

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعد دحلب - البليدة 1

Université SAAD DAHLAB – Blida 1



Faculté des Sciences
Département de Chimie



Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de Master

En : Chimie Appliquée

Thème :

Valorisation de déchets de l'encre et préparation des composites (PEBD/PSc/PN)

Présenté par :

PSAILIA Imène

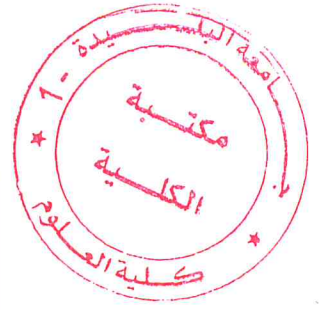
SEHIL Fatma

Devant le jury composé de :

M. M ^{ed} .Kars	Maitre de conférences	USD Blida 1	Président
M. A. Ouradi	Maitre de conférences	USD Blida 1	Examineur
M. S.HAMMANI	Maitre de conférences	USD Blida 1	Promoteur
Mme A.Bessi	Maitre assistante	USD Blida 1	Co-promotrice

BLIDA , Octobre 2018

MA-540-148-1



REMERCIEMENTS

En préambule à ce mémoire, nous remercions ALLAH, le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements et notre profonde gratitude à M.S.HAMMANI Maître de conférences à l'université Blida 01, qui a dirigé ce travail. Son ouverture intellectuelle, sa disponibilité et sa passion nous ont permis de progresser et d'apprendre beaucoup en le côtoyant. Nous espérons que ce travail sera à la hauteur de ses expériences.

Un grand merci également à Madame .A.BESSI pour leurs efforts et leurs aides qui nous a prêté pour la concrétisation de ce travail.

Nos sincères remerciements s'adressent à Mr.M.KARS, Maître de conférence à l'université de Blida 01, d'avoir accepté de présider le jury.

Nous adressons nos vifs remerciements à M.A.OURADI Maître de conférences à l'université de Blida 01, qui a bien accepté d'examiner ce travail et de participer au jury

Et si un jour nous avons pu commencer cette merveilleuse expérience, c'est grâce à Mr.Y.Bal, professeur à l'université Blida 01, que nous remercions infiniment.

On aimerait bien remercier l'ensemble de l'équipe du laboratoire de chimie de faculté des sciences USD Blida 01 pour leur accueil bienveillant et leurs conseils avisés, et cela malgré leur emploi du temps chargé.

Un gros merci également à nos familles pour leurs soutiens aussi bien morale que financier et pour leurs sacrifices

Finalement, nous remercions tous ceux qui ont contribué de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Nous dédions cet humble et modeste travail avec grand
Amour, sincérité et fierté :

A nos chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de nos études,

A nos chères sœurs, pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A nos chers frères, pour leur appui et leur encouragement,

A nos chers professeurs en témoignage de fraternité, avec nos
souhais de bonheurs de santé et de succès

A toutes nos familles, pour leur soutien tout au long de nos parcours universitaire,

A tous nos amies et toute personne compulsant ce modeste travail.

Résumé

Notre travail est dédié à la valorisation des déchets industriels et la protection de l'environnement sans oublier l'aspect économique. Le déchet de l'encre des imprimantes et photocopieuses a été récupéré sous forme de poudre noire. Afin de protéger l'environnement et redonner une nouvelle vie à ce déchet, nous avons utilisé cette poudre noire (PN) comme renforts dans les polymères dans le but de donner de nouvelles propriétés à ces composites. La poudre noire (PN) est traitée par voie chimique (H_2SO_4 et HNO_3) et par voie thermique (calcination). Ces traitements ont pour but de déterminer le pourcentage de la partie organique et inorganique. Les spectres IR montre que le H_2SO_4 n'a pas d'influence sur PN. Par contre, le spectre IR montre que la calcination a une influence capitale sur la PN d'où l'élimination de la partie organique. Les résultats MEB montre que suivant le contraste que la PN contient une partie organique de contraste opaque et une phase inorganique lumineuse et de faible taille, cela a été confirmé par la calcination de la PN, le résultat montre que le rapport entre la phase organique/inorganique est de l'ordre de 1.35. Afin d'atteindre un seuil de percolation très faible, nous avons dispersée cette poudre (traitée et non traitée) dans un mélange de polymère immiscible polyéthylène basse densité/polystyrène choc (PEBD/PSc) à différente concentration. Les micrographes montrent que la PN est dispersée soit au niveau de l'interface ou à l'intérieur des filaments de la phase dispersée. Les spectres IR montrent aussi que à partir de 10% de PN commencent à être visible sur les composites.

Abstract

The aim of our work is dedicated to the industrial waste recovery and the protection of the environment without forgetting the economic aspect. Waste ink from printers and copiers has been recovered as a black powder. In order to protect the environment and give new life to this waste, the black powder (BP) was used as reinforcements in the polymers in order to give new properties to these composites. Black powder (BP) is treated chemically with (H_2SO_4 and HNO_3) or by thermal process (calcination). The goal of these treatments is the determination of the percentage of the organic and inorganic part. IR spectra show that H_2SO_4 has no

influence on BP. On the other hand, the IR spectrum shows that calcination has a major influence on the BP, hence the elimination of the organic part. The SEM results show that, according to the contrast that the BP contains an organic part opaque contrast and a light inorganic phase with a small size, this has been confirmed by the calcination of the BP, the result shows that the ratio between the organic phase/inorganic is of the order of 1.38. In order to achieve a very low percolation threshold, this powder (treated and untreated) was dispersed in a blend of immiscible polyethylene base density/high impact polystyrene (LDPE/HIPS) at different concentrations. The micrographs show that the BP is dispersed either at the interface or inside the filaments of the dispersed phase. The IR spectra also show that the BP spectra begin to be visible on the composites from 10% of the BP.

ملخص

عملنا مكرس لاستعادة النفايات الصناعية وحماية البيئة دون نسيان الجانب الاقتصادي. تم استرجاع حبر النفايات من الطابعات وآلات النسخ كمسحوق أسود. من أجل حماية البيئة وإعطاء حياة جديدة لهذه النفايات ، تم استخدام هذا المسحوق الأسود (PN) كتعزيزات في البوليمرات من أجل إعطاء خصائص جديدة لهذه المركبات. يتم التعامل مع مسحوق أسود (PN) كيميائياً (H_2SO_4 و HNO_3) أو حرارياً (التكليس). تهدف هذه العلاجات إلى تحديد النسبة المئوية للجزء العضوي وغير العضوي. تظهر أطيف الأشعة تحت الحمراء أن H_2SO_4 ليس لها أي تأثير على PN. من ناحية أخرى، يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء أن التكليس له تأثير كبير على PN ، وبالتالي القضاء على الجزء العضوي. تظهر نتائج MEB أنه ، وفقاً للنتيجة التي أظهرت أن المسحوق الأسود يحتوي على جزء عضوي في المنطقة الكثيفة وجزء غير عضوي في المنطقة المضاءة بأحجام صغيرة ، وهذا ما أكدته من قبل تجربة تكليس ال PN ، والنتيجة تظهر أن النسبة بين الكتلة العضوية / الكتلة الغير العضوية هي 1.35. من أجل الوصول الى عتبة تخفيض منخفضة جداً ، تم توزيع هذا المسحوق (المعالج وغير المعالج) في خليط بوليميرات غير متجانسة (البولوي إيثيلين قليل الكثافة / البولويستيران عالي التأثير ((PEBD / PSc)) بتركيزات مختلفة. تظهر صور الميكروسكوب أن PN موزع إما في الواجهة أو داخل خيوط المنطقة الفاصلة بين البوليميرين. تظهر أطيف الأشعة تحت الحمراء أيضاً أنه بدءاً من 10% من PN ، نلاحظ أن أطيف PN تبدأ في الظهور على المركبات.

Sommaire

Résumé	
Remerciement	
Dédicaces	
Symboles	
Abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction.....	3
I.2. Noire de carbone.....	3
I.2.1. Définition du noir de carbone.....	3
I.2.2. Extraction du noir de carbone.....	3
I.2.2.1. Procédé Fabrication du noir de fumée.....	3
I.2.2.2. Fabrication du noir de carbone par fourneau.....	4
I. 2.2.3. Fabrication du noir d'acétylène.....	4
I.2.2.4. Fabrication du noir de tunnel.....	4
I.2.3. Utilisation du noir de carbone	4
I.2.4. Principaux types de noire de carbone.....	5
I.2.5. Nanoparticules de noire de carbone.....	6
I.2.5.1. Nomenclature et structures.....	6
I.3. L'encre des imprimantes et photocopieuses	7
I.4. Composites et nanocomposites.....	8
I.4.1. Définition, intérêts et différences avec les composites « classiques».....	8
I.4.2. Avantage et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères.....	8
I.4.3. Composites nanocomposites à matrice polymère.....	9
I.4.4. Composites et nanocomposites à renforts charge carbonée.....	9
I.5. Conductivité des composites et nanocomposites.....	9
I.6. Phénomène de migration des renforts dans les mélanges des polymères.....	10
immiscibles .	
I.7. Conductivité électrique des composites.....	11
I.8. Polymères.....	12
I.8.1. Définition des polymères	12
I.8.2. Polyéthylène basse densité (PEBD).....	13
I.8.3. Polystyrène choc (PSc).....	13
I.8.4. Définition des mélanges polymériques.....	14
I.8.4.1. Mélange miscible.....	14
I.8.4.2. Mélange immiscible.....	14
I.8.4.3. Mélange compatible.....	14
I.8.4.4. Compatibilisation.....	14
I.8.5. Propriétés des mélanges de polymères.....	14

I.8.6. Méthodes de préparation des mélanges de polymères (techniques de mélangeage).....	15
I.8.6.1. Extrusion ou malaxage à l'état fondu.....	15
I.8.6.2. Mélange en solution.....	16
I.8.7. Caractéristiques physico-chimiques des mélanges des polymères.....	16
I.8.7.1. mélanges miscible.....	16
I.8.7.2. mélanges immiscible.....	16
I.8.7.3. phénomènes interraciaux dans les mélanges hétérogènes	16
I.9. Les mélanges polyéthylène basse densité/polystyrène choc (PEBD/PSc).....	17
I.9.1. Les charges minérales et vieillissement des polymères.....	17
I.9.2. Comportement mécanique des polymères nano-chargés	17
I.9.3. Nature de la matrice.....	18
I.9.4. Nature et morphologie des charges.....	18
I.9.5. Interface charges/matrice.....	18
I.10. Généralités sur les polymères conducteurs	19
I.10.1. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	19
I.10.2. Les polymères conducteurs extrinsèques ou polymères conducteurs	20
composites (CPC)	
I.10.3. Phénomène de percolation.....	20
I.11. Conclusion.....	22

Chapitre II : matériels et méthodes expérimentales

II.1. Introduction.....	23
II.2. Plan de travail	24
II.3. Méthodes de caractérisation de poudre noire.....	25
II.3.1. Spectroscopie Infra Rouge	25
II.3.1.1. Matériel utilisé	25
II.3.2. Diffractomètre de rayons X	26
II.3.3. Micromètre manuel	27
II.3.4. Le microscope électronique à balayage (MEB)	27
II.4. Matériels utilisés	29
II.5. Matériaux utilisées.....	29
II.5.1. Polyéthylène basse densité	29
II.5.2. Polystyrène choc	29
II.5.3. Les solvants.....	30
a. Xylène ou diméthylbenzène	30
b. Tétrahydrofurane (THF)	30
II.5.4. Renforts	31
II.6. Protocole expérimental.....	31
II.6.1. Purification de la poudre noire (PN).....	31
a. Traitement par acide nitrique (HNO ₃).....	31
b. Traitement par acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	32
c. Traitement thermique	32
II.6.2. Dissolutions des polymères.....	33
1. Dissolution de polystyrène choc (PSc)	33
2. Dissolution du polyéthylène base densité (PEBD)	33

II.6.3. Préparation des mélanges.....	33
II.7. Obtention d'un film polymérique.....	34
II.7.1. Objectifs	34
II.7.2. Mode opératoire pour la préparation des composites.....	35

Chapitre III : résultats et discussions

III.1. Introduction	37
III.2. Caractérisation de la poudre noire récupérée des photocopieuses.....	38
III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	38
III.2.2. Interprétation.....	39
III.2.3. caractérisation spectroscopique infrarouge	40
III.2.4 . Interprétation.....	43
III.2.5. Caractérisation de la poudre noire récupérée par MEB.....	44
III.2.6. Détermination de la phase organique et inorganique dans la PN.....	45
III.3. Caractérisation des films composites.....	46
III.3.1. Mesure d'épaisseur.....	46
III.3.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	46
III.3.3. Caractérisation spectroscopique des films.....	51
III.3.3.1. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IRTF des films vierges.....	51
III.3.3.2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IRTF des films dopés.....	52
III.3.4. Etude de la localisation de la poudre noire dans le composite.....	54
III.4. Conclusion	55
Conclusion générale.....	56
Référence bibliographique	

Liste des figures :

N° de figure	Titres de figures	N° de page
Figure I.1	Représentations du diamant et du graphite par modèle moléculaire boules-bâtonnets.	5
Figure I.2	Représentations de formes allotropiques du carbone d'hybridation sp^2 par modèle moléculaire boules-bâtonnets.	6
Figure I.3	Vue en coupe d'une particule de noire de carbone.	7
Figure I.4	Variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des inclusions conductrices.	12
Figure I.5	Description de la dispersion des particules dans la matrice polymère : (a) $\varnothing < \varnothing_c$ (b) $\varnothing \approx \varnothing_c$ et (c) $\varnothing > \varnothing_c$.	21
Figure II.1	Organigramme de la partie expérimentale	24
Figure II.2	Appareil spectroscopique FT/IR 4100.	26
Figure II.3.	Appareil DRX model D2 PHASER BRUKER	26
Figure II.4.	Photo du micromètre manuel (palmer).	27
Figure II.5.	Schéma du trajet des électrons dans un microscope électronique à balayage. Après avoir été focalisés par des lentilles les électrons frappent l'objet et des électrons secondaires sont émis et collectés afin de reconstituer l'image.	28
Figure II.6	Microscope Electronique à Balayage Jeol JSM 6360LV	29
Figure II.7	Traitement de poudre noire par HNO_3	31
Figure II.8	Traitement de PN par H_2SO_4	32
Figure II.9	Poudre récupérée avant et après calcination à $600^\circ C$.	32
Figure II.10	Récapitulatif de l'ensemble des opérations de préparation d'un composite	36
Figure III.1	spectre DRX de la poudre NC récupéré avant et après le traitement.	39
Figure III.2	Spectres infrarouge : (a) PN récupérée ; (b) PN récupérée (traitée par l'acide nitrique) ; (c) PN récupérée (traitée par l'acide sulfurique) ; (d) PN récupérée (calcinée à $600^\circ C$ pendant 1 h).	43
Figure III.3	Micrographe MEB de la poudre noire récupérée à différents agrandissement.	45
Figure III.4	micrographe MEB des composites (80%PEBD/20%PSc/2% PN (non traité)).	47
Figure III.5	micrographe MEB des composites (80%PEBD/20%PSc/2% PN (traité)).	48
Figure III.6	micrographe MEB des composites (PEBD80%/PSc20%/6% PN non traité).	49
Figure III.7	micrographe MEB des composites (80%PEBD/20%PSc/6% PN (traité)).	50
Figure III.8	Spectres infrarouges des polymères PEBD, PSc, mélange PEBD/PSc (80/20).	51
Figure III.9	Spectres infrarouge des mélanges PEBD/PSc/PNx : x(0%, 2%, 6%, 10% et 20%.)	52

Figure III.10	Spectres infrarouge de mélange PEBD/PSc vierge et dopé par 20 % de la PN récupérée sans traitement et la PN traitée par l'acide sulfurique .	53
Figure III.11	Variation de la masse de l'échantillon en fonction du temps d'extraction.	54

Liste des Tableaux :

N° de tableau	Titre de tableau	N° de page
Tableau I.1	Avantages et inconvénients du noir de carbone	9
Tableau II.1	Caractéristiques du polyéthylène base densité.	29
Tableau II.2	Caractéristiques du Polystyrène choc.	30
Tableau II.3	Caractéristiques chimiques du xylène.	30
Tableau II.4	Caractéristiques chimiques du Tétrahydrofurane (THF).	30
Tableau II.5	Les différentes formulations utilisées.	34
Tableau III.1	Attribution des bandes IR de PEBD vierge.	51
Tableau III.2	Attribution des bandes IR de PSc vierge .	52

ABREVIATIONS

PN	Poudre Noire
NC	Noir de Carbone
CNT	Nanotube de Carbone
CNP	Nanoparticule de Carbone
PEBD	Polyéthylène Basse Densité
PSc	Polystyrène Choc
PS	Polystyrène
DRX	Diffractomètre de rayons X
IRTF	Spectrométrie Infrarouge à Transformé de Fourier
IR	Infrarouge
CES	Chromatographie à Exclusion Stérique
THF	Tétrahydrofurane
PET	Polyethylene Terephthalate
PE	Polyethylene
PCI	Polymères conducteurs intrinsèques
CPC	Polymères conducteurs composites
MEB	Microscope Electronique à Balayage
KBr	Bromure de potassium
CDTA	Centre de développement des technologies avancées
BD	Polybutadiène

SYMBOLES

μm	micromètre
nm	nanomètre
°	degré
°C	degré Celsius
s	seconde
Cm	centimètre
%	pourcent
L	litre
Kg	kilogramme
m^3	mètre cube
T_g	Température de la transition vitreuse
X_a, X_b	fonctions massiques des constituants
π	Pi (constante d'Archimède)
σ_0	la conductivité électrique des inclusions conductrices
t	l'exposant critique
σ	conductivité électrique
\emptyset	taux massique de particules
\emptyset_c	taux de percolation
mg	milligramme
kV	kilo Volt
g	gramme
min	minute
P	Pression
M	Masse molaire
T	Température
h	heure
pH	potentiel hydrogène
MPa	Mega Pascal

Introduction générale

La gestion des matières résiduelles demeure une préoccupation environnementale dans presque tous les pays. La conservation des ressources naturelles et de l'énergie est le défi environnemental le plus convoité dans la gestion des matières résiduelles parmi d'autres tels que la qualité de l'air, des eaux de surface et des eaux souterraines. C'est dans ce contexte que plusieurs matières résiduelles courantes comme les papiers, les cartons, les verres, les métaux et les plastiques ont pu bénéficier des systèmes de collecte, de recyclage ou de valorisation qui semblent aujourd'hui bien maîtrisés de façon générale dans presque tous les pays du monde [1]. Les toners après leur utilisation contiennent presque plus de la moitié de l'encre sous forme de poudre, cette dernière contient différents constituants (organique et inorganique). La récupération de cette poudre pour lui redonner une deuxième vie est une opportunité pour d'une part protéger l'environnement et d'autre part bénéficier économiquement de cette poudre noire.

Dans notre étude, la poudre noire est récupérée du tonner des photocopieuses de notre université. Cette poudre noire est dispersée dans un mélange de polymères, afin de lui conférer de nouvelles propriétés (mécaniques, rhéologiques ou électriques). L'objectif de ce chapitre est de faire un résumé général des connaissances concernant les nanoparticules de la poudre noire (récupérée de l'encre des photocopieuses) pour cela on mentionne l'origine, les procédés de fabrication, les principaux types et ses applications. Ensuite, une partie concernant les composites à matrice polymère, la conductivité des composites et la migration des nanoparticules dans un mélange de polymères immiscibles. Enfin, une partie comporte les différents types de mélange de polymère, les propriétés et la méthode de préparation de ces mélanges, le comportement mécanique des polymères nano-chargés et les généralités sur les polymères conducteurs.

Le deuxième chapitre de ce travail consiste à présenter l'ensemble des techniques de préparation des composites ainsi que les techniques de caractérisation de ces formules préparées. Les polymères (polyéthylène basse densité, polystyrène choc) utilisés pour préparer les mélanges et les renforts (poudre noire récupérée de l'encre des photocopieuses) ont été présentés en détail. Pour se faire démarquer des autres études qui ont déjà été faites dans ce domaine, notre étude a deux dimensions l'aspect

environnemental 'récupération des déchets' et économique d'où on donne une deuxième vie à ce type de déchet.

