

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique**

Université Ferhat ABBAS –Sétif 1-

THESE

Présentée à

**LA FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES**

En vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat

Domaine: Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Option : Matériaux Polymères

Par

Mr. BOUHANK Salim

**Elaboration de matériaux composites PVC/fibres de
Genêt d'Espagne : Formulations et caractérisations**

Soutenu le 09/03 /2017 devant le jury

Président	HADDAOUI Nacerddine	Professeur	Université Ferhat ABBAS, Sétif 1
Rapporteur	NEKKA Sorya	Professeur	Université Ferhat ABBAS, Sétif 1
Examineur 1	DJIDJELLI Hocine	Professeur	Université Abderrahmane MIRA, Béjaia
Examineur 2	REZGUI Farouk	Professeur	Université Abderrahmane MIRA, Béjaia
Examineur 3	GUESSOUM Melia	Professeur	Université Ferhat ABBAS, Sétif 1
Examineur 4	BENANIBA Med Tahar	Professeur	Université Ferhat ABBAS, Sétif 1

Remerciements

La présente étude a été réalisée au niveau du laboratoire de Physico-chimie des Hauts Polymères (LPCHP), au département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1.

*La première personne que je veux remercier est bien évidemment mon encadreur Madame le Professeur **NEKKAA Sorya** qui s'est investie pleinement dans ce travail et m'a apporté une aide précieuse par sa grande connaissance et de la liberté d'action qu'elle m'a donnée à chaque étape de ce travail, sa disponibilité et pour tous les efforts qu'elle n'a cessé de fournir tout au long de ce travail. Je la remercie de m'avoir apporté toute son expérience et ses compétences sans lesquelles ce travail n'aurait pas pu aboutir, ainsi qu'une aide déterminante dans la correction de cette thèse. Son soutien m'a été bénéfique à tous les niveaux; notamment scientifique. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral.*

Je voudrais adresser mes vifs remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail:

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur **HADDAOUI Nacerddine**, Directeur du Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), de m'avoir fait l'honneur de présider le jury d'examen dans ce travail.*

*A Monsieur **DJIDJELLI Hocine**, Professeur de l'Université Abderrahmane MIRA, de Béjaïa. Je suis très touché de l'honneur que vous me faites en acceptant de juger ce travail.*

*J'exprime également tous mes remerciements à Monsieur **REZGUI Farouk**, Professeur de l'Université Abderrahmane MIRA, de Béjaia, je suis très honoré de votre participation à ce jury.*

*Je tiens également à remercier fortement Madame le Professeur **GUESSOUM Melia** qui a accepté d'examiner ce travail, ainsi que pour ses conseils avisés, sa générosité, son aide et pour sa gentillesse. Je tiens à vous exprimer toute ma gratitude.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur **BENANIBA Mohamed Tahar**, pour avoir accepté de donner une partie de son précieux temps en tant qu'examineur et d'avoir ainsi partagé une partie de son savoir.*

*Je tiens à remercier également les membres du laboratoire de l'unité **CAL-PLAST** de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire, les membres du laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures (**LCIMN**) de l'Université Ferhat Abbas de Sétif-1- de m'avoir permis de réaliser le test de AFM, ainsi que Madame **FERDI Melia** ingénieur du laboratoire de l'unité de **SOFI-PLAST** de m'avoir permis de réaliser les tests de traction.*

*Je voudrais aussi remercier les membres du Laboratoire de physico-chimie des Hauts polymères, je remercie au début la technicienne du laboratoire de Physico-chimie des Hauts Polymères **M^{elle} SARROUB Ibtissem** et les techniciens du laboratoire du hall de polymères, pour avoir mis à ma disposition tous les appareillages dont j'avais besoin et tous les personnes qui me sont proches à ce travail, particulièrement mon ami **Noredine**.*

*Enfin, J'adresse mes remerciements les plus sincères à ma famille (**ma Mère, mon Père et mes Frères : Mostafa, Radouan et Fouad**) pour leur soutien et leurs encouragements pour poursuivre la thèse.*

