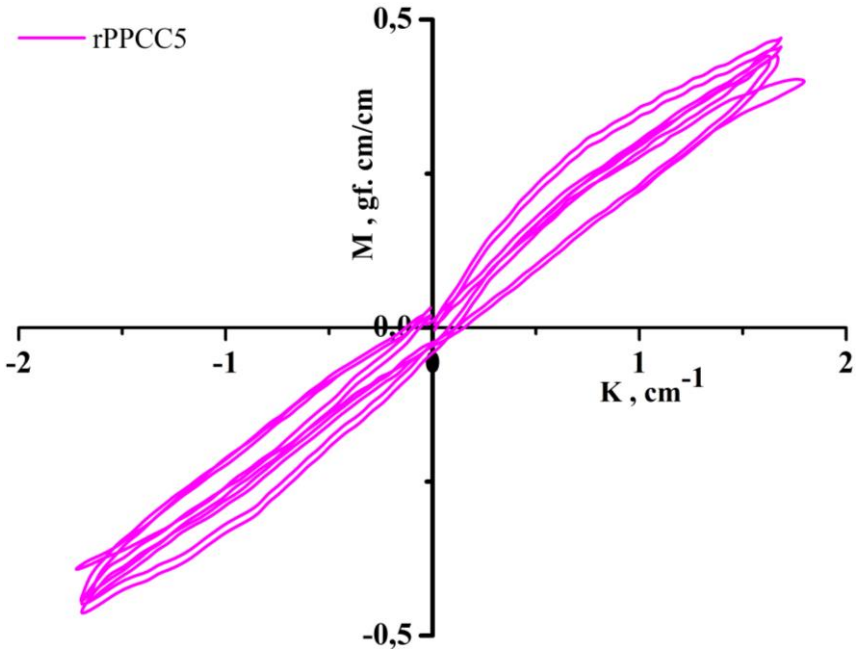


Figure 9 : Diagrammes de flexions des filaments de rPPCC5