Les techniques de caractérisation qu'on va utiliser pour effectuer cette étude sont les suivantes : La diffraction des rayons X (DRX) ; La spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF) ; Micromètre ; Microscope électronique à balayage (MEB) ; Conductivité électrique.

Le troisième chapitre est dédié complètement à la présentation des résultats de traitement de la poudre de l'encre récupérée des photocopieuses et le l'insertion de cette dernière dans un mélange de polymère. Comme il a été présenté dans le chapitre précédent, le traitement de la poudre a été réalisé par l'utilisation de deux acides (traitement chimique) et un traitement thermique (calcination). Les composites à base de polyéthylène base densité/polystyrène choc/poudre noire (PEBD/PSc/PN) ont été préparés par la méthode de mélangeage en solution/évaporation.

Dans la première partie, nous avons étudié l'effet de traitement (chimique et thermique) sur la poudre noire récupérée (PN).

Dans la deuxième partie, nous avons procédé à la dispersion des particules de PN récupérée sans traitement et avec traitement par l'acide sulfurique dans le mélange de polymère immiscible (PEBD/PSc). Le film composite a été analysé par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie infrarouge. Le but de l'insertion d'un renfort inorganique dans une matrice organique est d'améliorer certaines caractéristique (propriétés mécanique, électrique, barrière) dans notre cas on va s'intéressé plus particulièrement à la conduction électrique.

Chapitre I
Etude bibliographique

I.1. Introduction

L'objectif de cette partie est de faire un résumé général des connaissances concernant les nanoparticules de la poudre noire (récupérée de l'encre des photocopieuses) pour cela on mentionne l'origine, procédés de fabrications, principaux types et ses applications. Ensuite, une partie concernant composites à matrice polymère, conductivité des composites et la migration des nanoparticules dans un mélange de polymères immiscibles. Enfin, une partie comporte les différents types de mélange de polymère, propriété et méthode de préparation de ces mélanges, comportement mécanique des polymères nano-chargés et généralités sur les polymères conducteurs. Peu d'études qui ont été faite sur ce sujet à notre connaissance.

I.2. Noire de carbone

I.2.1. Définition du noir de carbone

Le noir de carbone est un composé organique qui prend la forme amorphe. Il n'a pas d'odeur, est massivement produit par l'industrie de la pétrochimie, par combustion incomplète d'hydrocarbure ou d'huile végétale. Les différents noirs de carbone se présentent sous forme de poudres constituées de particules sphériques de 10 à 500 nm, qui forment des agrégats de 100 à 800 nm ; ces agrégats peuvent former des agglomérats de 1 à 100 μm ou être transformés en granules de 0,1 à 1mm [2].

I.2.2. Extraction du noir de carbone

Ils existent plusieurs procédés de fabrication de noir de carbone.

I.2.2.1. Procédé Fabrication du noir de fumée

Initialement produit en Chine par combustion incomplète dans des lampes à huile destinées à fournir le pigment de l'encre de Chine, en 1912 on a découvert ses qualités exceptionnelles de renforcement des pneumatiques en caoutchouc; (particules de 50–100 nm de diamètre) [3].

1.2.2.2. Fabrication du noir de carbone par fourneau

Obtenu par combustion incomplète de gaz naturel ou de résidus pétroliers lourds, ce type de carbone est la forme la plus commercialisée (95%), la taille de ces particules varie entre 10–80 nm [3].

1.2.2.3. Fabrication du noir d'acétylène

Obtenu par craquage de l'acétylène dans des températures de plus de 2000°C, il est l'un des noirs de carbone les plus purs, il possède un caractère conducteur marqué, et il présente une très forte agrégation, (particules de 35–70 nm de diamètre) [3].

1.2.2.4. Fabrication du noir de tunnel

Produit par combustion incomplète de gaz naturel vers la fin du 19^{ème} siècle, n'est pratiquement plus fabriqué actuellement. C'était la forme la plus commercialisée au début du 20^{ème} pour le caoutchouc et les pigments (sa production est actuellement interrompue sauf en Allemagne).

Ces particularités : granulométrie très fine, faible degré d'agrégation, (particules de 10–30 nm) [3].

1.2.3. Utilisation du noir de carbone

Plus de 35 types de noir de carbone de qualité différente sont commercialisés comme charge, essentiellement pour le caoutchouc, et environ 80 différents types sont vendus comme pigments ou pour des applications spéciales. Le noir de carbone est utilisé comme pigment ou dans la fabrication des encres, mais sert également de charge dans certains matériaux par exemple : caoutchoute pour les pneus, et dans certaines peintures. Il a été très utilisé dans le papier carbone et les rubans noirs de machine à écrire, puis dans les poudres électrostatiques noires de photocopieuse.

Le noir de carbone est utilisé en laboratoire afin d'augmenter le point de fusion de certains produits en solution; il est utilisé dans les opérations de purification, car il absorbe les impuretés colorées dissoutes et fixe la matière en suspension, formant ainsi des agrégats d'impureté, facile à séparer par filtration .Le noir de carbone est aussi utilisé comme colorant [3].

I.2.4. Principaux types de noire de carbone

Le carbone élémentaire existe sous plusieurs formes allotropiques naturelles telles que le diamant et le graphite. Le premier consiste en un réseau étendu d'atomes de carbone d'hybridation sp^3 , alors que le second réseau ne contient que des atomes de carbone hybridés sp^2 . Ces deux structures, dont l'organisation spatiale des atomes est régulière et périodique, sont dites cristallines. Au contraire, le carbone amorphe se différencie par l'absence d'ordre positionnel des atomes à longue distance.

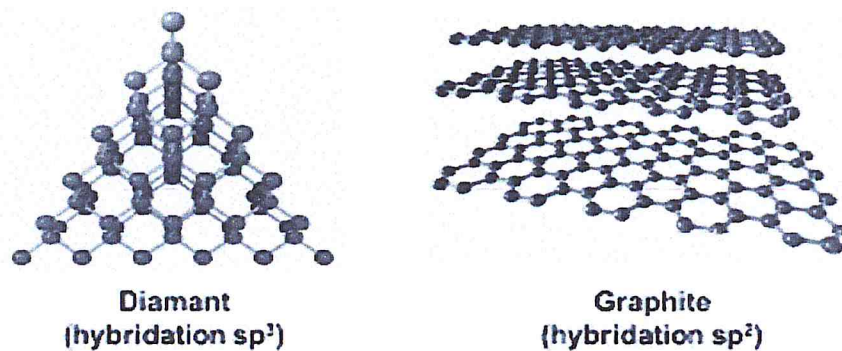


Figure I.1 : Représentations du diamant et du graphite par modèle moléculaire boules-bâtonnets [4].

Il est connu depuis plusieurs années déjà que d'autres formes allotropiques du carbone peuvent se former naturellement. Ces formes se différencient par des altérations dans le motif de liaisons périodiques du diamant ou du graphite.

En 1985, une molécule de carbone sphérique, appelée le buckminster fullerène et abrégée C_{60} , fut découverte par Kroto, Curl et Smalley, qui leur a valu le prix Nobel de chimie en 1996 [5]. Cette structure est composée de 60 atomes de carbone d'hybridation sp^2 , formant 20 hexagones et 12 pentagones dont les sommets représentent les atomes de carbone et les arêtes les liaisons covalentes qui les unissent. Cette découverte a mené à la formation de la famille des fullerènes qui inclue les molécules de carbone sphériques et ellipsoïdes creuses comme le C_{60} , le C_{70} et autres formes tubulaires.

C'est en 1991 que Sumio Iijima fit la première synthèse de nanotubes de carbone (CNT), une structure composée de feuillets d'atomes de carbone d'hybridation sp^2

enroulés sur eux-mêmes de façon à former un tube [6]. Plus tard, en 2004, Geim et Novoselov ont redécouvert, isolé et caractérisé le graphène:

Le graphène : c'est une couche monoatomique d'atomes de carbone d'hybridation sp^2 arrangés en un réseau hexagonal bidimensionnel [7]. Cette structure est à la base du graphite, des nanotubes de carbone ainsi que des fullerènes qui ont été présentés ci-dessous.

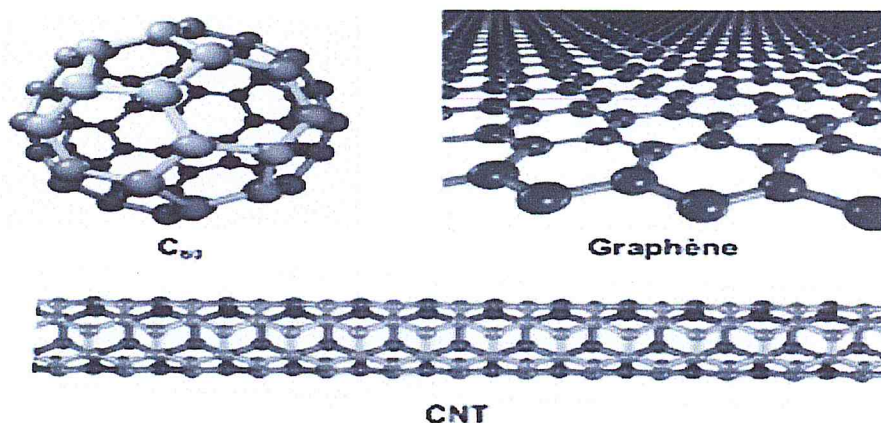


Figure I.2 : Représentations de formes allotropiques du carbone d'hybridation sp^2 par modèle moléculaire boules-bâtonnets [4].

I.2.5. Nanoparticules de noire de carbone

I.2.5.1. Nomenclature et structures

Le terme « nanoparticule de carbone » est utilisé, de façon assez générale, pour caractériser plusieurs matériaux de carbone dont la taille est nanométrique. Les CNP sont souvent aussi rapportées sous le nom de « point de carbone », dont la définition plus rigoureuse stipule qu'au moins l'une des dimensions est inférieure à 10 nm en taille, et que la fluorescence fait partie des propriétés intrinsèques du matériau.[8] Au niveau de la structure atomique, les CNP sont constituées d'atomes de carbone d'hybridation sp^2 et/ou sp^3 ainsi que de groupements fonctionnels oxygénés et/ou azotés.

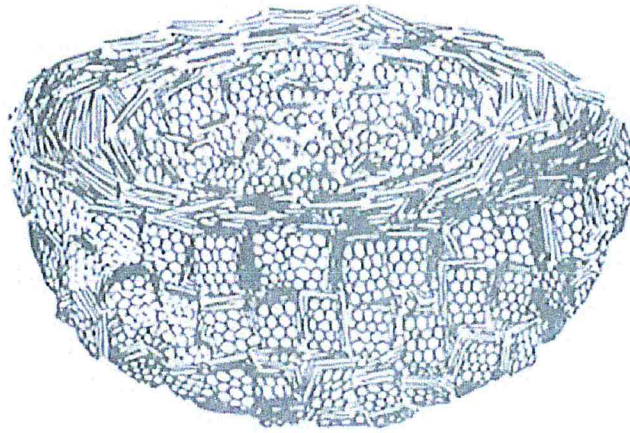


Figure 1.3 : Vue en coupe d'une particule de noir de carbone [9]

I.3. L'encre des imprimantes et photocopieuses :

Les composants de base des encres sont les polymères, les résines, les pigments ou les colorants, l'oxyde de fer, la silice amorphe, les agents de contrôle de charge, la cire de paraffine, les tensioactifs et d'autres additifs inorganiques / organiques. La composition réelle de ces encres diffère d'un fabricant à l'autre et est gardée secrète dans le but de rendre ses propriétés uniques.

Cependant, certains polymères comme le polyester, le polystyrène ou le polyacrylate se retrouvent couramment dans la plupart des toners. Ces polymères permettent une fabrication efficace des particules et un point de fusion plus faible pour permettre une fusion thermique rapide [10]. Des colorants et des pigments sont ajoutés pour donner une couleur spécifique aux toners. Certains des pigments susceptibles d'être présents sont les azo-pigments, les acétamides, le violet de méthyle, la nigrosine, le bleu de Victoria, les phtalocyanines, le noir de carbone et les quinacridones. Les agents de contrôle de charge tels que l'oxyde de fer permettent d'obtenir les caractéristiques de charge du toner.

Les caractéristiques de tribo-charge, la transparence et les caractéristiques d'écoulement de chaque particule de toner sont maintenues à l'aide d'additifs de surface tels que la silice, les oxydes de titane et les sels organométalliques. Certains autres composants, par exemple; les surfactants, la cire de paraffine, améliorent l'adhérence des particules de toner à la surface du papier tout en évitant qu'elles ne collent aux rouleaux de fixation chauffés [10,11,12]. Bien que la composition du toner

et la conception des dispositifs d'impression variée suivant des fabricants, le processus d'électrophotographie reste le même.

I.4. Composites et nanocomposites

I.4.1. Définition, intérêts et différences avec les composites « classiques »

Les matériaux composites sont formés d'une matrice contenant des inhomogénéités (de l'ordre du micron) qui sont beaucoup plus grandes que les atomes mais suffisamment petites pour que ces matériaux soient homogènes à l'échelle macroscopique [13].

Parmi les matériaux composites on peut citer des composites naturels tels que le bois mais aussi synthétiques tels que la gomme d'un pneumatique qui outre la résine élastomère contient également du noir de carbone ou de la silice. Les nanocomposites sont également composés d'une matrice contenant des charges. La différence par rapport aux matériaux composites classiques provient du fait que les charges possèdent au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Ces nanocharges peuvent être monodimensionnelles (NTC), bidimensionnelles (argiles en feuillets) ou encore tridimensionnelles (nanosphères).

Les NC présentent plusieurs intérêts par rapport aux composites classiques. Un premier intérêt réside dans la surface interfaciale entre les nanocharges et la matrice. Pour un poids donné, les nanoparticules présentent une surface d'échange beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique. Les nanocomposites ont donc de meilleures propriétés comparativement aux composites classiques, comme par exemple une meilleure répartition des contraintes à l'intérieur de la matrice. Bien que l'ajout de charges microscopiques dans une matrice permette d'améliorer quelques propriétés, cela se fait au détriment d'autres propriétés. Les NC présentent souvent des propriétés similaires aux composites classiques mais pour des teneurs en charges jusque 20 fois inférieures.

I.4.2. Avantage et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères

Les avantages et les inconvénients du noir de carbone sur les matrices polymériques [14] sont illustrés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.1. Avantages et inconvénients du noir de carbone :

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">• propriétés mécaniques (ténacité, rigidité)• Barrière aux gaz• Retardateurs de flammes• Expansion thermique• Conductivité thermique• Résistance chimique• Renforcement	<ul style="list-style-type: none">• Augmentation de la viscosité (processabilité)• Difficultés de dispersion• Sédimentation

I.4.3. Composites et nanocomposites à matrice polymère

La deuxième grande famille de nanocomposites regroupe les matériaux à matrice polymère. On peut classer les nanocomposites à matrice polymère en trois sous-familles selon leur découverte et intérêts scientifiques [15]:

- les nanocomposites à renforts de nanofeuillets d'argile.
- les nanocomposites à renforts de nanocharges carbonées.
- les nanocomposites à d'autres types de renforts.

I.4.4. Composites et nanocomposites à renforts charge carbonée

Les matériaux polymères contenant des nanocharges carbonées forment la deuxième grande famille de nanocomposites à matrice polymère. Les fibres de carbone sont bien connues pour leur pouvoir renforçant, déjà depuis quelques décennies. L'engouement naissant des nanotechnologies a permis la synthèse de nouvelles nanocharges carbonées avec un pouvoir renforçant similaire, voire meilleur, que celui des fibres de carbone avec les avantages que leur confère leur aspect nanométrique [13].

I.5. Conductivité des composites et nanocomposites

D'un point de vue électrique, les matériaux peuvent être divisés en trois grandes catégories en fonction de leur conductivité électrique: les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs.

Il est connu que la grande majorité des polymères fait partie des matériaux isolants. Toutefois, l'incorporation de nanoparticules conductrices permet d'accroître leur conductivité à un niveau suffisant pour la protection électromagnétique ($\sim 10^{-2}$ S/cm) [16]. La conductivité électrique d'un nanocomposite est conditionnée par la formation d'un réseau tridimensionnel par des particules conductrices à l'intérieur du polymère [17].

I.6. Phénomène de migration des renforts dans les mélanges des polymères immiscibles

Kun Dai et al. [18] ont préparé des composites polymères pour contrôler la migration de NC d'une phase à une autre. Ils ont utilisés dans leur travail : NC, PET et le PE.

Afin d'explorer la migration des particules NC de la matrice PE vers la surface des microfibrilles PET. Le PE sert de phase continue, tandis que les plus petits domaines sphériques présentent la phase dispersée (PET). Le diamètre des particules de PET est principalement de 1-5 μm . Au début, en raison du temps de mélange limité (30 s), les particules de NC se situent essentiellement dans la phase PE. En d'autres termes, les particules ne migraient toujours pas de la phase PE dans la phase PET. Mais leurs surfaces deviennent plutôt grossières, pouvant résulter de la rayure des particules de NC dans la matrice de PE. En augmentant le temps de mélange à 60 s la plupart des particules de PET restent presque sphériques. De plus, certaines particules apparaissent sous forme d'ellipsoïde ou de fibre. Avec le temps, les particules de NC ont migré avec succès vers la région interne des particules de PET démontrant ainsi la validité de la prédiction pour la distribution sélective des particules NC [19].

Lors de l'évolution morphologique des gouttelettes dispersées, deux processus opposés se produisent lors du mélange: la rupture (par décomposition continue des gouttelettes de PET dispersées) versus coalescence (combinaison des gouttelettes de PET dispersées qui se rapprochent) [20,21,22]. Le cas présent est plus compliqué en raison de l'incorporation de particules de NC. La migration continue des particules de NC en phase PET affecte la fraction volumique et la viscosité de la phase dispersée à la matrice. C'est-à-dire que pour la phase dispersée (NC / PET), sa fraction volumique et sa viscosité augmentent, tandis que pour la matrice (NC / PE),

sa fraction volumique et sa viscosité diminuent. Par conséquent, la migration des particules de NC a conduit à un rapport de volume plus élevé ainsi qu'à un rapport de viscosité plus important de la phase dispersée par rapport à la phase continue. Les deux facteurs ont un effet positif sur le grossissement des particules en phase dispersée [20], de sorte que l'augmentation de la taille de la phase PET dispersée est raisonnable.

Tous les facteurs affectant la distribution des particules de NC dans un mélange immiscible, y compris la tension interfaciale, la viscosité,

Les groupes chimiques à la surface des particules de NC et l'ordre de traitement favorisent la migration des particules de NC de la matrice PE vers la phase dispersée (PET).

L'observation morphologique a indiqué que, en fonction du temps de mélange, les particules de NC migraient progressivement de la matrice de PE vers les interfaces, puis vers le centre de la phase dispersée PET.

1.7. Conductivité électrique des composites

Le noir de carbone est actuellement la charge conductrice la plus utilisée dans l'élaboration des composites et nano composites conducteurs. En effet, sa dispersion dans une matrice polymère améliore, non seulement, ses propriétés électriques, mais également ses propriétés mécaniques telles que le module de traction et la résistance au vieillissement [23].