<i>Sommaire</i>	<i>Pages</i>
Remerciements.....	i
Liste des abréviations.....	x
Liste des tableaux.....	xii
Liste des figures.....	xiii
Liste des schémas.....	xvii
Introduction générale.....	1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I: Généralités sur les fibres végétales

I.1. Introduction.....	4
I.2. Définition	4
I.3. Classification des fibres végétales	5
I.3.1. Selon l'organe de la plante dont elles sont issues	5
I.3.2. Selon leur teneur en cellulose, en hémicellulose et en lignine	5
I.3.3. Selon leur longueur	6
I.4. Présentation de quelques fibres végétales utilisées comme renfort dans les matériaux composites	6
I.4.1. Genêt d'Espagne: " <i>Spartium Junceum</i> - Tertak"	6
I.4.2. Jute	7
I.4.3. Coton	7
I.4.4. Lin	7
I.4.5. Ramie	8
I.4.6. Sisal	8
I.4.7. Alfa	8
I.4.8. Diss	9
I.5. Composition chimique des fibres végétales	9

I.5.1. La cellulose	9
I.5.1.1. Structure	10
I.5.1.2. Propriétés	10
I.5.1.3. Utilisation	10
I.5.2. La lignine	10
I.5.3. Les hémicelluloses	11
I.5.4. Les pectines	12
I.5.5. Les cires	12
I.6. Avantages et inconvénients des fibres végétales	12
Références	13

Chapitre II: Aperçu général sur les matériaux composites à charges végétales

II.1. Introduction	18
II.2. Intérêts des matériaux composites à charges végétales	18
II.3. Paramètres affectant les propriétés des composites à renfort végétal	19
II.3.1. Influence de la nature et la quantité des constituants	19
II.3.2. Influence de la morphologie des fibres	20
II.3.3. Effets de la dispersion et l'orientation des fibres	21
II.3.4. Effet de l'humidité	22
II.3.5. Stabilité thermique des fibres naturelles	23
II.4. Durabilité des matériaux composites à charges végétales	23
II.4.1. Attaque par les insectes	23
II.4.2. Vieillessement par l'action de l'eau	24
II.5. Domaines d'utilisation des agro-matériaux	25
II.5.1. En automobile	25
II.5.2. En construction	26

II.5.3. Autres applications	26
Références	27

Chapitre III: Interface matrice-renfort dans un matériau composite

III.1. Notion d'adhésion	31
III.2. Interface fibre végétale/polymère	31
III.3. Méthodes d'amélioration de l'interface fibre / matrice	32
III.3.1 Méthodes de modifications par voie chimique	32
III.3.1.1. Changement de tension de surface	32
III.3.1.2. Mercerisation	33
III.3.1.3. Couplage chimique	34
III.3.2. Méthodes de modifications par voie physique	37
III.3.2.1. Le traitement thermique de séchage	37
III.3.2.2. La décharge électrique	37
III.3.2.3. Les agents dispersifs	39
III.4. Effet du traitement sur les différentes propriétés des composites	39
III.4.1. Propriétés mécaniques	39
III.4.2. Propriétés structurales et physiques	41
III.4.3. Stabilité thermique	42
Références	42

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Chapitre IV: Matériaux utilisés et techniques expérimentales

IV.1. Objectif	47
IV.2. Matériaux utilisés	47
IV.2.1. La matrice	47
IV.2.2. Les additifs	48

IV.2.3. Le renfort	49
IV.2.4. Produits chimiques utilisés	49
IV.3. Organigrammes	51
IV.4. Mise en œuvre des matériaux	53
IV.4.1.Préparation des fibres de Genêt d'Espagne	53
IV.4.1.1.Récolte de l'arbuste de Genêt d'Espagne	53
IV.4.1.2.Lavage du GE	53
IV.4.1.3.Séchage et broyage	53
IV.4.1.4.Tamisage	53
IV.4.2.Prétraitement de la fibre de GE	53
IV.4.3.Modification de la fibre de Genêt d'Espagne	53
IV.4.3.1.Traitement alcalin (Mercerisation)	53
IV.4.3.2.Traitement par le silane	54
IV.4.3.2.Traitement par NaOH et le silane	54
IV.4.4.Préparation des composites	54
IV.4.5.Préparation des éprouvettes	55
IV.5. Techniques expérimentales	56
IV.5.1.Détermination de la composition chimique du GE : Méthode d'extraction	56
IV.5.2.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	57
IV.5.3. Diffraction des Rayons X (DRX)	58
IV.5.4. Mesure de la densité	58
IV.5.5. Essais mécaniques	58
IV.5.5.1.Essai de traction	58
IV.5.5.2.Résistance au Choc (Izod)	59
IV.5.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)	60
IV.5.7. Essais d'environnement	61

IV.5.7.1. Mesure du taux d'humidité	61
IV.5.7.2. Absorption d'eau	61
IV.5.7.3. Evaluation de l'action des microorganismes sur les composites	61
IV.5.8. Caractérisation de surface et morphologiques	62
IV.5.8.1. Caractérisation de surface par microscopie optique	62
IV.5.8.2. Caractérisation morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB)	62
IV.5.8.3. Caractérisation morphologique par la microscopie à force atomique (AFM)	62
Références	62

Chapitre V: Caractérisations des fibres de Genêt d'Espagne

V.1. Détermination de la composition chimique	64
V.2. Analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier	65
V.3. Caractérisation de surface par microscopie optique des fibres de Genêt d'Espagne	66
V.4. Densité des fibres de Genêt d'Espagne	67
V.5. Analyse des fibres de Genêt d'Espagne par la diffraction des rayons X (DRX)	68
V.6. Taux d'humidité	71
V.7. Etude thermique par thermogravimétrie de la fibre de Genêt d'Espagne	72
V.8. Conclusions	75
Références	76

Chapitre VI: Caractérisations des composites

VI.1. Propriétés mécaniques	81
VI.1.1. Essai de choc	81
VI.1.1.1. Effet du taux de fibres	81

VI.1.1.2. Effet du traitement	82
VI.1.2. Essai de traction	83
VI.1.2.1. Effet du taux de fibres	83
VI.1.2.2. Effet du traitement	86
VI.2. Caractérisation morphologique des composites PVC/GE par la microscopie électronique à balayage (MEB)	88
VI.3. Analyse des composites PVC/GE par diffraction des rayons X	89
VI.3.1. Effet du taux de fibres	90
VI.3.2. Effet du traitement	91
VI.4. Densité des composites	93
VI.5. Conclusions	95
Références	95

Chapitre VII: Etude des vieillissements hydrique et biologique des composites PVC/GE

VII.1. Introduction	98
VII.2. Etude du vieillissement hydrique des composites PVC/GE	98
VII.2.1. Taux d'absorption d'eau des composites PVC/GE	98
VII.2.1. 1. Effet du taux de fibres	98
VII.2.1.2. Effet du traitement	99
VII.2.2. Cinétique d'absorption d'eau	102
VII.3. Effets de l'absorption d'eau sur les propriétés mécaniques des composites PVC/GE	106
VII.3.1. Effets de l'absorption d'eau sur la résistance au choc des composites PVC/GE	106
VII.3.2. Effets de l'absorption d'eau sur les propriétés en traction des composites PVC/GE	108
VII.4. Effets de la dégradation par les microorganismes sur le comportement en traction	112

VII.4.1. Effet du taux de fibres	112
VII.4.2. Effet du traitement	115
VII.5. Analyse thermogravimétrique du PVC et des composites PVC/GE	117
VII.6. Caractérisation morphologique des composites PVC/GE par la microscopie à force atomique (AFM)	121
VII.7. Conclusions	122
Références	123
Conclusion Générale	127
Perspectives	130
Annexe	I

Liste des abréviations

AFM: Microscopie à force atomique.

Ca/Zn: Calcium-Zinc.