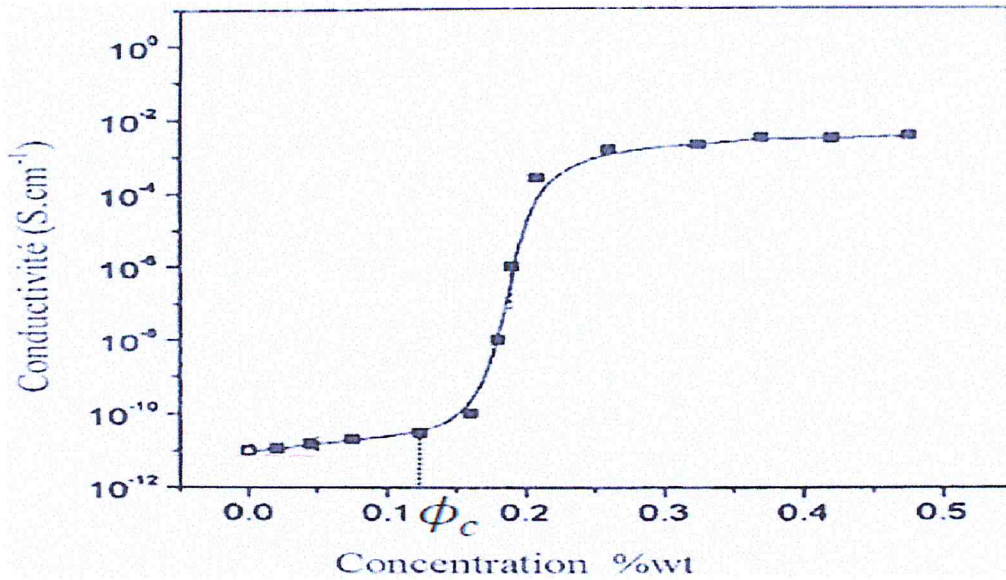


Figure I.4 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des inclusions conductrices [24]

Généralement, le noir de carbone se présente sous forme de poudre avec une densité qui varie entre 0.1 et 0.6. Le phénomène de conduction électrique est lié à la taille des particules. Mis à part la taille, le contact entre les particules favorise l'augmentation de la conductivité qui, à des pressions modérées, peut varier généralement entre 10⁻² et 10 S.m⁻¹ [25].

I.8. Polymères

I.8.1. Définition des polymères

La définition la plus généralement acceptée est celle d'un système formé par un ensemble de macromoléculaires de grande dimension, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées unités (ou motifs) monomères. Les édifices macromoléculaires ainsi définis ont des dimensions moléculaires caractérisées par leur masse molaire très supérieure à celles des molécules simples, il en résulte, pour le polymère résultant des propriétés nouvelles utilisables, en particulier dans le domaine des matériaux.

Lorsque les motifs élémentaires sont tous identiques, le polymère est appelé homopolymère, dans le cas contraire c'est à dire de nature différentes on les appelle copolymères [26].

I.8.2. Polyéthylène basse densité (PEBD)

➤ Principe des procédés haute pression :

Le polyéthylène à basse densité (PEBD) est produit par polymérisation radicalaire de l'éthylène, sous des pressions de 100 à 350 MPa et à des températures de 150 à 350°C (dans ces conditions, la masse volumique de l'éthylène est de 400 à 600 kg/m³ et sa concentration de 13 à 21 mol/l. Les procédés haute pression sont caractérisés par un milieu réactionnel constitué d'une solution de polymère et de monomère. La teneur en polymère atteint 16 à 30% en masse. Elle est représentative du taux de conversion par masse et dépend du type de réacteur utilisé et de la qualité désirée. Le polymère obtenu séparé par détente successive est finalement repris à l'état fondu (entre 200 et 300°C) par une extrudeuse puis transformé en granulés [27].

Ces propriétés et ses applications sont les suivantes : ramifié, souple, très résistant à l'action des acides faibles et forts non oxydant, à l'action des bases faibles et fortes et à l'action des solvants organiques au-dessous de 80°C.

I.8.3. Polystyrène choc (PSc)

Ce matériau résulte de la polymérisation du styrène en présence d'un élastomère renforçant. Généralement, le polybutadiène y est inséré à cette fin. Le PS choc est un polymère amorphe constitué de deux phases distinctes : l'une continue, composée de PS, appelée matrice et l'autre discontinue comprenant des nodules de polybutadiène dispersés dans la matrice. Sa résistance au choc est aussi une conséquence de cette structure à deux phases. Le niveau de résistance est lié à la teneur en polybutadiène [28]. Les PS chocs supportent des impacts plus importants que le PS normal.

- Propriétés polystyrène choc :

Le PS choc peut avoir une finition brillante, satinée, ou mate. Il est facilement pigmentable, ce qui offre un large éventail de couleurs et d'effets spéciaux. Il possède une large plage de température de mise en forme (matériau amorphe). Cette propriété (choc) est le résultat d'ajout de polybutadiène de l'ordre de (19%).

1.8.4. Définition des mélanges polymériques

Ce sont des mélanges de polymères de nature chimique différente. Ils obéissent principalement à des systèmes multiphasiques dont la structure dépende de la composition et des conditions de transformation. Ils peuvent être classifiés suivant leur miscibilité et la méthode de préparation [29].

1.8.4.1. Mélange miscible

Mélange de polymère se comportant comme un système monophasé à l'échelle moléculaire. Son comportement est celui d'un homopolymère. Ses propriétés varient avec la composition suivant une loi de mélange simple. Les constituants du mélange peuvent être des polymères homologues, généralement avec des distributions en masses molaires étroites, ou bien de nature différente [30].

1.8.4.2. Mélange immiscible

Mélange mécanique de deux polymères non miscibles, dont les propriétés dépendent de la technique et des paramètres de transformation. Le contrôle de la morphologie est alors délicat et conditionne les propriétés [31].

1.8.4.3. Mélange compatible

Terme essentiellement utilitaire, qualifiant des alliages intéressants économiquement, homogène à l'œil nu, avec amélioration sensible d'une propriété physique. Il s'agit d'un mélange non miscible avec modification des propriétés interfaciales ou / et de la morphologie [32].

1.8.4.4. Compatibilisation

Procédé physique ou chimique, modifiant les propriétés interfaciales des mélanges de polymères non miscibles, qui permet d'obtenir une bonne stabilité des phases en présence (évite la séparation des constituants du mélange). Cette modification conduit aux 'alliages'.

1.8.5. Propriétés des mélanges de polymères

Les mélanges de polymères sont réalisés pour différentes raisons : améliorer une propriété spécifique (exemple résistance à l'impact), faire apparaître certaines

propriétés, étendre la performance de la résine à des applications spécifiques de l'ingénierie, telles que l'amélioration du recyclage des déchets [33].

Pour les producteurs de résines, mélanger des polymères, fournit un moyen permettant l'amélioration de la performance d'une résine donnée et par conséquent l'augmentation des ventes. Par contre, les transformateurs cherchent à générer un ensemble de propriétés pour des applications prédéfinies. La tâche la plus difficile et la plus intéressante est le développement de mélanges possédant un ensemble de propriétés bien définies. Pour cela une procédure systématique doit être appliquée.

La procédure commence par la sélection des constituants du mélange qui possèdent au moins une propriété recherchée. Cette tâche peut être facilitée par une liste de résines et leur contribution principale dans le mélange.

L'expérience indique que l'addition d'un polymère à un autre peut induire une réponse spécifique. Donc la stratégie pour modifier un polymère est de sélectionner un modificateur causant ainsi l'effet désiré.

Ensuite, il faut sélectionner le meilleur modificateur parmi ceux qui pourraient convenir. La sélection est basée sur le principe de compensation des propriétés. Les mélanges non compatibles sont introduits afin de réduire les tensions interfaciales [34].

1.8.6. Méthodes de préparation des mélanges de polymères (techniques de mélangeage)

Les principales méthodes d'incorporation d'un polymère par un autre polymère (préparation d'un mélange) sont :

1.8.6.1. Extrusion ou malaxage à l'état fondu

Le mélangeage des polymères à l'état fondu est une technique largement répandue dans l'industrie, qu'il s'agisse du cas des polyoléfines ou de la fabrication des pneumatiques. A petit échelle, on utilise assez souvent une extrudeuse double vis, un malaxeur à rouleaux ou un malaxeur interne [35].

Dans cette méthode, la température de transformation doit être supérieure à la température de transition vitreuse (et même à la température de fusion si l'un des constituants est cristallin) pour que la dispersion soit efficace. Les forces de

cisaillement engendrées par malaxage peuvent provoquer une dégradation partielle du mélange [35].

1.8.6.2. Mélange en solution

Le mélange peut être aussi réalisé à partir des solutions de deux polymères dans le même solvant. L'utilisation de cette technique est très limitée à l'échelle de production vu le coût élevé des solvants qui se répercute directement sur le prix des produits finis. Le mélange peut être récupéré à partir de la solution par évaporation du solvant, par co-précipitation ou par lyophilisation [36].

1.8.7. Caractéristiques physico-chimiques des mélanges des polymères

1.8.7.1. mélanges miscible

Calcul de la température de transition vitreuse T_g , si le mélange est miscible, celui-ci sera caractérisé par une seule température de transition vitreuse (T_g) différente des deux polymères. La transition vitreuse d'un mélange miscible de polymère peut être déterminée par une loi de mélange simple:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X_a}{T_{g(a)}} + \frac{X_b}{T_{g(b)}} \dots \dots \dots (1)$$

X_a, X_b : fractions massiques des constituants.

T_{g_a}, T_{g_b} : transition vitreuse des polymères a et b.

1.8.7.2. mélanges immiscible

On peut caractériser l'immiscibilité des mélanges de polymères par la température de transition vitreuse et de fusion. Si les températures de transition vitreuse et de fusion sont suffisamment éloignées, on distingue dans un mélange immiscible deux températures de transition vitreuse et deux températures de fusion, dans ce cas là le mélange est immiscible.

1.8.7.3. phénomènes interraciaux dans les mélanges hétérogènes

La nature de l'interface dans les polymères immiscibles (compatibilité et adhésion entre les phases) est un paramètre très important qui joue sur: [37,38]

- Les propriétés mécaniques;
- Les propriétés d'écoulement.
- L'obtention des mélanges.

1.9. Les mélanges polyéthylène basse densité/polystyrène choc (PEBD/PSc)

Bien que les mélanges polyéthylène base densité/polystyrène choc (PEBD/PSc) ne soient pas miscibles, de nombreuses études permettent de prédire avec plus ou moins de justesse leur comportement, tant au niveau de la Morphologie, que de l'adhésion entre les phases. Ainsi, en jouant sur les caractéristiques des polymères et les conditions de mise en œuvre, il est possible d'obtenir différents matériaux faciles à caractériser par des mesures simples de propriétés mécaniques ou thermiques. Cependant, les propriétés finales dépendent majoritairement des propriétés des constituants de base des mélanges.

1.9.1. Les charges minérales et vieillissement des polymères

Elles sont utilisées à la fois comme diluants bon marché et charges fonctionnelles. Les caractéristiques qui déterminent les propriétés qu'une charge va conférer à un composite sont la forme de la particule, sa taille, sa surface et la compatibilité de la particule avec la matrice [26]. Les charges les plus connues dans le secteur des polymères sont le talc, le carbonate de calcium, le noir de carbone.

1.9.2. Comportement mécanique des polymères nano-chargés

La première motivation du développement des polymères chargés est sans doute l'intégration des fonctions spécifiques dans les matériaux composites (thermique, électrique, optique...). Simultanément l'introduction des charges rigides peut conduire au renforcement des polymères thermodurcissable, thermoplastique ou élastomère. Cette phase dispersée est qualifiée de renfort, quand elle confère au matériau des propriétés mécaniques supérieures aux propriétés de la matrice seule (module élastique, ténacité et propriétés à la rupture), et augmente sa capacité dissiper en partie l'énergie fournie. Une littérature abondante traite des phénomènes de renforcement et des caractéristiques mécaniques lors de l'ajout des charges dans une matrice polymère. Globalement, il est souligné que les propriétés mécaniques des polymères chargés sont gouvernées essentiellement par quatre paramètres :

- La nature des charges et la matrice.
- Le type d'interaction à l'interface polymère /particule.
- Les facteurs géométriques de la charge.

- L'état de dispersion des charges.

I.9.3. Nature de la matrice

Il est difficile de faire abstraction de la nature de la matrice dans le cas de renforts nanométriques. En effet, les différents paramètres liés à la polymérisation (la longueur des chaînes, la mobilité des paramètres moléculaires de la matrice, le taux de cristallinité, le taux de polymérisation...), vont devenir des éléments importants dans la compréhension des propriétés macroscopiques de polymère nano-chargée [39]. En conclusion, la nature et l'affinité de la matrice avec les charges jouent un rôle important sur le processus de polymérisation qui impacte directement les propriétés mécaniques.

I.9.4. Nature et morphologie des charges

Les travaux réalisés par Ayattolahi et al. [40] montrent que les propriétés mécaniques dépendent fortement de la morphologie des charges introduites dans la matrice. En effet, les charges à haut facteur de forme ont contribué à une amélioration considérable de la rigidité et la résistance à la rupture du polymère. En revanche, ils ont constaté un effet inverse concernant la déformation à la rupture, ce phénomène a été expliqué par la transition ductile fragile des polymères en présence des charges qui est inhérent à la réduction de la mobilité des chaînes macromoléculaires au voisinage des charges.

I.9.5. Interface charges/matrice

Les propriétés des polymères renforcés par des charges dépendent des propriétés de chaque constituant individuel, mais également de l'interface entre la charge et le polymère. Les interactions charge/polymère peuvent être de nature physique (liaisons hydrogènes, Van der Waals) ou chimique (liaison covalente) en fonction de la nature des constituants. Ainsi, la forme, la surface spécifique et la nature chimique de la surface de charge vont jouer un rôle important au niveau de l'interaction charge/polymère. La nature des interactions entre la charge et la matrice va modifier l'état physique et la mobilité moléculaire du polymère ainsi que sa conformation, notamment à proximité des objets renforçant.

En général, deux synergies extrêmes entre les nano-charges et la matrice ont été identifiées et sont utilisées pour expliquer le comportement de certains polymères nano-chargés [41- 43] :

- Faible synergie ou interphase molle. De nombreux travaux ont décrit ce type d'interphase lorsqu'il y a sorption sélective par le renfort inorganique des composants minoritaires de la matrice (monomères résiduels, chaînes courtes, etc.), diminution de la densité moyenne de polymère au voisinage du renfort, ou encore création de faibles liaisons avec le renfort du fait d'une réorientation locale des chaînes dans l'interphase (proportion plus importante d'interactions type Van der Waals). Ces phénomènes peuvent entraîner une plastification facile de l'interphase.
- Forte synergie ou interphase rigide. L'hypothèse de la formation d'une interphase rigide est basée sur la fixation de chaînes macromoléculaires en surface du renfort qui induit un confinement local plus important. Ce confinement se traduit par une diminution de la mobilité au voisinage des charges, et par conséquent par une modification des propriétés de la matrice dans l'interphase [44-45].

I.10. Généralités sur les polymères conducteurs

Suivant la nature de la chaîne (conjuguée ou non conjuguée), nous distinguons deux classes de polymères conducteurs; intrinsèques et extrinsèques.

I.10.1. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Nous parlons des polymères conducteurs intrinsèques quand la chaîne principale est conjuguée, c'est-à-dire formée par une série d'alternance de liaisons simples et doubles [46]. Les liaisons simples contiennent une forte liaison chimique (type σ), les liaisons doubles contiennent en plus, une liaison moins forte (type π) [47], Ces polymères deviennent conducteurs grâce à la mobilité facile des électrons à l'intérieur et entre les chaînes du polymère [48].

La conductivité de ces polymères augmente par dopage avec des atomes donneurs ou accepteurs d'électrons, ils peuvent être, donc, obtenus soit à l'état oxydé ou réduit [49].

I.10.2. Les polymères conducteurs extrinsèques ou polymères conducteurs composites (CPC).

Un matériau composite est une combinaison d'au moins deux constituants immiscibles; une matrice continue qui sert d'un support liant et des charges qui améliorent ses propriétés. Les propriétés de ces constituants se complètent afin de former un nouveau matériau aux performances mécaniques, électriques et thermiques améliorées par rapports aux matériaux de départ isolés [50]. Les polymères conducteurs composites (CPC) sont constitués d'une matrice de polymères isolante (ou semi-conductrices) dans laquelle nous dispersons des particules conductrices (tel que le noir de carbone) [51]. Ils existent un très grand nombre de polymères qui peuvent être utilisé comme matrice à l'instar des polymères amorphes (le polystyrène, le polycarbonate, Le polyméthacrylate de méthyle, etc.) et des polymères cristallins (le polyéthylène, le polypropylène, le sulfure de polypropylène, etc.).

La conductivité électrique dans les CPC est assurée par la formation des chemins conducteurs à partir des charges [52]. Ces matériaux ne deviennent conducteurs que pour des concentrations en charges supérieures à une concentration particulière appelée seuil de percolation. Ce seuil dépend, en particulier, de la forme et de la géométrie des charges mais aussi du procédé de mise en œuvre. Il varie de quelque pourcent à une dizaine de pourcent en volume. Cependant, l'apparition des nano particules conductrices a conduit à des seuils de percolations très faibles inférieurs à en volume [53].

I.10.3. Phénomène de percolation

La conductivité électrique des polymères conducteurs extrinsèques dépend de la concentration des inclusions conductrices (fraction volumique ou massique). La transition de l'état isolant à l'état conducteur est interprétée par la théorie de percolation. Comme le montre la figure (I.5), nous distinguons trois régions:

➤ Au dessous de seuil de percolation ($\phi < \phi_c$): les inclusions conductrices sont espacées et ne peuvent pas former des chemins conducteurs continus, la conductivité électrique est alors donnée par celle de polymère.

Chapitre I : Etude bibliographique

- Au seuil de percolation (\emptyset_c) : nous assistons à la formation du premier chemin conducteur et le matériau passe de l'état isolant à l'état conducteur.
- Au dessus de seuil de percolation ($\emptyset > \emptyset_c$): les inclusions conductrices sont proches les une des autres et le nombre de chemins conducteurs augmente ce qui provoque une augmentation de la conductivité électrique.
- Au seuil de saturation: le nombre maximal des chemins conducteurs au sein de matériau composite est formé. Une augmentation supplémentaire de la concentration des particules conductrices, ne peut provoquer qu'une augmentation de volume des conducteurs sans augmentation significative des voies pour les électrons [54].

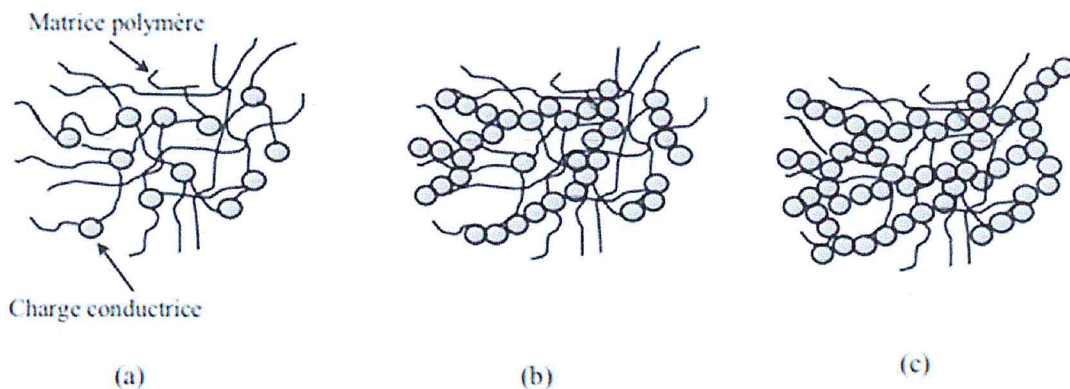


Figure I.5 : Description de la dispersion des particules dans la matrice polymère : (a) $\emptyset < \emptyset_c$ (b) $\emptyset \approx \emptyset_c$ et (c) $\emptyset > \emptyset_c$ [51].

La conductivité électrique d'un polymère conducteur composite peut être calculée par la relation suivante [52,55]:

$$\sigma = \sigma_0 (\emptyset - \emptyset_c)^t \dots\dots\dots (2)$$

Ou σ_0 : la conductivité électrique des inclusions conductrices ($S.m^{-1}$).

t : l'exposant critique, $t = 1.3$ pour un réseau bidimensionnel ou $t = 2$ pour un réseau tridimensionnel.

σ : est la conductivité électrique.