CBP: Composite bois/polymère.

cm: Centimètre.

D : Coefficient de diffusion.

DOP: Phtalate de Dioctyle.

DRX: Diffraction des Rayons X.

GE: Genêt d'Espagne.

I_C (%) : Indice de cristallinité.

IRTF: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

L : Taille des cristallites.

m: mètre.

MEB: Microscope électronique à balayage.

min : Minute.

mm: Millimètre.

NaOH: Hydroxyde de sodium.

P : Coefficient de perméabilité.

pcr: Partie pour cent parties de résine.

PE: Polyéthylène.

PEHD: Polyéthylène haute densité.

PLA-g-AM: Poly (acide lactique) greffé par l'anhydride maléique.

PLA: Poly acide lactique

PP-g-AM: Polypropylène greffé par l'anhydride maléique.

PP: Polypropylène.

PS: Polystyrène.

PVC/GE: Polychlorure de vinyle/Genêt d'Espagne.

PVC-g-AM: Polychlorure de vinyle greffé par l'anhydride maléique.

PVC: Polychlorure de vinyle.

S : Coefficient de sorption.

T_d : Température de début de décomposition.

T_{dmax} : Température où la vitesse de décomposition est maximale.

UV: Ultraviolet.

VTMS: Vinyltriméthoxysilane.

$X_c\%$: Taux de cristallinité.

XPS: Analyse spectroscopie de photoélectrons.

Z-6020: N [3-(-Triméthoxysilyl) propyl] éthylène diamine.

μm : Micromètre.

ppm: Parties par million.

Liste de tableaux	Pages
Tableau I.1. Composition chimique de quelques fibres végétales	9
Tableau. II.1. Exemples de pièces en composite à renfort naturel utilisées par certains constructeurs automobiles	26
Tableau IV.1. Caractéristiques essentielles du Polychlorure de vinyle PVC (SE1200)	48
Tableau IV.2. Formulation de PVC utilisée comme matrice	55
Tableau V.1. Valeurs de l'indice de cristallinité et de la taille des cristallites de la fibre de GE traitée et non traitée	70
Tableau. V.2. Valeurs des paramètres de dégradation thermique de fibres de Genêt d'Espagne	73
Tableau VII.1. Valeurs des constantes de la loi de Fick (K et n) des composites PVC/GE	105
Tableau VII.2. Valeurs de M_{∞} , m_{∞} , du coefficient de diffusion D , du coefficient de sorption S et du coefficient de perméabilité P	106
Tableau VII.3. Valeurs des paramètres de la dégradation thermique du PVC	117
Tableau VII.4. Valeurs des paramètres de dégradation thermique des composites PVC/GE	119

<i>Liste des figures</i>	<i>Pages</i>
Figure I.1. Image du Genêt d'Espagne	6
Figure III.1. Principe d'interaction fibre naturelle/silane	36
Figure IV.1. Préparation des composites PVC/GE sur un mélangeur à deux cylindres	55
Figure IV.2. Détermination de la composition chimique du GE	57
Figure IV.3. Schéma des désignations décrivant la direction de percussion	60
Figure V.1. Composition chimique des fibres de GE déterminée par la méthode d'extraction	64
Figure V.2. Spectres IRTF de la fibre de GE: (a) non traitée, (b) traitée par NaOH, (c) traitée par le VTMS et (d) traitée par NaOH+VTMS	66
Figure V.3. Observations au microscope optique de la fibre de GE: (a) brute, (b) traitée par NaOH, (c) traitée par le VTMS et (d) traitée par NaOH+VTMS	67
Figure V.4. Variations de la densité de la fibre de GE en fonction du type de traitement	68
Figure V.5. Spectres de diffraction des rayons X de la fibre de GE traitée et non traitée	69
Figure V.6. Exemple de détermination de la largeur à mi-hauteur du pic β	71
Figure V.7. Variations du taux d'humidité de la fibre de GE en fonction du traitement	72
Figure V.8. Thermogrammes TG des fibres de GE non traitées et traitées	74
Figure V.9. Thermogrammes DTG des fibres de GE non traitées et traitées	75
Figure VI.1. Variations de la résilience des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées	82
Figure VI.2. Variations de la résilience des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées	83
Figure VI.3. Variations de la contrainte à la rupture des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées	84