\emptyset : le taux massique de particules.

\emptyset_c : le taux de percolation.

I.11. Conclusion

D'après l'étude bibliographique sur les nanoparticules de noir de carbone et les mélanges de polymère, il serait intéressant d'utiliser ce type de renfort pour nos mélanges PEBD/PSc. La méthode de mélange en solution pour l'ajout de notre charge des nanoparticules dans la poudre noire dans une matrice polymère est très sollicitée, et cela pour obtenir des matériaux composites avec des propriétés particulières.

La préparation des nanocomposites en utilisant la poudre noire comme charge sert à améliorer la conductivité électrique dans les mélanges de polymères immiscibles (CPC).

La migration des charges dans les mélanges de polymères immiscibles dépend de la taille des particules, interface entre charge/matrice et la dispersion de ces particules.

Chapitre II
Matériels et méthodes expérimentales

II.1. Introduction

L'objectif de cette partie de travail consiste à présenter l'ensemble des techniques de préparation des composites ainsi que les techniques de caractérisation de ces composites préparées. Les polymères (polyéthylène basse densité, polystyrène choc) utilisés pour préparer les mélanges et les renforts (poudre noire récupéré de l'encre des photocopieuses) ont été présentés en détail. Pour se faire démarquer des autres études déjà faite dans ce domaine, notre étude a deux dimension l'aspect environnemental 'récupération des déchets' et économique d'où on donne une deuxième vie à ce type de déchet.

Les techniques de caractérisation qu'on va utiliser pour effectuer cette étude sont les suivantes :

- La diffraction des rayons X (DRX) ;
- La spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF) ;
- Micromètre ;
- Microscope électronique à balayage (MEB) ;

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

II.2. Plan de travail

Ce travail est résumé dans l'organigramme suivant :

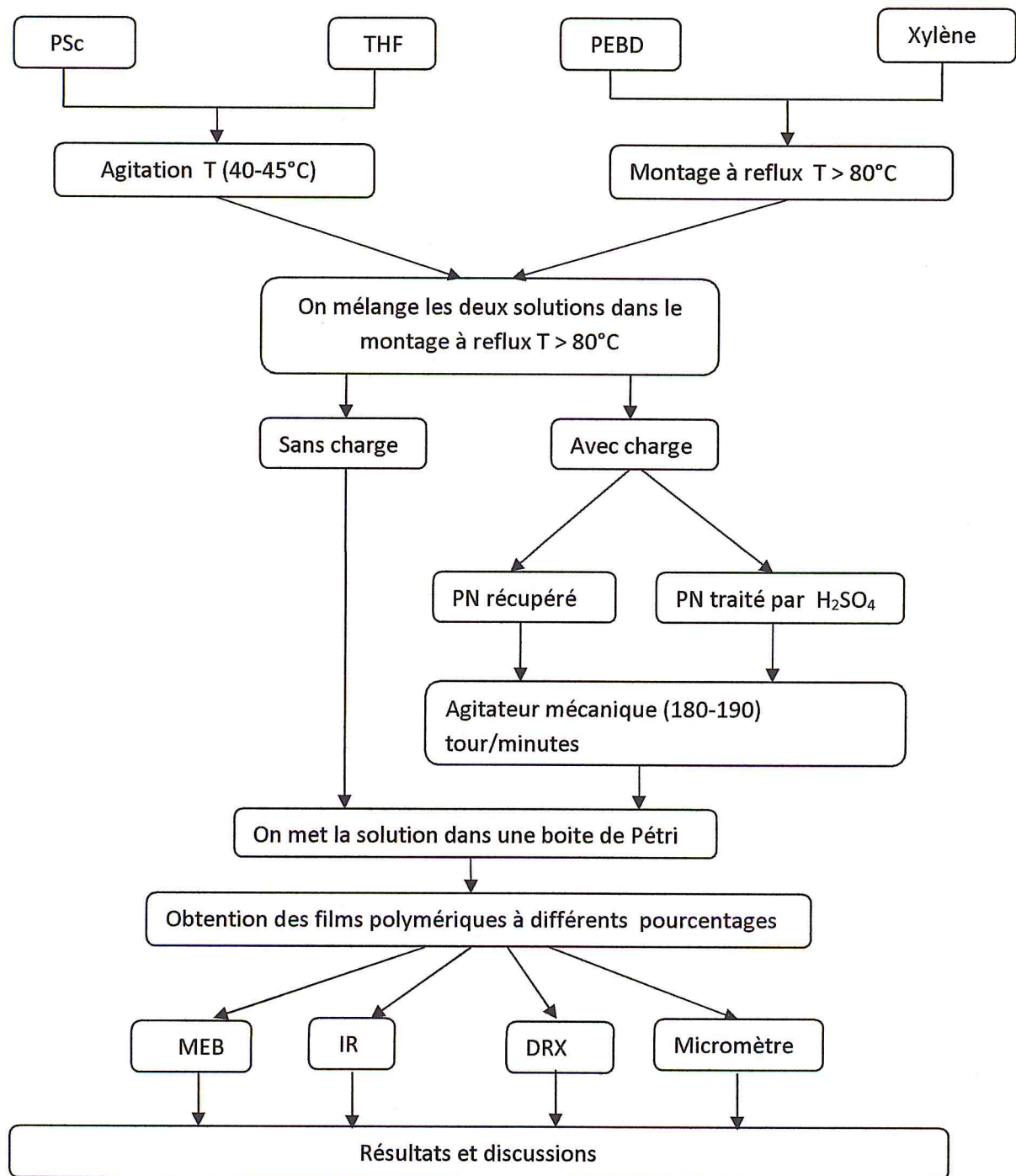


Figure II.1 : Organigramme de la partie expérimentale

II.3. Méthodes de caractérisation de poudre noire

II.3.1. Spectroscopie Infra Rouge

La spectroscopie Infra Rouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique [56].

La région infrarouge se divise en trois parties : le proche IR ($15600\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$), le moyen IR ($4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$) et l'IR lointain ($400\text{ cm}^{-1} - 40\text{ cm}^{-1}$). Chacune de ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques. Les vibrations fondamentales des molécules étudiées sont situées entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Cette région sera particulièrement analysée dans ce travail.

L'ensemble des bandes observées dans un spectre infrarouge permet l'identification de composés à partir de tables de référence [57,58].

II.3.1.1. Matériel utilisé

- **Le spectromètre infrarouge (IR)**

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre infrarouge à transformé de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) IRTF, Perkin-Elmer Spectrum one (USA).

- **Préparation de l'échantillon pour IR**

La méthode utilisée pour la préparation des pastilles consiste à mélanger 2 mg de l'échantillon à étudier avec un excès de bromure de potassium (KBr). Le mélange (100 mg KBr/2 mg poudre) est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille translucide. Le choix du bromure de potassium est lié à son large intervalle de transmission ($4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$). Les pastilles sont stockées avant analyse dans un dessiccateur car elles sont fortement hygroscopiques.



Figure II.2 : Appareil spectroscopique FT/IR 4100.

II.3.2. Diffractomètre de rayons X :

En général, le DRX peut être utilisé pour analyser la composition et la nanostructure des poudres (phases et dimension des cristallites). Historiquement, le DRX est l'outil le plus important pour l'étude de la nanostructure des matériaux carbonés comme le PN [59,60]. Encore aujourd'hui, le DRX est grandement utilisé pour la caractérisation du PN au niveau industriel.

Le principe du DRX est le suivant : en utilisant une source de rayons X, un échantillon placé sur un support mobile est irradié; ensuite, l'intensité du signal diffracté en fonction de l'angle entre la source de rayon X et le détecteur est mesurée. Le support amovible effectue une rotation qui permet de balayer les différents angles de diffraction.

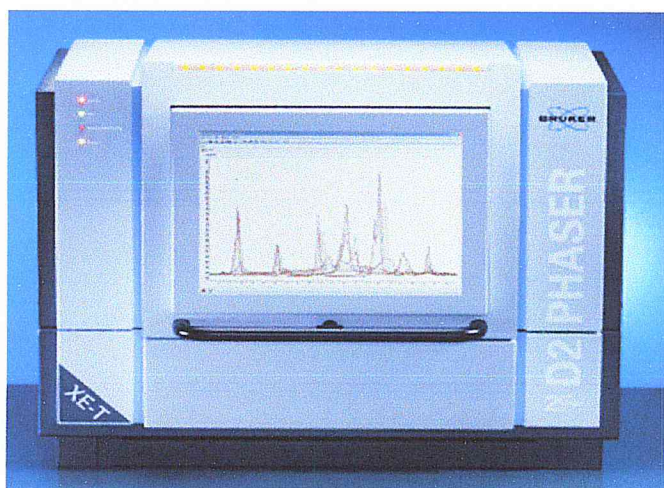


Figure II.3 : Appareil DRX model D2 PHASER BRUKER

II.3.3. Micromètre manuel

L'épaisseur des films composites a été mesurée par un micromètre manuel de type F1101/30 analogique (à aiguille) (Germany). Ces mesures varient entre 1 à 100 μm avec une incertitude de 0.01 μm .

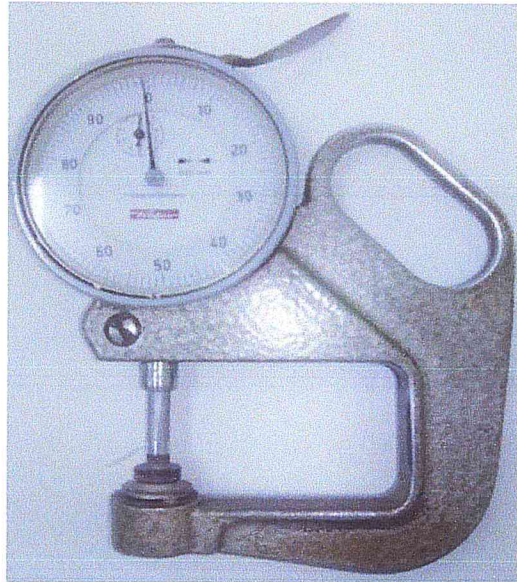


Figure II.4 : Photo du micromètre manuel (palmer).

II.3.4. Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB est aussi utilisé pour photographier les films produits par le mélangeage des nanocharges avec une matrice polymérique. Le principe du MEB est le suivant: Les électrons du MEB sont accélérés à une tension beaucoup plus faible et ne vont donc pas traverser l'échantillon étudié, mais entrer en collision avec lui, réémettant ainsi des électrons secondaires ou rétrodiffusés qui sont collectés à l'aide de différents détecteurs. Ces électrons ne donnent donc qu'une image de la surface de l'échantillon. Un schéma simplifié présente le fonctionnement du MEB (Figure II.5.) :

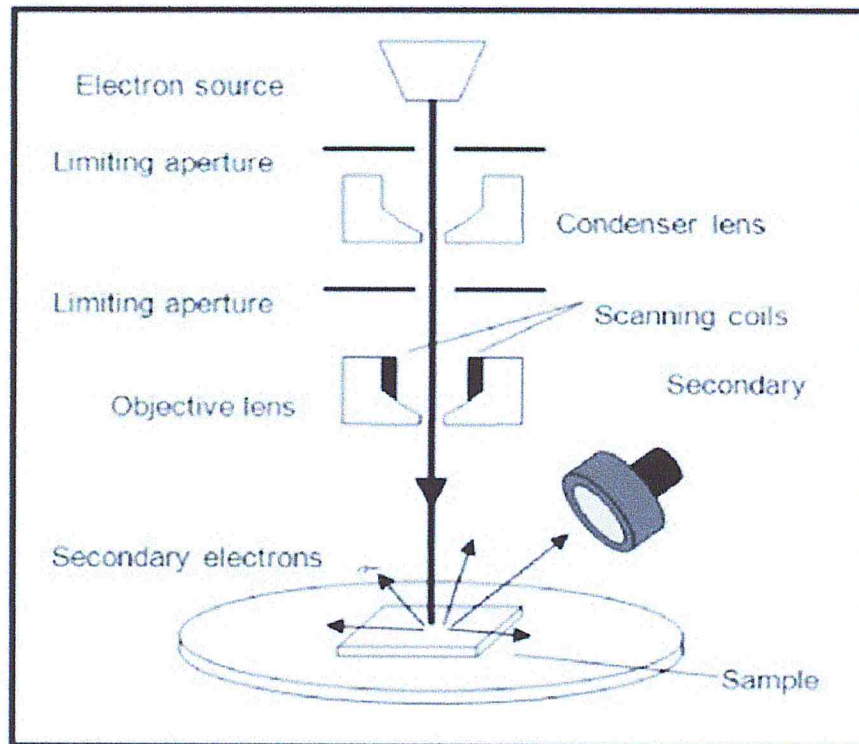


Figure II.5 : Schéma du trajet des électrons dans un microscope électronique à balayage. Après avoir été focalisés par des lentilles les électrons frappent l'objet et des électrons secondaires sont émis et collectés afin de reconstituer l'image [61].

La source d'électrons permet de contrôler l'intensité et la tension des électrons émis. Dans le cas des liquides ioniques, un compromis est nécessaire entre l'image obtenue, plus fine à haute tension (10kV) et les effets d'irradiation et de charge dus au flux des électrons, plus faible à basse tension (5kV). Les nouvelles colonnes électroniques permettent de garder une bonne résolution à faible tension. Des lentilles dirigent et focalisent le faisceau à l'endroit voulu (sonde) afin de balayer l'échantillon. Des électrons secondaires sont générés par l'impact des électrons émis par la source et sont collectés par un détecteur [61] grâce à une grille polarisée. Ce sont ces électrons qui vont donner l'image de l'échantillon.

L'appareil MEB que nous avons utilisé dans cette thèse et disponible au CDTA (Centre de Développement des Technologies Avancées)



Figure II.6 : Microscope Electronique à Balayage Jeol JSM 6360LV

II .4. Matériels utilisés

- Agitateur mécanique : est de type IKA RW 20 digitale
- La balance : est de type OHAUS PIONEER
- Plaque Chauffante : est de type Hotplate magnetic stirrer SNIJDERS.

II.5. Matériaux utilisées

II.5.1. Polyéthylène basse densité $[(C_2H_4)_n]$

Dans notre étude nous avons utilisé un polyéthylène base densité de type HP0322N délivré par la firme : SABIC-Arabie Saoudite. Le matériau est sous forme de granulé. Les caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous:

Tableau II.1 : Caractéristiques du polyéthylène base densité.

Propriétés physique	Unité	Valeur ⁽¹⁾	Méthode ASTM
Indice de fluidité	g/10 min	0.33	D-1238
Densité	g/ cm ³	0.922	D-1505
Température de ramollissement Vicat	°C	97	D-1525

II.5.2. Polystyrène choc $[(C_8H_8)_n]$ ou $(CH_2CH(PH))_n$

Dans ce travail, nous avons utilisé un polymère amorphe de type polystyrène choc (PSc) de marque industrielle G5-PST02 et qui contient 14% de polybutadiène (BD), ces caractérisation sont résumé dans le tableau:

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

Ces caractéristiques sont déterminées par CES (chromatographie à Exclusion stérique) à l'université du Maine (France).

Tableau II. 2 : Caractéristiques du Polystyrène choc.

Masse molaire en poids	viscosité	Indice de polydispersité
211.760 g/mol	72.309 cm ³ /g	2.813

II.5.3. Les solvants

a) **Xylène ou diméthylbenzène** : est groupe d'hydrocarbure aromatiques dérivés méthyles du benzène. Il est représenté par trois isomères structuraux. Le xylène technique est un mélange de trois isomères, de composition voisine de méta-(60%) ortho-(10-25%) et para-(10-25%).

Le xylène est généralement un bon solvant pour une très large gamme de polymères et a été reconnu comme un solvant standard.

- Marque industrielle : SIGMA-ALDRICH
- Caractéristique : o-Xylène (C₈H₁₀)

Tableau II. 3 : Caractéristiques chimiques du xylène.

Solvant	masse molaire	Densité
Xylène	106.17 g/mol	0.879g/ml à 20°C

b) **Tétrahydrofurane (THF)** ou 1,4-époxybutane est un composé organique hétérocyclique (C₄H₈O). c'est un des éthers les plus polaires et il est utilisé en synthèse organique comme solvant de polarité moyenne. Ces caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II. 4 : Caractéristiques chimiques du Tétrahydrofurane (THF).

IUPAC	T _{eb} (°C)	P (kg/m ³)	M (g/mol)	Point de fusion (°C)
Oxolane (THF)	66	889	72.11	-108.4

Le THF est généralement un bon solvant pour une très large gamme de polymères et a été reconnu comme un solvant standard.

II.5.4. Renforts

La poudre Noire (PN) : afin de donner un aspect environnementale à notre étude, nous avons utilisé un renfort de type poudre noire (PN) et qui est soluble dans l'eau. Cette poudre noire est récupérée de l'encre des imprimantes industrielles de marque (Colorpoint).

II.6. Protocol expérimental

Les manipulations ont été choisies pour pouvoir être réalisées sous hotte à condition que certaines solutions aient été préparées préalablement sous hotte. Il est vivement recommandé de manipuler les polymères synthétisés avec des gants lorsqu'on utilise des réactifs nocifs ou toxiques.

II.6.1. Purification de la poudre noire (PN)

a- Traitement par acide nitrique (HNO_3)

Le premier procédé utilisé consiste en un traitement de la poudre noire (PN) par l'acide nitrique concentré. L'oxydation nitrique a été réalisée en utilisant un bécher, on place un barreau magnétique aimanté, comme un (agitateur magnétique chauffant), contenant 3 g de PN et 10 ml d'une solution d'acide nitrique en solution aqueuse à 65%, à 60°C pendant 6h. Ensuite, la poudre noire est filtré et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH voisin de 6, puis séchés dans une étuve à 60°C pendant 18 h. L'échantillon obtenu après cette étape est nommé PN nitrique.



Figure II.7 : Traitement de poudre noire par HNO_3 .

b- Traitement par acide sulfurique (H_2SO_4)

Deuxième procédure utilisée consiste en un traitement de la poudre noire (PN) par l'acide sulfurique diluée. L'oxydation sulfurique a été réalisée en utilisant un bécher, on place un barreau magnétique aimanté, comme un (agitateur magnétique chauffant), contenant 3g de PN et 10 ml d'une solution d'acide sulfurique en solution aqueuse à 95-97%, à température ambiante pendant 6h. Ensuite, les PN sont filtrés et lavés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH voisin de 6, puis séchés dans une étuve à 60°C pendant 18 h. L'échantillon obtenu après cette étape est nommé PN sulfurique.



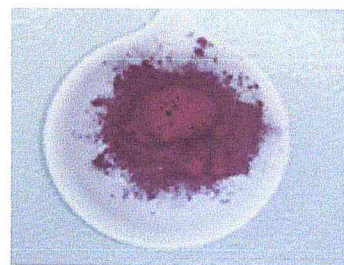
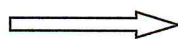
Figure II.8 : Traitement de PN par H_2SO_4

c- Traitement thermique

La poudre noire récupéré de l'encre d'imprimante est calciné à 600°C pendant 1h dans un four avec une montée de 30-3000 °C/min. Le produit obtenu est caractérisé par IR.



PN avant calcination



PN après calcination

Figure II.9 : Poudre récupérée avant et après calcination à 600°C.

II.6.2. Dissolutions des polymères

a) Mode opératoire

1- Dissolution de polystyrène choc (PSc)

Dans un bécher, on place un barreau magnétique aimanté, on place le tout sur plaque chauffante équipé d'un agitateur magnétique. On verse 15 ml de THF puis on ajoute 1g PSc. On chauffe l'ensemble sous agitation à 40-45 °C, jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. On place le mélange homogène au fond d'une boîte de Pétri et on étale un peu. Le solvant s'évapore pendant (24 h) à l'air libre et nous obtenons un film en plastique transparent.