Figure VI.4. Variations de la déformation à la rupture des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées	85
Figure VI.5. Variations du module d'élasticité des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées	85
Figure VI.6. Variations de la contrainte à la rupture des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées	86
Figure VI.7. Variations de la déformation à la rupture des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées	87
Figure VI.8. Variations du module d'élasticité des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées	87
Figure VI.9. Micrographies électroniques des composites PVC/GE à 30 pcr de fibres non traitées à différents grandissements : ((a) X100 et (b) X250)	88
Figure VI.10. Micrographies électroniques des composites PVC/GE à 30 pcr de fibres traitées: (a) traitée par NaOH, (b) traitée par le VTMS et (c) traitée par NaOH+VTMS	89
Figure VI.11. Spectres de diffraction des rayons X du PVC et des composites PVC/GE à différents taux de fibres non traitées	90
Figure VI.12. Variations du taux de cristallinité des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées	91
Figure VI.13. Spectres de diffraction des rayons X des composites PVC/GE à 30 pcr de fibres non traitées et traitées	92
Figure VI.14. Variations du taux de cristallinité des composites PVC/GE à 30 pcr de fibres non traitées et traitées	93
Figure VI.15. Variations de la densité des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées	94
Figure VI.16. Variations de la densité des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées et traitées	94
Figure VII.1. Variations du taux d'absorption d'eau des composites PVC/GE à fibres non traitées en fonction du temps	99
Figure VII.2. Variations du taux d'absorption d'eau des composites PVC/GE à 20 pcr de fibres traitées et non traitées en fonction du temps	101
Figure VII.3. Variations du taux d'absorption d'eau des composites PVC/GE à 30 pcr de fibres traitées et non traitées en fonction du temps	101

Figure VII.4. Tracé de diffusion de la Loi de Fick des composites PVC/GE à différents taux de fibres non traitées	103
Figure VII.5. Tracé de diffusion de la Loi de Fick des composites PVC/GE à 20 (pcr) de fibres traitées et non traitées	104
Figure VII.6. Tracé de diffusion de la Loi de Fick des composites PVC/GE à 30 (pcr) de fibres traitées et non traitées	104
Figure VII.7. Variations de la résilience avant et après absorption d'eau des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées	107
Figure VII.8. Variations de la résilience après absorption d'eau des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées	108
Figure VII.9. Variations de la contrainte à la rupture avant et après absorption d'eau des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées	109
Figure VII.10. Variations du module d'élasticité avant et après absorption d'eau des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées	109
Figure VII.11. Variations de la déformation à la rupture avant et après absorption d'eau des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées	110
Figure VII.12. Variations de la contrainte à la rupture après absorption d'eau des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées	111
Figure VII.13. Variations du module d'élasticité après absorption d'eau des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées	111
Figure VII.14. Variations de la déformation à la rupture après absorption d'eau des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées	112
Figure VII.15. Variations de la contrainte à la rupture avant et après biodégradation des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées	113
Figure VII.16. Variations du module d'élasticité avant et après biodégradation des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées	114
Figure VII.17. Variations de la déformation à la rupture avant et après biodégradation des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées	114
Figure VII.18. Variations de la contrainte à la rupture après biodégradation des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées	115

Figure VII.19. Variations du module d'élasticité après biodégradation des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées	116
Figure VII.20. Variations de la déformation à la rupture après biodégradation des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées	116
Figure VII.21. Thermogrammes TG et DTG du PVC	117
Figure VII.22.a. Thermogrammes TG du PVC et des composites PVC/GE non traitées	118
Figure VII.22.b. Thermogrammes DTG du PVC et des composites PVC/GE non traitées	118
Figure VII.23.a. Thermogrammes TG des composites PVC/GE à 20 pcr traitées et non traitées	120
Figure VII.23.b. Thermogrammes DTG des composites PVC/GE à 20 pcr traitées et non traitées	120
Figure VII.24. Micrographies AFM des composites PVC/GE à 30 pcr non traitées	121
Figure VII.25.a. Micrographies AFM des composites PVC/GE à 30 pcr traitées par NaOH	122
Figure VII.25.b. Micrographies AFM des composites PVC/GE à 30 pcr traitées par NaOH+VTMS	122

<i>Liste des schémas</i>	<i>Pages</i>
Schéma I.1. Structure d'une fibre végétale	4
Schéma I.2. Classification des fibres végétales selon l'origine	5
Schéma I.3. Structure de la cellulose	10
Schéma I.4. Représentation des trois unités composant la lignine	11
Schéma I.5. Structure d'un type de xyloglucane	11
Schéma I.6. Exemple de structure d'une chaîne de pectine (acide polygalacturonique)	12

Introduction Générale

Introduction Générale

Les composites à fibres végétales sont actuellement en forte expansion en raison notamment de l'intérêt croissant que leur accorde l'industrie automobile. Ces fibres présentent une excellente alternative aux fibres de verre d'un point de vue environnemental en raison de leur biodégradabilité et de leur combustibilité beaucoup plus neutre en termes de dégagement de gaz nocifs ou de résidus solides [1].

Cependant, les fibres végétales, bien qu'elles possèdent de nombreuses qualités, présentent certains défauts majeurs lorsqu'il s'agit de les associer aux polymères [2]. Les fibres végétales sont hydrophiles car elles sont composées de lignocellulose, qui contient des groupes hydroxyles. Ces fibres sont donc incompatibles avec les thermoplastiques hydrophobes, tels que les polyoléfinés et ont une faible résistance à l'humidité. Ces deux caractéristiques sont des points faibles pour l'utilisation des fibres végétales comme renfort de polymère. La modification de la surface des fibres est généralement nécessaire afin d'améliorer leur adhésion avec une matrice polymérique et réduire l'absorption d'humidité. Il a été démontré qu'un traitement approprié appliqué sur les fibres peut entraîner une compatibilité avec la matrice polymère, ce qui améliore la qualité des composites. Des méthodes variées comme les traitements alcalins, le traitement avec des silanes ou encore avec d'autres produits chimiques ont permis d'améliorer la compatibilité des fibres avec la matrice [3].

Il faut considérer que les matériaux composites renforcés avec fibres naturelles sont en cours de développement; leurs applications sont encore limitées mais ils seront amenés à jouer un rôle dans l'industrie future, notamment dans le domaine de la construction [4]. Dans le secteur du bâtiment, les fibres végétales sont utilisées pour leurs capacités isolantes thermique et phonique. Associées à une matrice plastique, elles ne trouvent actuellement que peu d'applications. Pourtant, ces composites pourraient être une alternative écologique pour certaines pièces plastiques ou métalliques des bâtiments : cadres de fenêtres et portails par exemple, répondant ainsi au concept d'éco-conception [5].

Les composites PVC/bois sont largement utilisés dans le domaine des matériaux de construction, car ils offrent des propriétés mécaniques acceptables, de bonnes résistances chimique et au feu, une faible absorption d'eau et une longue durée de vie (résistance aux

ultraviolets). En outre, les composites PVC/bois peuvent être coupés, sciés, cloués, vissés, et traités par l'équipement de travail conventionnel du bois [6].

Dans ce cadre, le principal objectif de cette thèse est l'élaboration et la caractérisation d'un matériau composite à base de PVC renforcé par les fibres de Genêt d'Espagne. Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'effet du taux de fibres et au moyen de pallier au majeure problème lié au développement des composites fibres végétale/polymères, notamment le manque de la compatibilité entre deux composants. Dans cette optique, les fibres de GE ont été soumises à trois types de traitements, par l'hydroxyde de sodium (NaOH), le vinyltriméthoxysilane (VTMS) et par le mélange (NaOH+VTMS) afin d'améliorer l'affinité et l'adhésion avec le polychlorure de vinyle, puis ces fibres ont été caractérisées. Les composites de polychlorure de vinyle/fibres de Genêt d'Espagne à différents taux de fibres traitées et non traitées ont été préparés sur un mélangeur à deux cylindres puis soumis à plusieurs techniques de caractérisations.