2- Dissolution du polyéthylène basse densité (PEBD)

A l'aide d'un montage à reflux, dans un ballon, on place un barreau magnétique aimanté, comme un agitateur magnétique chauffant. On verse 20 ml de xylène dans le ballon puis on ajoute 0,2g de PEBD. On chauffe à 80°C et plus, jusqu'à obtention d'un mélange homogène sous agitation. On place le mélange homogène au fond d'une boîte de Pétri et on étale un peu la solution. On sèche à l'air libre pendant un jour ou plus. On obtient alors un film polymérique transparent.

II.6.3. Préparation des mélanges

Les calculs effectués pour la préparation de nos échantillons sont les suivants :

La masse totale de polymère est égale : 0.15 g \longrightarrow 100%

➤ Pour PEBD X \longrightarrow 80%

$$X = (80 \cdot 0.15) / 100 = 0.12 \text{ g}$$

➤ Pour PSc Y \longrightarrow 20%

$$Y = (20 \cdot 0.15) / 100 = 0.03 \text{ g}$$

Les différentes formulations utilisées. (Avec charge) :

➤ Pour une concentration de 2% en PN
PN Z \longrightarrow 2%

0.15 g \longrightarrow 100%

$$Z \text{ g} = (2 \cdot 0.15) / 100 = 0.003 \text{ g}$$

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

La masse totale de formulation est la somme des 2 polymères + charge :

Pour 2% PN +80% PEBD +20% PSc = 0.003g + 0.12 g + 0.003 g =0.153 g

L'ensemble de formules préparées sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.5 : Les différentes formulations utilisées.

Mélange (PEBD+PSc+PN)	% PEBD	PEBD (g)	% PSc	PSc (g)	% PN	PN (g)
80/20/0	80	0.12	20	0.03	0	0
80/20/2	80	0.12	20	0.03	2	0.003
80/20/6	80	0.12	20	0.03	6	0.009
80/20/10	80	0.12	20	0.03	10	0.015
80/20/15	80	0.12	20	0.03	15	0.0225
80/20/20	80	0.12	20	0.03	20	0.03

II.7. Obtention d'un film polymérique

Il existe différentes méthodes de fabrication des films polymériques. Les synthèses mises en œuvre ci-après illustrent des mélanges par addition d'une charge (poudre noire).

II.7.1.Objectifs

Mettre en œuvre une synthèse rapide et facile d'un film plastique par addition d'une charge par méthode en solution.

- Obtention d'un film plastique.
- L'addition d'une charge minérale par méthode en solution, permet d'obtenir un polymère aux propriétés différentes (optique, thermique ou électrique).
- L'expérience proposée ci-dessous a pour but de mettre en évidence ces modifications.

II.7.2. Mode opératoire pour la préparation des composites

Après la dissolution des polymères, on verse la solution qui contient le PSc dissout dans le ballon qui contient la solution de PEBD et on le laisse dans le montage à reflux sous agitation pour 20 min.

Ensuite, on place le mélange homogène au fond d'une boîte de pétri et on l'étale à l'air libre, le solvant s'évapore (24 h) et on obtient un film en plastique.

On répète la même opération avec l'addition de la poudre noire (PN) (non traité et traité par H_2SO_4).

On pèse chaque % PN en g puis on le verse dans un bécher contenant le mélange de polymère et le place dans un agitateur mécanique pour environ 15 minutes (à T ambiante et à vitesse d'agitation entre 180 – 190 tr/min). Le mélange homogène est placé dans une boîte à pétri. Après une journée et à l'air libre, le solvant s'évapore totalement et on obtient un film en plastique (composite).

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales



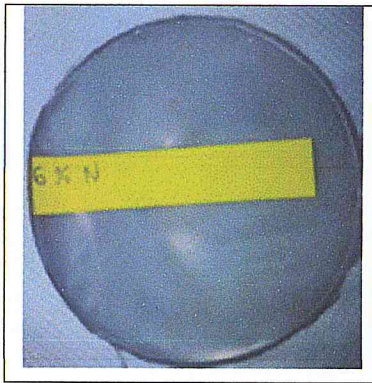
Dissolution de PSc



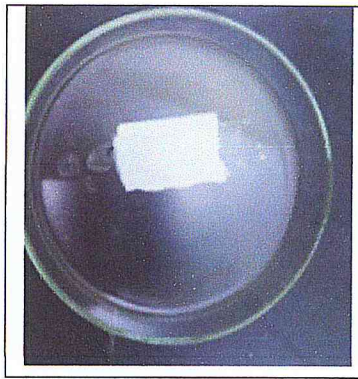
Dissolution de PEBD



Mélange de PSc + PEBD



Obtention et récupération d'un film polymérique



La mise de mélange dans une boîte à pétri



Agitation de mélange + PN par agitateur mécanique

Figure II.10 : Récapitulatif de l'ensemble des opérations de préparation d'un composite

Chapitre III
Résultats et discussions

III.1. Introduction

Ce chapitre est dédié complètement à la présentation des résultats de traitement de la poudre de l'encre récupérée des photocopieuses et le dopage des mélanges de polymères par cette poudre noire d'encre récupérée. Comme il a été présenté dans le chapitre précédent, le traitement de la poudre a été réalisé par l'utilisation de deux acides (traitement chimique) et un traitement thermique (calcination). Les composites à base de polyéthylène basse densité/polystyrène choc/poudre noire (PEBD/PSc/PN) ont été préparés par la méthode de mélangeage en solution.

Dans la première partie, on a étudié l'effet de traitement (chimique et thermique) sur la poudre noire récupérée (PN).

L'analyse des échantillons a été réalisée par les méthodes de caractérisation suivantes :

- La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales de la poudre noire.
- L'infrarouge à transformation de Fourier (IRTf) pour déterminer la nature des différentes liaisons présentes dans la poudre noire récupérée.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) de la poudre noire récupérée dans le but de connaître la forme et la taille des différents constituants à travers le contraste.

Dans la deuxième partie, on a procédé à la dispersion des particules de PN récupérée sans traitement et avec traitement par l'acide sulfurique par la méthode en solution/évaporation dans un mélange de polymère immiscible (PEBD/PSc). Le film composite a été analysé par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie infrarouge. Le but de l'insertion d'un renfort inorganique dans une matrice organique est d'améliorer certaines caractéristiques (propriétés mécanique, électrique, barrière) dans notre cas on va s'intéresser particulièrement à conduction électrique.

III.2. Caractérisation de la poudre noire récupérée des photocopieuses

Les encres sont des mélanges très complexes comprenant des pigments, des huiles, des résines, des agents de séchage et d'autres additifs [62]. Compte tenu de la présence de composants organiques et inorganiques dans la composition, la caractérisation a été réalisée en utilisant la spectroscopie infrarouge (IRTF) [63,64]. Cette technique présente plusieurs avantages supplémentaires pour cette application. Les résultats obtenus par IRTF ont été complétés par microscopie électronique à balayage (MEB).

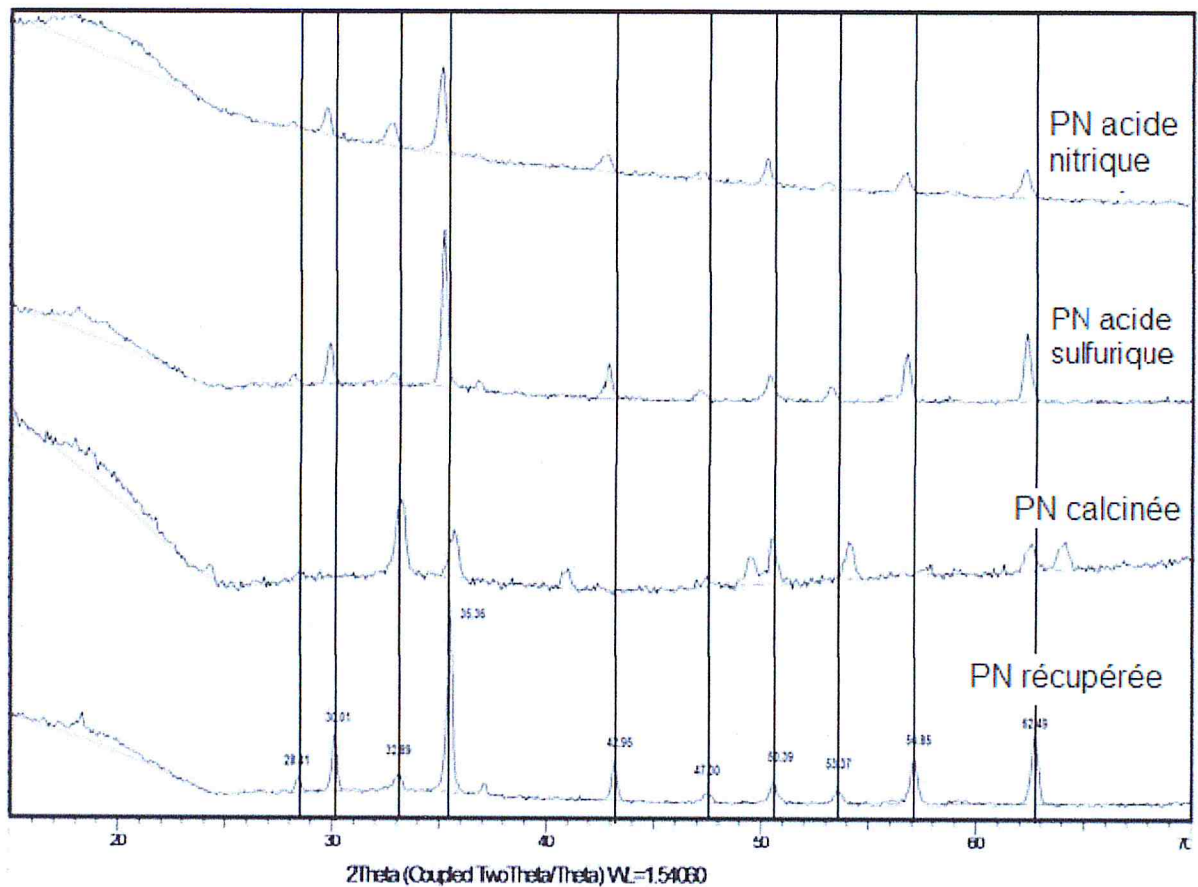
III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Pour la caractérisation de la poudre noire récupérée avant et après le traitement, on a utilisé l'une des techniques de caractérisation des matériaux pour identifier la structure et essayer d'identifier l'élément majoritaire dans cette poudre. Vu la complexité de la composition de l'encre on a procédé comme suit :

L'encre récupérée des photocopieuses a subi plusieurs traitements (chimique, thermique). Ce traitement a un rôle primordial. En premier lieu, neutraliser quelques constituants par voie chimique ou par voie thermique. En deuxième lieu, déterminer les différents composés organiques et inorganiques existant dans la poudre de l'encre récupérée et déterminer la taille des structures cristallines et le taux de cristallinité dans la poudre de l'encre.

Les poudres résultantes de ce traitement ont été caractérisées par DRX en se comparant à la poudre non traitée.

Les résultats d'analyse par DRX des échantillons sont présentés dans la figure (III.1) ci-dessous:



Figures III.1 : spectre DRX de la poudre noire récupéré avant et après le traitement.

III.2.2. Interprétation

La figure (III.1) présente le spectre de la poudre noire récupérée; D'après le spectre, nous pouvons dire que la structure du PN récupéré prend la structure cristalline avec des impuretés. c-a-d cette structure, dont l'organisation spatiale des atomes est régulière et périodique, est dite cristalline. Au contraire, le carbone amorphe se différencie par l'absence d'ordre positionnel des atomes à longue distance.

En comparant le diffractomètre de la poudre récupérée avec celle calcinée, on remarque bien la présence d'autres pics sur le diffractomètre (41° , 50° et 64.5°) d'un coté et de l'autre coté, on remarque l'absence de pics (42.96° , 57.85°) et aussi un décalage au niveau des autres pics sur le diffractomètre de la poudre calcinée. On remarque aussi le changement du pic le plus intense de (35.36°) dans la poudre récupérée à (32.1°) sur la courbe de la poudre calcinée.

Chapitre III : résultats et discussions

Les diffractogrammes de la poudre d'encre traitée par les acides (acide sulfurique et l'acide nitrique) montrent un décalage de l'ensemble des pics vers les bas angles par rapport au diffractomètre de l'encre récupérée (PN). Le pic le plus intense dans la poudre traitée par l'acide se décale à 35°. Le pic de la poudre traitée par l'acide sulfurique est plus intense par rapport à celle traitée par l'acide nitrique.

En utilisant la formule de Scherrer donnée par l'équation (1) et à partir du spectre de diffraction des rayons X sur la poudre de cristallites de PN. On calcule les tailles moyennes des particules par la relation de Scherrer.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \dots \dots \dots (1)$$

Tel que :

K : constante égal à 0.9

$\lambda = 1.5418$ (Å)

β = largeur intégrale

Pour la poudre noire (PN) récupéré, la taille de cristallite mesurée à partir du pic le plus intense est égal 38,17 nm.

Le spectre présente le spectre de la poudre noire traitée par l'acide nitrique prendre la structure cristalline avec une taille moyenne des cristallites égales 24,82 nm.

Le spectre présente le spectre de la poudre noire traitée par l'acide sulfurique prendre la structure cristalline avec une taille moyenne des cristallites égales 30,97 nm.

Le spectre présente le spectre de la poudre noire calcinée a une structure cristalline avec une taille moyenne des cristallites égales 19,85 nm. Ce qui montre la poudre noire calcinée représente la taille la plus faible des cristallites en comparaison avec les autres spectres DRX.

III.2.3. Caractérisation spectroscopique infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique utilisée pour identifier la structure des produits chimiques basée sur l'interaction des atomes avec le rayonnement infrarouge. Les vibrations et la rotation moléculaires peuvent être excitées par l'absorption de radiations dans une région infrarouge. De telles vibrations et rotations moléculaires peuvent être directement mesurées en tant qu'absorbance dans le

Chapitre III : résultats et discussions

spectre infrarouge. Lorsque le rayonnement infrarouge interagit avec un composé organique, certaines fréquences d'énergie sont absorbées tandis que d'autres sont transmises ou réfléchies.

Les fréquences absorbées ou transmises sont déterminées par les groupes fonctionnels présents dans la substance. Les vibrations moléculaires sont localisées au sein des groupes fonctionnels et ne s'étendent pas sur le reste des molécules. De tels groupes fonctionnels peuvent être identifiés par leurs bandes d'absorption. Par conséquent, l'IR peut être utilisé comme moyen d'identification de la composition chimique du matériau. D'une part, les spectres IR peuvent indiquer certains groupes fonctionnels spécifiques présents dans une molécule de colorant; d'autre part, il peut être combiné avec d'autres techniques d'analyse instrumentale pour identifier la composition chimique réelle d'un matériau [65,66]. Dans son ensemble, l'IR est une technique analytique simple et pratique qui peut fournir des informations de base et précieuses sur la composition chimique d'un matériau [65,66,67].

L'ensemble des poudres noires traitées et non traitées sont analysées par IR, dans le but d'essayer d'identifier la composition commerciale de cette encre. Comme nous avons déjà présenté, la composition de l'encre est un mélange de plusieurs constituants organique, inorganique et solvant. L'ensemble des analyses faites sont regroupées sur la figure III.2.

La figure (a) présente la poudre noire récupérée sans traitement.

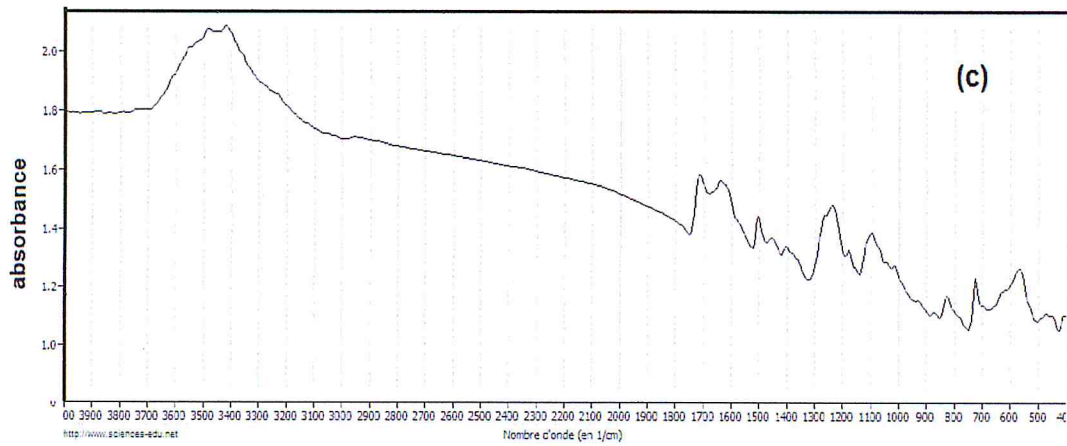
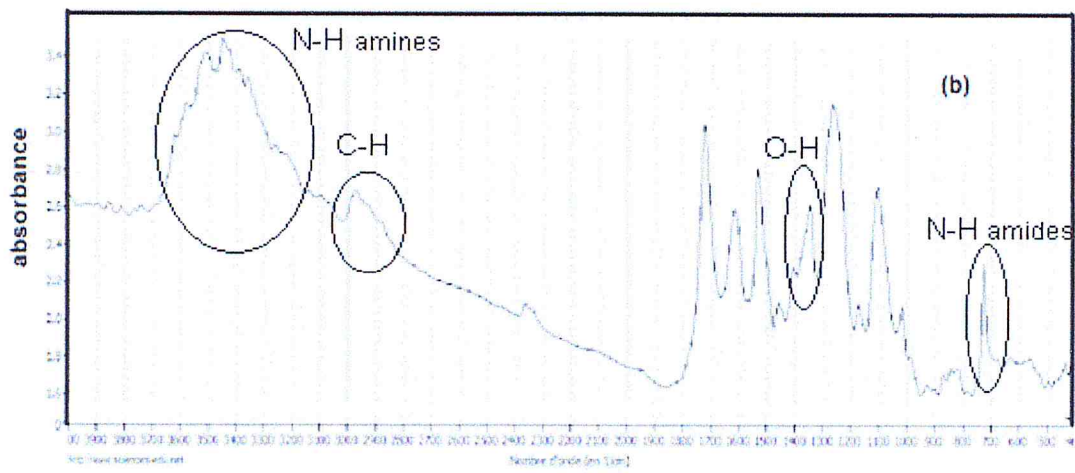
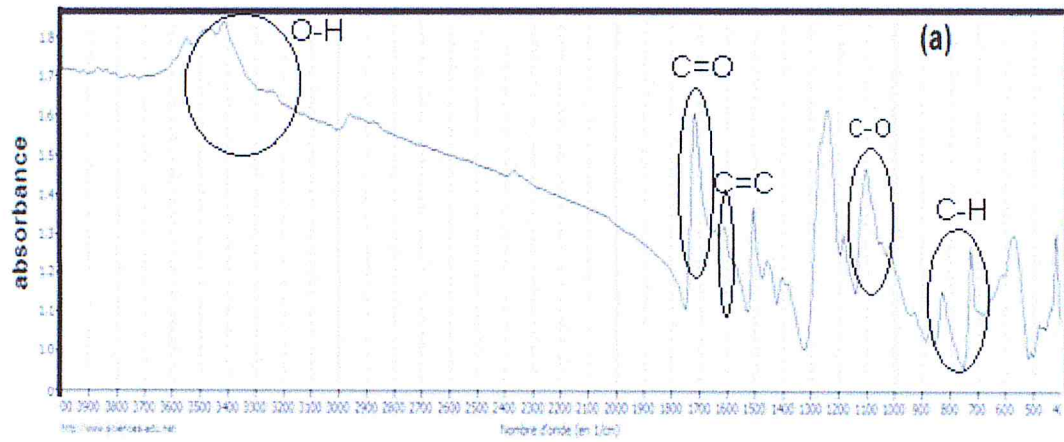
La figure (b) présente la poudre noire traitée par l'acide nitrique.

La figure (c) présente la poudre noire traitée par l'acide sulfurique.

La figure (d) présente la poudre noire calcinée à 600°C pendant 1h.