La présente thèse est organisée sous forme de deux grandes parties : bibliographique et expérimentale.

✓ La partie bibliographique de la thèse est articulée en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une analyse bibliographique sur les fibres végétales et comporte des généralités sur les fibres végétales, leurs compositions chimiques et leurs avantages et inconvénients.

Le second chapitre présente les matériaux composites à charge végétale et est consacré à l'étude de l'influence de différents paramètres qui affectent leurs propriétés, leurs durabilités et leurs domaines d'utilisation.

Le troisième chapitre est consacré particulièrement aux problèmes d'adhésion à l'interface fibre/matrice polymérique. Ce chapitre présente les principales techniques de modification de surface des fibres végétales ainsi que les effets des traitements sur les propriétés mécaniques, physiques, structurales et thermiques des composites.

✓ La partie expérimentale s'articule sur quatre chapitres :

Le quatrième chapitre décrit les différentes techniques expérimentales utilisées et les conditions d'élaboration des composites étudiés.

Nous avons étudié la composition chimique du Genêt d'Espagne et analyse les effets des traitements sur leurs propriétés. Ceci est détaillé dans le cinquième chapitre.

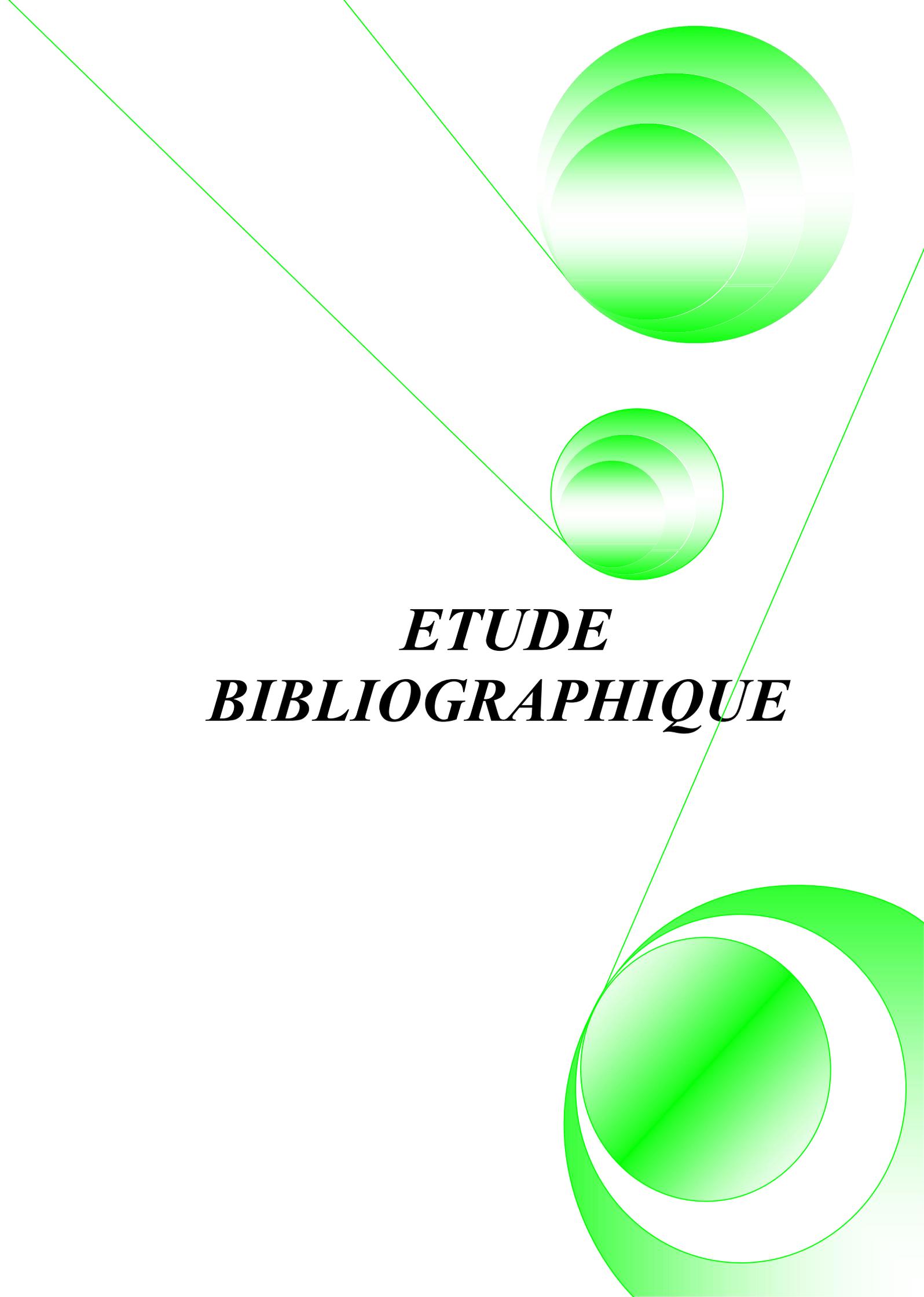
Le sixième chapitre porte sur la caractérisation des composites PVC/GE. Il présente l'effet du taux de fibres et du traitement sur les propriétés mécaniques, structurale, physique et morphologique des composites.