La première constatation que nous pouvons faire, c'est que cette poudre contient des molécules organiques. Cela est très visible sur le spectre IR de la PN calcinée. Parce que la majorité des pics sont disparus après la calcination.

Chapitre III : résultats et discussions



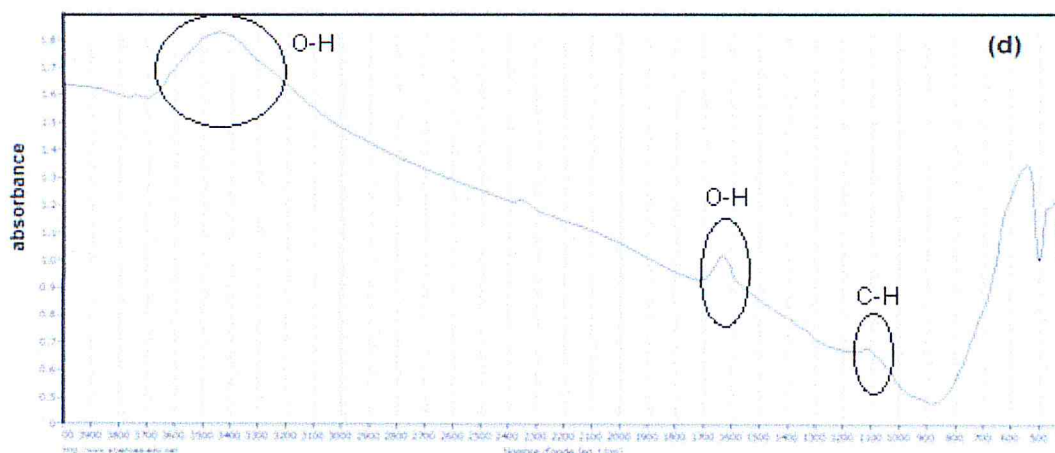


Figure III.2 : Spectres infrarouge : (a) PN récupérée ; (b) PN récupérée (traitée par l'acide nitrique) ; (c) PN récupérée (traitée par l'acide sulfurique) ; (d) PN récupérée (calcinée à 600°C pendant 1 h).

III.2.4. Interprétation

Spectre infrarouge du PN récupéré sans aucun traitement (a) montre peu de bandes significatives de 4000 à 1750 cm^{-1} . Le signal large situé entre 3200 et 3400 cm^{-1} représente la vibration d'élongation de la liaison O-H carboxylique sachant que le pic situé à 1710 cm^{-1} représente la vibration d'élongation de la liaison C=O carboxylique; les bandes situent dans les zones 1600,1450,1050 cm^{-1} correspondent aux liaisons C=C aromatique et C-O (les fonctions phénols C-OH, éthers C-O-C, les fonctions alcools C-O(H)) respectivement. Alors que les deux pics qui se situent à 700 et 850 cm^{-1} représentent la vibration d'élongation de la liaison C-H aromatique. Les bandes qui se situent entre 450 et 600 cm^{-1} pourraient être clairement associés à la présence d'oxydes (manganèse, fer et oxydes de cuivre).

Les bandes d'absorptions caractéristiques des complexes d'oxygène chimisorbés sur leur surface de la PN. Les groupes fonctionnels major sont des groupes carboxyliques, quinoniques, phénoliques ou lactoniques [68]

PN traitée par l'acide nitrique (figure b): Si on veut faire une comparaison entre le spectre IR de la poudre récupérée (a) et le spectre IR (b) de la poudre noire traitée par l'acide nitrique) on remarque qu'ils ont des bandes d'absorptions communes avec apparition de nouvelles bandes caractéristiques qui sont : La bande d'absorption qui se situe de 2850 à 3000 cm^{-1} représentent la vibration d'élongation

de la liaison C-H sp^3 ; La bande d'absorption qui se situe autour de 1400 cm^{-1} représente la vibration de déformation δCsp^3-H dans le plan; La bande large et forte d'absorption qui se trouve entre 3200 et 3600 cm^{-1} représente la vibration d'élongation de la liaison N-H des amines, une bande d'absorption à 1350 cm^{-1} correspond à la déformation des liaisons O-H des fonctions alcools, une bande d'absorption se situe entre 600 et 700 cm^{-1} représentent une vibration N-H des amides, les bandes d'absorption situées vers 1640 cm^{-1} N-H des amides [69]. L'acide nitrique a éliminé les fonctions qui se trouvent dans la bande d'absorption entre 450 et 600 cm^{-1} .

D'après le spectre de PN traitée par acide sulfurique (figure c) nous pouvons dire que les figures (a) et (c) ont presque les mêmes fonctions caractéristique sauf l'intensité de tous les groupes fonctionnels a diminué sur le spectre de la figure (c).

Le spectre PN traitée par calcination (d) montre que la calcination élimine la majorité des fonctions, sauf les bandes d'absorption situent entre 450 et 600 cm^{-1} . Ce traitement donne de nouvelles bandes d'absorption situent à 1632 cm^{-1} caractéristique à la liaison O-H et à 1120 cm^{-1} caractéristique à la liaison C-H, la bande large d'absorption située entre 3200 et 3500 cm^{-1} est attribué à vibration d'élongation H-O de l'eau absorbée sur la surface.

III.2.5. Caractérisation de la poudre noire récupérée par MEB

La poudre noire récupérée a été visualisée par le microscope électronique à balayage (MEB) afin d'évaluer la taille des particules et les constituants ayant différents indices de réfraction. Figure (III.3) présente le micrographe de la poudre noire récupérée dans différentes zones et avec des agrandissements différents, on remarque sur les micrographes la présence de deux constituants principaux, un constituant noire et de large taille présentent la partie organique et un constituant de faible taille représente la partie inorganique (oxydes métalliques). L'analyse des micrographes par le logiciel Image.J montre que la taille de la partie inorganique varie entre (3 à $7\mu\text{m}$) par contre la taille de la partie organique varie entre (3 à $20\mu\text{m}$). Cela peut nous donner une idée sur la constitution volumique de la poudre récupérée du déchet de l'encre. Donc en volume, le constituant organique représente la partie majoritaire dans l'encre.

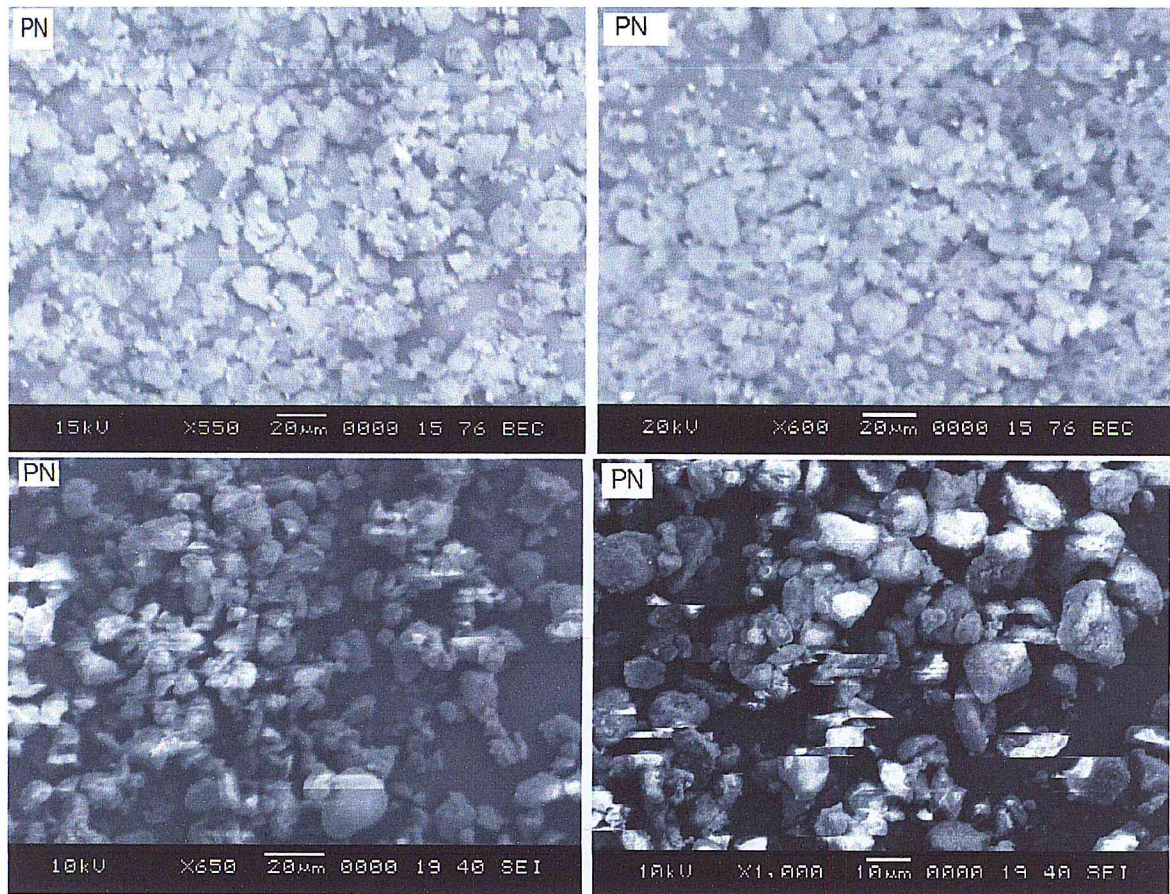


Figure III.3 : Micrographe MEB de la poudre noire récupérée à différents agrandissement.

III.2.6. Détermination de la phase organique et inorganique dans la PN

Afin de déterminer la quantité de la partie organique et inorganique, on a procédé à la calcination de la poudre noire dans un four à 600°C pendant 1h. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Masse initiale	Masse organique	Masse inorganique
1g	0.5756g	0.4244g
100%	57.56%	42.44%

D'après le tableau, le rapport de la masse organique sur la masse inorganique est de l'ordre de : 1.35, ce qui montre que la partie organique est majoritaire dans la poudre noire récupérée de l'encre. On remarque aussi que la couleur de la poudre noire devient marron après calcination.

III.3. Caractérisation des films composites

Dans le but de donner une deuxième vie à la poudre noire récupérée, on a dopé un mélange de polymère immiscible par cette poudre pour améliorer certaines caractéristiques du nouveau produit (composite).

On prépare notre mélange de polymère (PEBD80/PSc20) en poids dans des solvants adéquats puis on ajoute différentes quantités de la poudre noire traitée (acide sulfurique) et non traitée.

Les films composites préparés par PEBD80/PSc20/PN ont subi différentes caractérisations : mesure d'épaisseur, microscopie électronique à balayage (MEB) et IR des composites. Ces techniques de caractérisation vont nous montrer l'efficacité de nos films ainsi que les nouvelles propriétés apportées par l'inclusion des charges de la poudre noire dans un mélange de polymère immiscible, de plus la localisation du poudre noire entre les deux phases ou à l'interface. La localisation des particules de la poudre noire joue un rôle important sur les propriétés de conduction (électrique, thermique). La quantité de charge ajoutée au mélange détermine le seuil de percolation (quantité minimale de charge pour rendre le film polymérique conducteur).

III.3.1. Mesure d'épaisseur

Dans notre cas, les mesures d'épaisseurs des films composites préparés ont été menées à l'aide d'un outil qui s'appelle : le micromètre manuel au niveau de notre laboratoire.

Cet outillage nous a aidés à déterminer l'épaisseur de nos films qui est entre 20 et 23 μm sur l'ensemble de la surface du film. Cette caractéristique joue un rôle important pour la détermination des propriétés du film (conductivité électrique).

III.3.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour l'échantillon 1 : (mélange de 80%PEBD+ 20%PSc+2%PN récupéré (non traité))

Les images présentent une bonne dispersion de PSc dans le PEBD avec dispersion de PN récupéré dans le mélange qui est sous forme des grains lumineux. Les

Chapitre III : résultats et discussions

photographies présentent une surface régulière c-à-d absence des agrégats. Le premier échantillon représente la composition (PEBD80/PSc20/PN2) donc la poudre noire n'est pas traitée. Le film composite a été photographié à différent agrandissement. A 200 μm on remarque une composite homogène avec de grains dispersés sur la surface globale de l'échantillon. A des agrandissements plus grands (50 et 10 μm) on remarque que la poudre noire est dispersée suivant des trajectoires bien structurées, ce qui nous laisse penser que ces trajectoires représentent les fibres de la phase dispersée. Ce résultat est très important car la poudre noire non traité a une affinité à la phase dispersée (PSc) contrairement à la matrice (PEBD). Ce qui nous laisse conclure que la poudre noire est localisé soit à l'interface ou à l'intérieure de la phase dispersée.

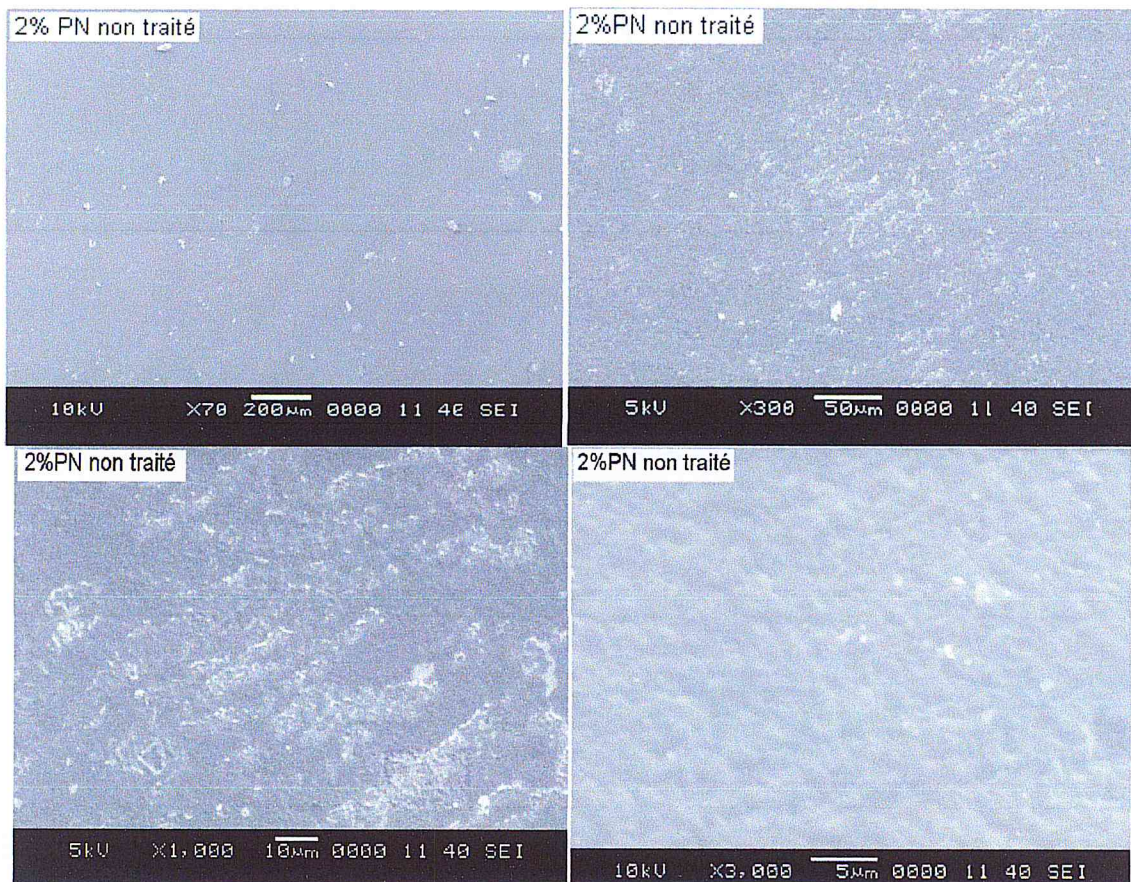


Figure III.4 : micrographe MEB des composites (80%PEBD/20%PSc/2% PN (non traité)).

Pour l'échantillon 2 : (mélange de 80%PEBD+ 20%PSc+2%PN récupéré (traitée)) :

Les micrographes à basse résolution (200 et 50 μm) présentent une bonne dispersion de la charge PN traitée dans le mélange PEBD/PSc. Les micrographes

Chapitre III : résultats et discussions

présentent une surface régulière (lisse) et homogène, le grossissement à 10 et 5 μm confirme la présence des pores et absence des agrégats. Ainsi l'absence d'un chemin préférentiel des charges dans la matrice polymérique.

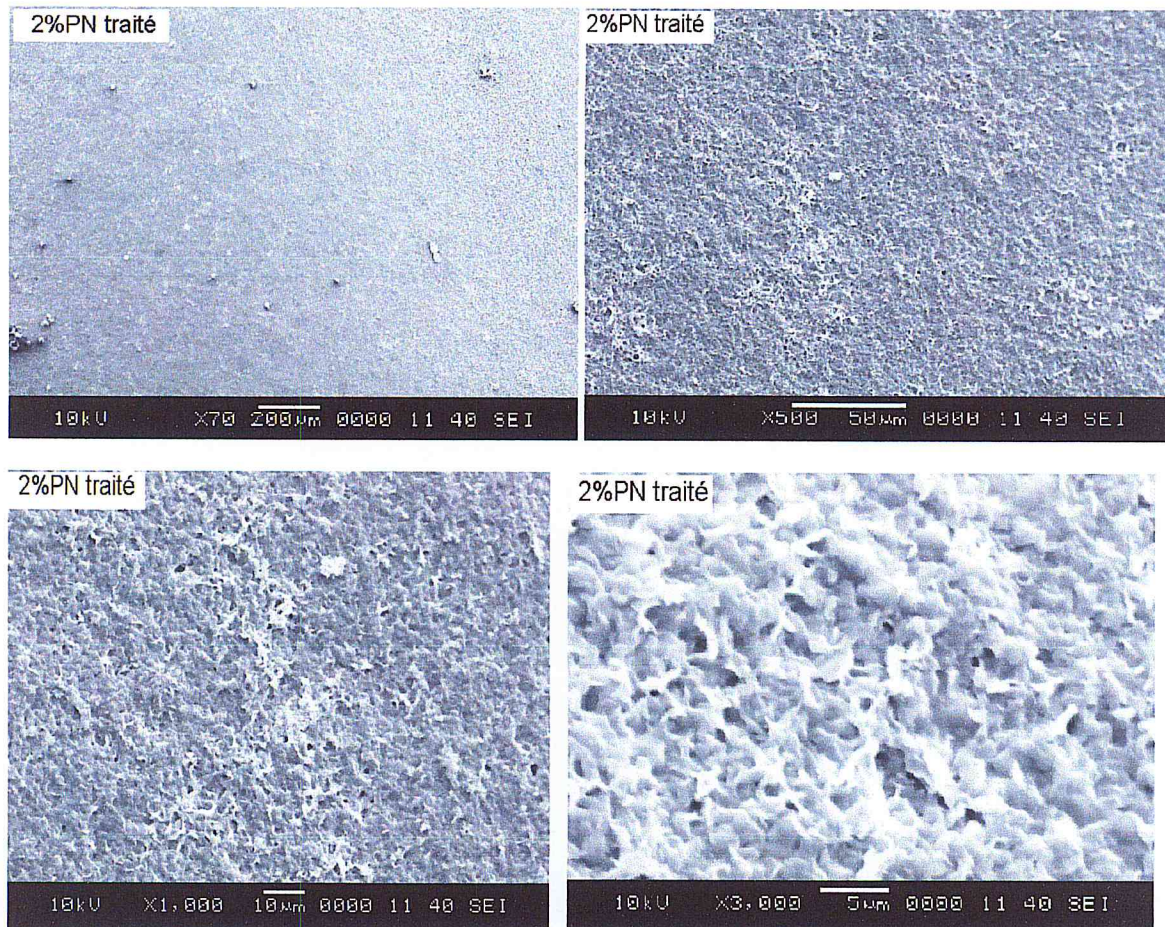


Figure III.5 : micrographe MEB des composites (80%PEBD/20%PSc/2% PN (traité)).

Pour l'échantillon 3 :(mélange de 80%PEBD+ 20%PSc+6%PN récupéré (non traité)) :

Ce mélange contient 6% en poids de la poudre noire et la même quantité de polymère (PEBD/PSc). A de faible agrandissement (200 μm) le composite présente une bonne dispersion de la charge dans la matrice. Par contre, à de haute résolution (50 et 10 μm) on remarque la présence d'agrégats d'une taille moyenne entre (10 à 20 μm).

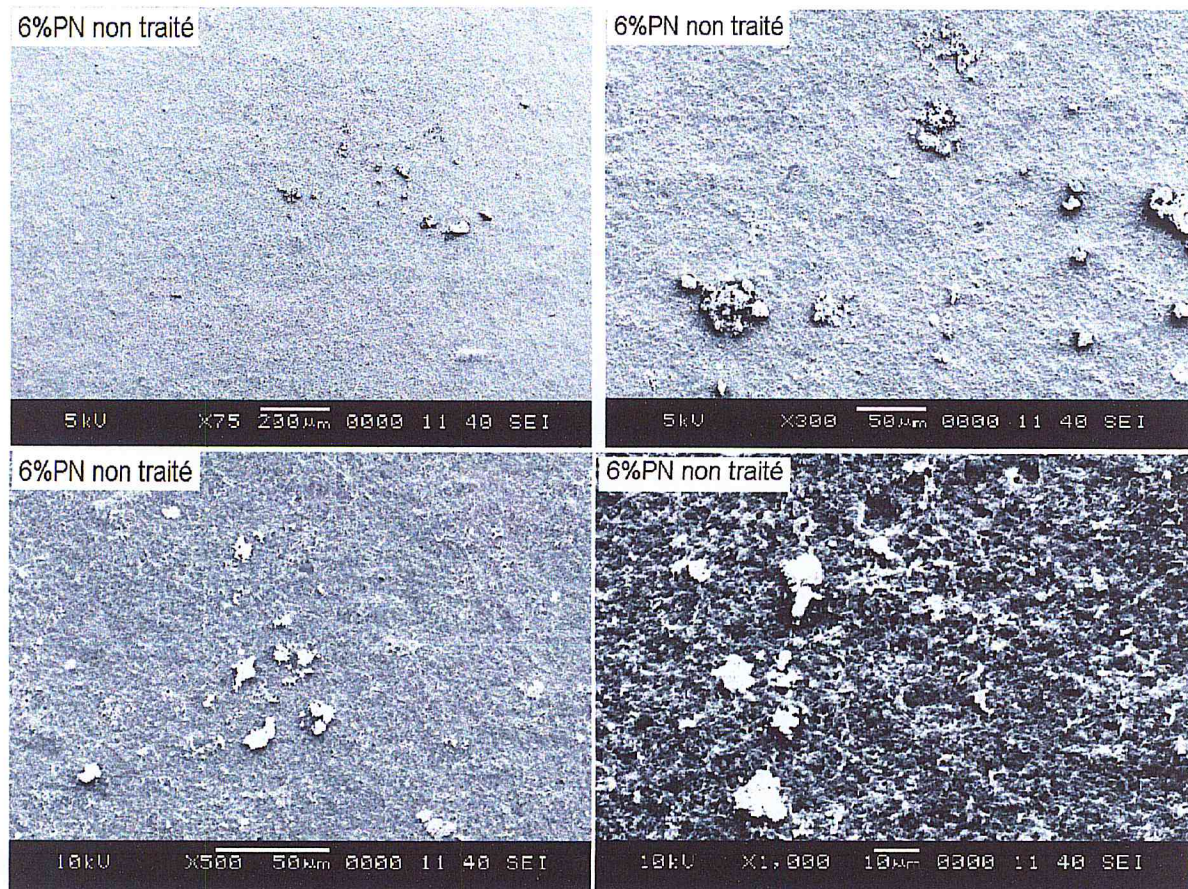


Figure III.6 : micrographe MEB des composites (PEBD80%/PSc20%/6% PN (non traité)).

Pour l'échantillon 4 :(mélange de PEBD80%/PSc20%/PN6% récupéré (traité)) :

Les micrographes de la figure (III.7) représentent le mélange PEBD80/PCs20 avec 6% en poids de la poudre noire traité par l'acide sulfurique. A faible résolution les micrographes présente une bonne dispersion de la charge dans la matrice. A haute résolution les micrographes rend très visible la phase polymérique dispersée (PSc) et la poudre noire dispersée. La phase polymérique dispersée est représentée par des filaments de taille de 15 à 30 μm et de diamètre entre 2 à 3 μm , ce qui nous donne un facteur de forme d'environ 10. On remarque que la charge de la poudre noire est sous forme de grain lumineux et elles sont situées soit dans la phase dispersée ou à l'interface entre les deux polymères formant la matrice. La taille de la poudre noire se situe entre 0.5 et 1 μm . on remarque aussi la présence des agrégats mais moins que nous avons remarqué sur les micrographes de la poudre noire non traitée.

Chapitre III : résultats et discussions

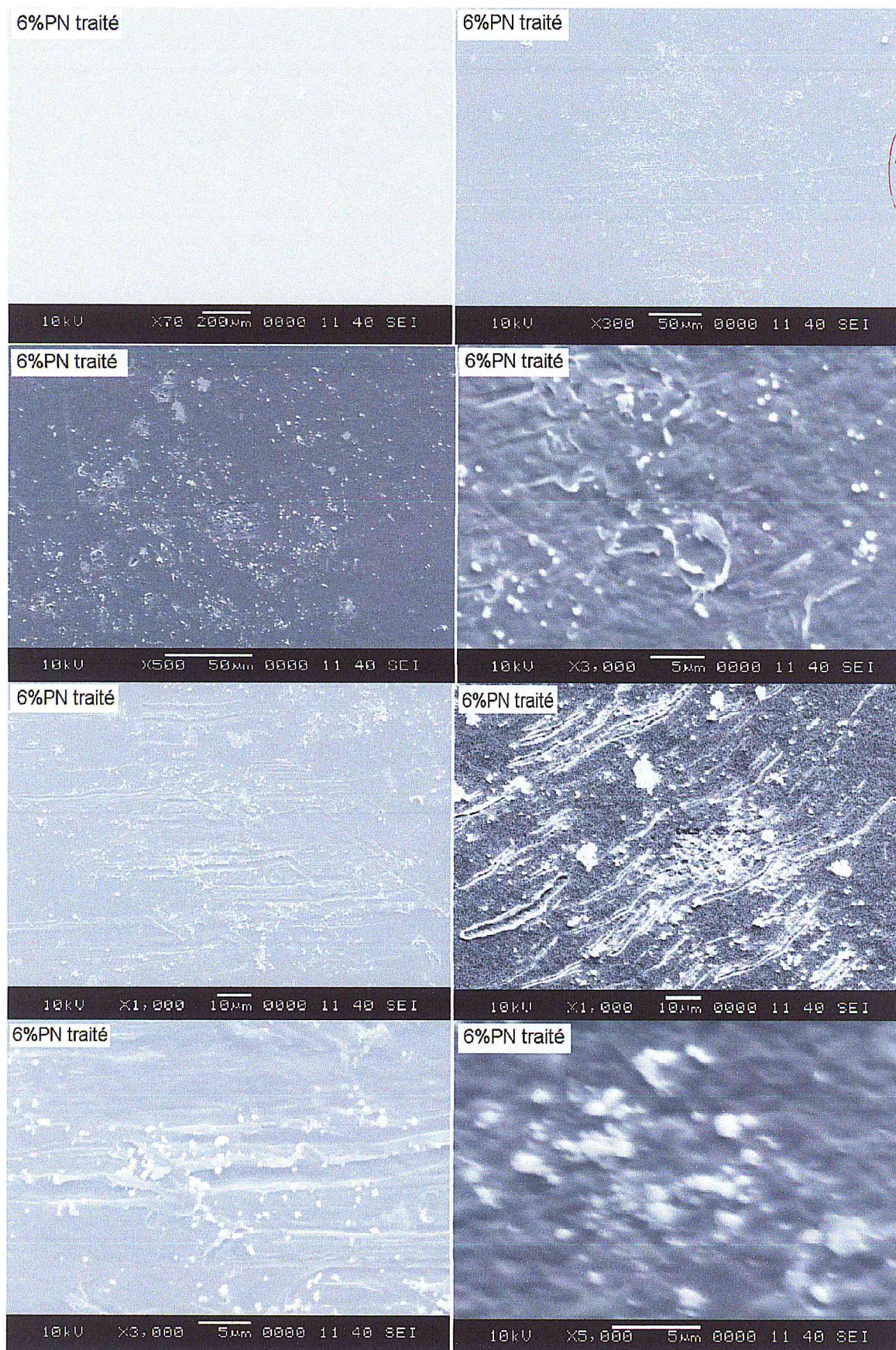


Figure III.7 : micrographie MEB des composites (80%PEBD/20%PSc/6% PN (traité)).

III.3.3. Caractérisation spectroscopique des films

III.3.3.1. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IRTF des films vierges :

La figure (III. 8) présente les spectres infrarouge des polymères PSc et PEBD vierges et celui du mélange PSc/PEBD :

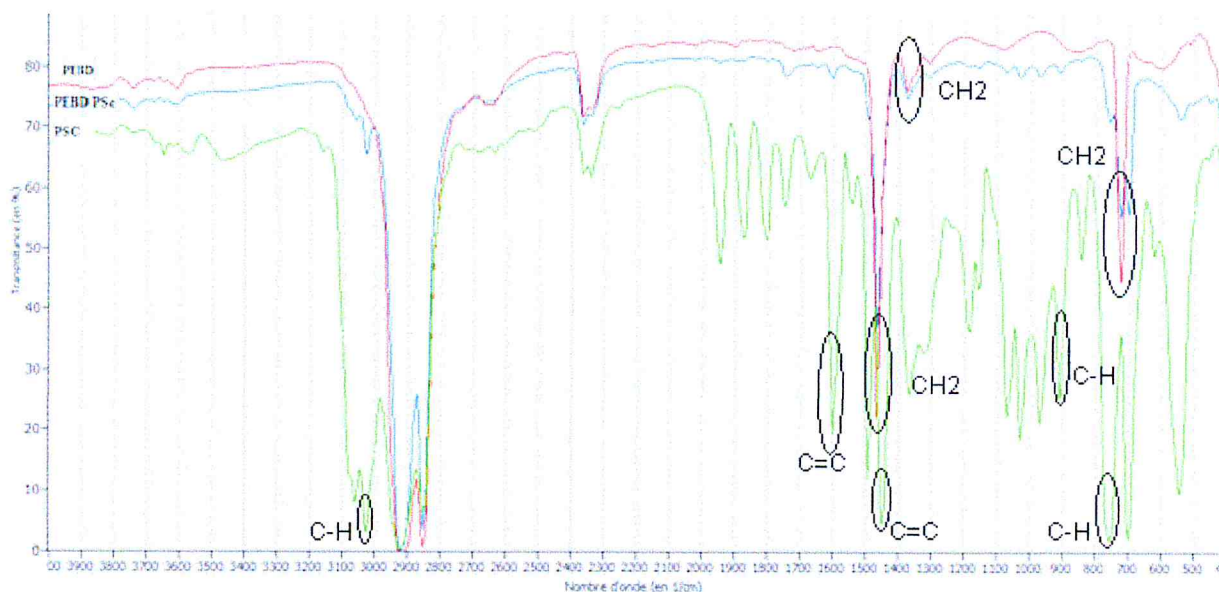


Figure III.8 : Spectres infrarouges des polymères PEBD, PSc, mélange PEBD/PSc(80/20).

Apartir de chaque spectre nous avons identifiés les bandes caractéristiques de chaque polymère. L'intensité de ces bandes ainsi que leur attribution sont regroupés dans les tableaux III.1 et III.2 suivants :

Tableau III.1 : Attribution des bandes IR de PEBD vierge.

Fréquence(Cm ⁻¹)	Intensité	Attribution	Fréquence(Cm ⁻¹)	Intensité	Attribution
2910	Très Intense	$\nu_a\text{CH}_2$	1363	faible	ωCH_2
2859	Intense	$\nu_s\text{CH}_2$	730	Variable	r CH ₂ cristal CH ₂ >4
2350	Faible	1301(Raman)+721	VStretching , δ scissor, ω wagging , r rocking , (s) symétrique , (a) antisymétrique		
1465	Intense	δ CH ₂ cristal			

Chapitre III : résultats et discussions

Tableau III.2 : Attribution des bandes IR de PSc vierge .

Fréquence(Cm ⁻¹)	Intensité	Attribution	Fréquence(Cm ⁻¹)	Intensité	Attribution
3060	Intense	CH aromatique	1490	Intense	ν C=C
3010	intense	CH aromatique	1440	moyenne	ν C=C
2910	Intense	ν_a CH ₂	1363	faible	ω CH ₂
2859	intense	ν_s CH ₂	960	moyenne	δ CH Sp ²
1668	moyenne	ν C=C aromatique	907	Intense	δ CH Sp ²
1592	moyenne	ν C=C aromatique	755	moyenne	CH cycle aromatique monosubstitué

Les bandes caractéristique de PEBD (tableau III.1) et celles de PSc (tableau III.2) sont présentes sur le spectre IR du mélange PEBD/PSc (figure III.8), mais nous pouvons constater que les bandes de vibrations de PEBD sont plus intenses par rapport au bandes caractéristiques de PSc. cela est interprété par le pourcentage de PEBD qui est de 80% pour 20 % de PSc.

III.3.3.2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IRTF des films dopés :

La figure (III.9) illustre la superposition des spectres IR des mélanges de polymères dopés par la poudre noire PN récupérée a différents pourcentage avant traitement :

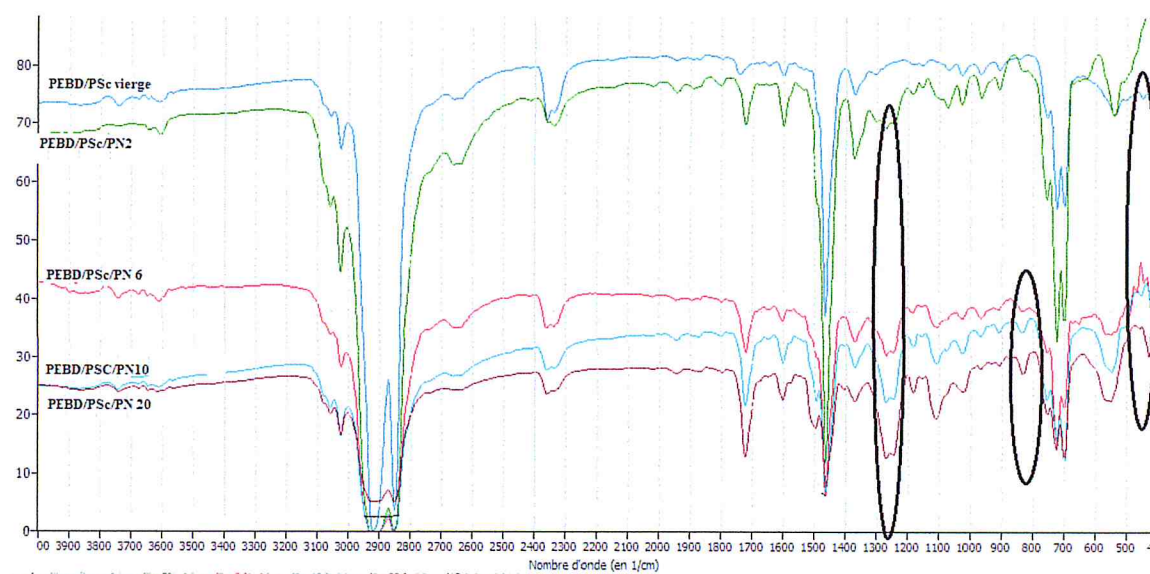


Figure III.9 : Spectres infrarouge des mélanges PEBD/PSc/PNx : x(0%, 2%, 6%, 10% et 20%.)

Chapitre III : résultats et discussions

Les bandes caractéristiques de PEBD et PSc sont présentes sur les spectres IR des différentes formulations dopées par la PN récupérée. À côté de ces bandes caractéristiques, nous observons l'apparition d'une nouvelle bande dans la région de 450 cm^{-1} , correspond à la liaison M-O-M. En plus de cela, il y a l'apparition de quelques pics à 850 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} révèlent la présence des particules de la PN récupérée dans les mélanges polymériques.

À partir du pourcentage de 6 % de la PN récupérée ces bandes deviennent claires avec une intensité moyenne. Retournant au spectre IR de la PN récupérée nous pouvons détecter ces bandes, ce qui confirme l'incorporation de la poudre dans les films des différentes formulations préparées.

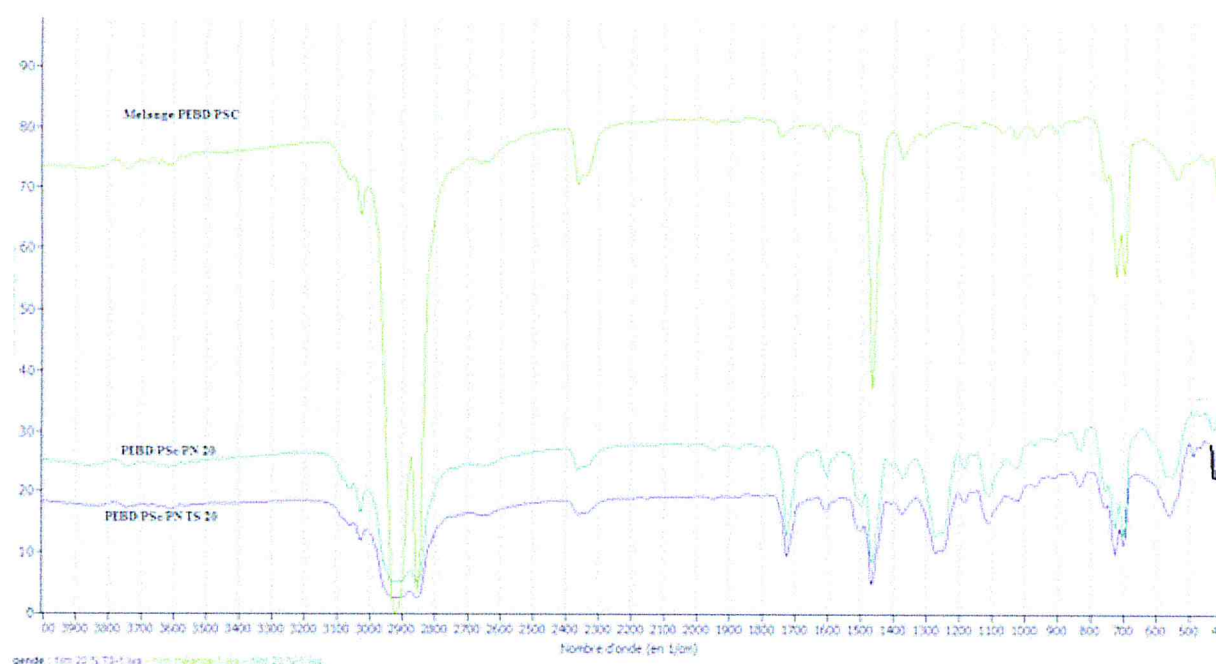


Figure III.10 : Spectres infrarouge de mélange PEBD/PSc vierge et dopé par 20 % de la PN récupérée sans traitement et la PN traitée par l'acide sulfurique .

Sur la figure (III.10) de mélange vierge et dopé par la PN récupérée sans traitement, nous pouvons voir que les bandes caractéristiques de la PN sont présentes avec une intensité moyenne. D'un autre côté les bandes de vibrations de CH_2 situées à 2859 cm^{-1} et 2910 cm^{-1} ont subi une diminution dans leur intensité. La même chose peut être observée sur le spectre de mélange dopé par la PN traitée par l'acide sulfurique. Cette diminution peut être expliquée par la diminution de la variation du moment dipolaire la liaison C-H, que veut dire que le mouvement de CH_2 est gêné.

III.3.4. Etude de la localisation de la poudre noire dans le composite

La localisation des particules de la PN dans le composite joue un rôle important sur les caractéristiques rhéologique et de conductivité électrique. Dans le but de réduire le seuil de percolation, on s'intéresse à vérifier la situation de la charge dans le composite (au niveau de l'interface, dans la phase polymérique dispersée ou dans la matrice polymérique). D'après les premières constatations par MEB nous avons remarqué que la charge se situe soit au niveau de l'interface ou à l'intérieur du PSc. Pour appuyer cette constatation, on a procédé à l'extraction de la phase dispersée par voie chimique. On prend un film composite et on va le dissoudre dans le THF pendant 15 min puis on le sèche dans l'étuve pendant 15 min, on pèse le film avant et après séchage. Les résultats de l'extraction sont illustrés sur la figure (III.11).

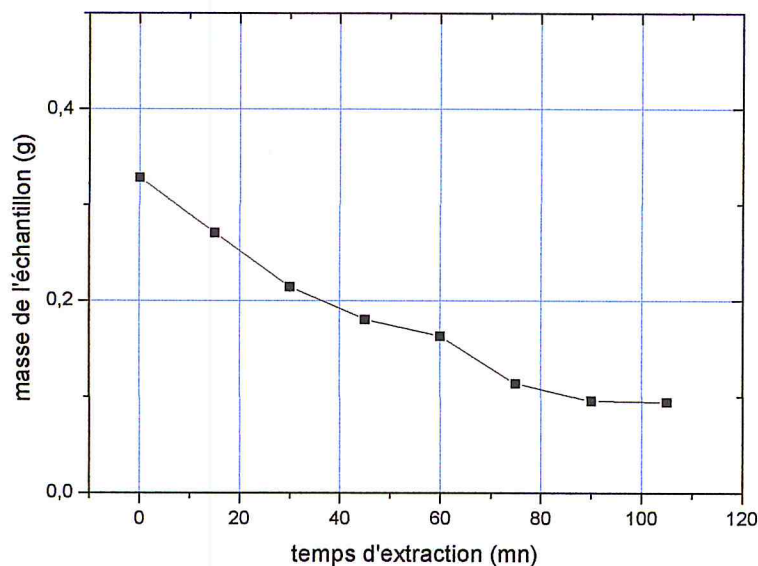


Figure III.11 : Variation de la masse de l'échantillon en fonction du temps d'extraction.

D'après la courbe on remarque que la cinétique d'extraction est pratiquement la même, sauf lorsque on dépasse 45 min. puis la cinétique devient nulle lorsque on dépasse 90 min d'où la masse de l'échantillon reste constante. La couleur de l'échantillon est au début noir, mais après 90 min sa couleur devienne blanche, cela montre une fois de plus que la PN est située au niveau de la phase polymérique dispersée.

III.4. Conclusion

Les spectres (DRX) de la poudre noire (PN) récupérée avant et après traitement nous ont permis de conclure que : Les spectres de PN récupérée avant et après traitement sont de forme cristalline sauf l'intensité des pics est différente ce qui implique des tailles des cristallites différentes.

L'étude spectroscopique de la poudre noire récupérée de l'encre avant et après traitement, nous a permis de conclure que : la PN récupéré déjà utilisé (déchets) est donc doit être traitée avant son réutilisation; Le traitement par l'acide nitrique est utilisé afin d'introduire principalement des groupements fonctionnels acides carboxyliques sur les surfaces de PN récupérée. Le traitement par l'acide sulfurique dilué diminue l'intensité de toutes les bandes d'absorption.

La calcination de la poudre noire élimine tous les groupements fonctionnels.

La préparation des composites par la méthode de mélangeage en solution nous a aidée à obtenir des films mince et transparents (pour les films non dopés).

La caractérisation par microscope électronique à balayage de la poudre noire récupérée non traitée et traitée par acide sulfurique reflète l'état de la dispersion du PSc dans la matrice PEBD sachant que la phase dispersée est sous forme de filament (PSc) à l'intérieure de la matrice (PEBD). La poudre noire se situe à l'intérieur ou à l'interface des filaments sous forme des grains lumineux. On remarque aussi que la poudre noire récupérée traitée par acide sulfurique se disperse mieux que la poudre noire récupérée non traitée. On peut déduire que la méthode de préparation des composites a été bien faite.

L'épaisseur de film est homogène sur l'ensemble des échantillons, il est de l'ordre de 20 à 23 μm .

La taille de la PN est de l'ordre de 0.5 à 1 μm . Les filaments de la phase polymérique dispersée est de l'ordre de 15 à 30 μm et d'un diamètre de 2 à 3 μm .

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire on s'est intéressé à la valorisation des déchets industriels et la protection de l'environnement (récupération de l'encre des imprimantes et photocopieuses) d'une part et d'autre part, bénéficier économiquement de cette poudre noire (PN). En premier lieu, on a commencé par le traitement de la poudre noire récupérée de l'encre des imprimantes et photocopieuses au sein de notre laboratoire par traitement chimique (HNO_3 et H_2SO_4) et traitement thermique (calcination à $T= 600^\circ\text{C}$), puis à partir de cette poudre, on a préparé des composites à base de deux polymères immiscibles (PEBD/PSc) chargés de poudre noire récupérée traitée (H_2SO_4) et non traitée. Les composites préparés englobent différents pourcentage de la poudre noir et ils sont tous préparés la méthode de mélangeage en solution/évaporation.

La poudre noire récupérée (traitée et non traitée) a été caractérisée par DRX, les résultats montre que qu'elle a une structure cristalline. Cette dernière a été aussi caractérisée par IR pour connaître les différents groupements fonctionnels et la composition de PN. Le spectre IR de PN calcinée montre que la majorité des fonctions organiques sont éliminées. Par contre le spectre IR de la poudre traitée par l'acide garde presque l'ensemble des pics de la PN non traitée.

La poudre noire récupérée a été visualisée par le microscope électronique à balayage (MEB) sachant que la PN contient deux constituants principaux, une grande partie des composés organique et une petite partie des composés inorganique (oxyde métallique). Ce résultat confirme l'élimination de la grande partie groupements fonctionnels sur le spectre IR de la PN calciné.

La caractérisation des films composites (PEBD/PSc/PN) obtenus a été réalisée par le micromètre, la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

L'épaisseur du film composite a une influence directe sur la caractérisation de nos films, l'épaisseur de nos film est d'environ (20 ± 3) μm sur l'ensemble de la surface du film.

La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) a été effectuée sur quatre films composites avec (2 et 6%) en PN traitée et non traitée.

Les micrographes du composite PEBD80/PSc/20/PN2 (non traité) montrent que la poudre noire est localisé soit à l'interface ou à l'intérieure de la phase dispersée (PSc).

Les micrographes du composite PEBD80/PSc20/PN2 (traitée) confirment la présence des pores et absence des agrégats. Ainsi l'absence d'un chemin préférentiel de la charge dans la matrice polymérique.

Pour l'échantillon de PEBD80/PSc/20/PN6 (non traité) présente des agrégats d'une taille moyenne entre (10 à 20 μm).

D'après les micrographes de PEBD80/PSc/20/PN6 (traité), on trouve que ce composite contient des agrégats mais moins qu'on a trouvé sur les micrographes de la poudre noire non traitée.

La caractérisation des films PEBD/PSc/PN élaborés par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) confirme l'incorporation de la poudre dans les films des différentes formulations préparées. Les pics de la poudre noire devient visible sur les spectres infrarouge à partir de 6% en PN.

Les résultats obtenus par l'étude de la localisation de la poudre noire dans la composite montre une fois de plus que la PN est située au niveau de la phase polymérique dispersée.

Référence Bibliographique :

- [1] Nemmar A.; Hoet PH. ; Vanquickenborne B.; Dinsdale D.; Thomeer M.; Hoylaerts MF.; Vanbilloen H.; Mortelmans L.; Nemery B " Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans" *Circulation*, 105.14, (2002), p. 411- 414.
- [2] Hassar , M. " Influence des nano-charge de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites mécanique :application au blindage électromagnétique" . Diss. Université de Technologie de Compiègne, (2013). p.19-20.
- [3] Moreno , M." Synthèse en phase gazeuse de nanoparticule de carbone par plasma hors équilibre " . Diss. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, (2006).p.13-14-15.
- [4] .Dresselhaus. M.S, Eklund. P.C, Dresselhaus.G; "Carbon Materials for Advanced Technologies chapter 2- Fullerenes and Nanotubes", Editeur: Pergamon, Elsevier Science, (1999), p. 35-94.
- [5] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. "C60: Buckminsterfullerene." *Nature* 318., (1985); p. 162-163.
- [6] Iijima, S. "S. Iijima, *Nature* (London) 354, 56 (1991).", *Nature* (London) 354 (1991), 56.
- [7] Novoselov, K. S.; "KS Novoselov ,Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; Grigorieva, I. V and Firsov, A. A. *Science* 306, 666 (2004).", *Science* 306, (2004), p.666.
- [8] Hong, G.; Diao, S.; Antaris, A. L.; Dai, H. "Carbon Nanomaterials for Biological Imaging and Nanomedicinal Therapy". *Chem. Rev.* 115, (2015), p.10816-10906.
- [9] Heidenreich .R.D, Hess.W.M et Ban.L.L, "A test object and criteria for high resolution electron microscopy". *J. Appl. Cryst.*,1. (1968), p. 1-19.
- [10] Szyrkowska. M.I, Czerski. K, T. Paryjczak and Parczewski. A, "Ablative analysis of black and colored toners using LA-ICP-TOF-MS for the forensic discrimination of photocopy and printer toners", *Surf. Interface Anal.* 42 (2010), p. 429-437.
- [11] Tsunemi. K, Shinjo. Y and Saito. M, "Recent Progress in Toner Technology", Chapter IV—Charge: Theory, Measurement and Characterization, 1997,p. 292-297.
- [12] Metzinger. A, Rajko. R and Galbacs. G, "Discrimination of paper and print types based on their laser induced breakdown spectra", *Spectrochim. Acta B*, (2014), p. 94-95 , 48-57.
- [13] A. I. P. G. Ciarlet, R. V. Kohn, M. H. Wright, "Theory of composites", Editeur: C. U. Press, (2004).
- [14] Koo. J. H, "Polymer nanocomposites " processing, characterization, and applications, Editeur: McGraw-Hill, (2006).
- [15] Dong , Y ., Bhattacharyya D ., Hunter P ., "Mapping the real micro/nanostructures for the prediction of elastic moduli of polypropylene / clay – nanocomposites", *polymer*, 51, (2010), p.816-824.

- [16] Al-Saleh. M. H and Sundararaj. U, "A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites," *Carbon*, vol. 47, (2009), p. 2-22.
- [17] Gojny. F. H, Wichmann. M. H. G, Fiedler. B, Kinloch. I. A, Bauhofer. W, Windle. A. H and Schulte. K, "Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites," *Polymer*, vol. 47, (2006), p. 2036-2045.
- [18] Dai, K. Xu, X-B. Li, Z-M. "Electrically conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate) (PET)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution". *Polymer* 48, (2007), p. 849-859.
- [19] Tchoudakov R, Breuer O, Narkis M. "Conductive polymer blends with low carbon black loading: polypropylene/polyamide". *Polymer Engineering & Science* 36.10, (1996), p. 1336-1346.
- [20] Breuer O, Tchoudakov R, Narkis M, Siegmann A. "Segregated structures in carbon black-containing immiscible polymer blends: HIPS/LLDPE systems." *Journal of applied polymer science* 64.6, (1997), p. 1097-1106.
- [21] Favis. B.D, Willis JM. "Phase size/composition dependence in immiscible blends: Experimental and theoretical considerations." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 28.12, (1990), p. 2259-2269.
- [22] Plochocki. A.P, Dagli S.S and Andrews R.D, "The interface in binary mixtures of polymers containing a corresponding block copolymer: Effects of industrial mixing processes and of coalescence." *Polymer Engineering & Science* 30.12, (1990), p.741-752.
- [23] Toumi .J., "Développement de systèmes polymères fonctionnels et caractérisation de leur résistivité électrique" . Thèse de doctorat. Université de Québec, (2014); p. 4.
- [24] Zhang .Q., Huifen J., Xianhong W., Xiabin J., "Morphology of conductive blend fibers of polyaniline and polyamide-11" *Synthetic Metals*. 123,3, (2001) P. 481-485.
- [25] Voet .A., "New Dispersible Carbon Blacks". *Rubber Chemistry and Technology*, 37(4), (1964), p. 1006-1012.
- [26] Leconte. J, "Reach for Polymers ,meilleures méthodes d'essai et techniques disponibles" *smithers Rapra* , chapitre 2,2011.
- [27] Dennis Malpass. B. "Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, and Processes ", John Wiley and Sons. Vol,45 (2010); p. 1
- [28] Heim, P. Vuilleman, B., Machon, JP., Seguela, B., Wirth R. et Verney, V. *Polymères styréniques*. In Carrega, M. et Verney, V. et coll. "Matière plastique". Propriété mise en forme et applications industrielles des matériaux polymères, 3 Édition, (2012), (Chap. 8, p. 191-209).
- [29] Utracki. L.A, " Melt flow of polymer blends " ; *Polym. Eng. and Sci.*, Vol. 123, N° 11, (1983), p. 602.
- [30] Work. W. J, Horie. K, " Definition of terms related to polymer blends composites and multiphase polymeric materials ", *Pure Appl. chem.*, Vol. 76, N° 11, (2004),

- p. 1985-2007.
- [31] Chaui. C. Z, Almada. K et Johannsen. I, " Miscibility evolution of polycarbonate/ polystyrene blends during compounding", Poly. Eng. Sci. Vol. 42, N° 5, (2002), p. 961-968
 - [32] Mcgrath. J. E, Robenson. L. M and Matzner. M, "Recent advanced in polymer blends, block and grafts", Polysulfone-Nylon 6 Block Copolymers and Alloys, Plenum Press, New York, (1974), p. 195-211.
 - [33] Kurusu. Y, "Functional polymers ", The Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press Inc, Kiev (1996).
 - [34] Lohse. D. J, "Compatibilizers for blends ". The Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press Inc, Kiev (1996).
 - [35] Leibler. L, " Thermodynamique des mélanges de polymères - Aspect théorique -Diagramme de phase ", Ecole supérieure de physique et de chimie industrielle, Paris, (2003), p.38.
 - [36] Nauman. E. B, " Novel techniques and results for the impact modification of structural plastics by solution blendin", Ar. J. Sci. Eng., Vol. 27.1, (2002), p.3-7
 - [37] Yves Perrot " Influence des Propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites Verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance-cas des résines polyester limitant les émissions de styrène". Thèse, Université de Bretagne sud.(2006).p.94.
 - [38] Padwa A.R., Utracki L.A., "Compatibilized blends of polyamide 6 and polyethylene", Polymer Engineering and Science, 32 (22), (1992), p.1703-1710.
 - [39] Gryshchuk. O, Karger-Kocsis. J, Thomann. R, Konya. Z, Kiricsi. I, "Multiwall carbon nanotube modified vinylester and vinylester-" based hybrid resins", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,37.9, (2006), p. 1252-1259.
 - [40] Ayatollahi. M. R, Shadlou. S, Shokrieh. M. M, Chitsazzadeh. M, "Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites", Polymer Testing 30.5, (2011), p. 548-556.
 - [41] Vermogen. A, "Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires", L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Spécialité : Génie des Matériaux : Microstructure, Comportement mécanique, Durabilité, (2006)
 - [42] Berriot. J, Montes. H, Lequeux. F, Long. D, Scotta. P, "Gradient of glass transition temperature in filled elastomers", Europhysics Letters, 50, (2003)
 - [43] Alberola. N. D, Benzarti. K, Bas. C, Bomal. Y, "Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica", Polymer Composites, (2001), p. 312-325.
 - [44] Alexandre. M, Dubois. P, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", Materials Science and Engineering: R: Reports, 1-63, (2000).
 - [45] Van Damme. H, Burr. A, "Fillers design and best use: recent trends and basic

- questions", *Macromolecular Symposia*, (2003), p.1-12.
- [46] Song J., Mighri, F., Aji. A., LU. C. "Polyvinylidene fluoride/poly(ethylene terephthalate) conductive composites for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates: Crystallization, structure, and through-plane electrical resistivity". *Polymer Engineering & Science*, 2012. 52(12): p. 2552-2558.
- [47] Antoine L., "Nanocomposite conducteur polymère / nanofils métalliques: élaboration et analyse des propriétés physiques". Thèse de doctorat, université de Toulouse III. (2010); p. 10.
- [48] McCunney R. J., et al., *Carbon Black*, in *Patty's Toxicology*, John Wiley & Sons, Inc, (2001), p. 429-454.
- [49] De Nobel R.W., Schurman D.G., Lindstast J., Koenig H.A., Payout coil impregnated with conductive adhesive. US patent n°3613619, (1971).
- [50] Pécastaings G., Contribution à l'étude et à la modélisation de la mésostructure de composites polymères-noir de carbone. Thèse de doctorat. Université de Sciences et Technologies Bordeaux 1, (2005), p. 194.
- [51] Fiches toxicologiques. Base de données, sur le site de l'INRS.
- [52] Medalia. A, "Electrical Conduction in Carbon Black Composites". *Rubber Chemistry and Technology*,. 59(3), (1986), p. 432-454.
- [53] Voet A., "New Dispersible Carbon Blacks". *Rubber Chemistry and Technology*, 37(4), (1964), p. 1006-1012.
- [54] Bonnard N., Miraval S., Roos F., O. Schneider. " Fiche toxicologique: Noir de carbone." Institut National de Recherche et de Sécurité. (2007).
- [55] Benhamou S. M, Guerrero A., Díaz-Morcillo A., Hamouni M., Ortíz A., "Measurements and Analysis of Electromagnetic Shielding Properties of a Conductive Polymer Double Shield" . Cartagena, 2016.
- [56] Skoog. D, "Análisis Instrumental", Mc Graw Hill, México, (1989).
- [57] Bellamy. L. J, "Advances in Infrared Group Frequencies", Methuen, London, (1968).
- [58] Socrates. G, "Infrared Characteristic Group Frequencies", Table and Charts. John Wiley, New York, & Sons, (1980), p. 115.
- [59] Franklin. R. E, The Interpretation of Diffuse X-ray Diagrams of Carbon. *Acta Cryst.* , 3, (1950), p. 107-121.
- [60] Franklin. R. E, The structure of graphitic carbons. *Acta Crystallographica*, 4.3 (1951), p. 253-261.
- [61] Baubigny. D, Dupre. J, "Etude de nanomérisques par AFM et MEB: hydrodynamique de la couche visqueuse, élasticité de l'interface et dynamique de la ligne de contact". Diss. INSA de Toulouse, (2014), p. 52.
- [62] Mayer. R, Ralph. *Artist's Handbook of Materials and Techniques: Revised and Updated*. Viking Books, 1991.
- [63] Socrates. G, "Infrared Characteristic Group Frequencies", John Wiley & Sons, Great Britain, (1980), p.115.
- [64] Ferrer. N, Sistach. M. C, Vila. A, Garcia. J. F, " The fifth International Infrared and Raman Users Group Conference (IRUG 5)", The Getty Center, Los Angeles, California, (2002), p. 50-53.

- [65] Wen, D.J. "A study of the rheological properties on modified PVA and its spinning solution", *Journal of Textile Research*, 25(1), (2004), p. 23-25.
- [66] Huang, C, "Analysis and study of the construction of functional polyester fiber", *Journal of Textile Research*, 25(1), (2004), p. 30-32.
- [67] Kan, C.W, Chan, K. and Yuen, C.W.M, "Application of low temperature plasma on wool - Part III: Surface Chemical and structural composition", *The Nucleus*, 37(3-4), (2000), p. 145-159.
- [68] Huang , J-C. Review "Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends" , (2002), p. 299-213.
- [69] Shaffer .M.S.P, Fan.X , Windle. A.H, "Dispersion and packing of carbon nanotubes." *Carbon* 36.11, (1998), p. 1603-1612.