Le dernier chapitre présente les vieillissements hydrique et biologique des composites suivis d'une étude thermique par thermogravimétrie (ATG) et morphologique par microscope à force atomique (AFM) des composites PVC/GE.

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

Références

- [1] A. Bourmaud, C. Morvan et C. Baley, « **Apport de la nanoindentation pour la caractérisation mécanique de fibres végétales** ». Comptes Rendus des JNC 16 - Toulouse Université de Bretagne Sud Toulouse, France, (2009), 08 p.
- [2] F. Michaud, « **Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique** ». Thèse de doctorat, Université Bordeaux1, France, (2003), 256 p.
- [3] V. V. Do Thi, « **Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non** ». Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France, (2011), 189 p.
- [4] C. Baley, « **Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites** ». Techniques de l'Ingénieur, Paris, (2005), Vol. 2, N° 220, pp 1-12.
- [5] M. L. Augier, « **Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité** ». Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, France, (2007), 241 p.
- [6] D. Hammiche, « **Effet d'un nouvel agent compatibilisant PVC-g-MA sur les performances des Composites polychlorures de vinyle /Alfa** ». Thèse de doctorat, Université de Bejaia, Algérie, (2013), 163 p.

The background features a decorative graphic consisting of three green circles of varying sizes, each with a gradient and a shadow effect. Two thin green lines intersect at the top left, forming a large 'V' shape that frames the circles. The text is centered between the middle and bottom circles.

***ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE***

***Chapitre I: Généralités
sur les fibres végétales***

Chapitre I: Généralités sur les fibres végétales

I.1. Introduction

L'utilisation des fibres naturelles et en particulier de fibres végétales comme renfort de matériaux composites, présente deux principaux avantages. Tout d'abord, ces fibres sont largement disponibles à faible coût et leur utilisation en construction constitue de nouveaux débouchés pour les matières agricoles. D'autre part, la valorisation des fibres végétales permet la réduction des impacts environnementaux par rapport aux composites conventionnels puisque ce sont des matières premières renouvelables, biodégradables, neutres vis-à-vis des émissions de dioxyde de carbone (CO_2) et demandant peu d'énergie pour être produites. Dans les pays peu industrialisés, les fibres végétales constituent donc une alternative à faible coût économique et surtout écologique aux fibres synthétiques conventionnelles (fibres métalliques, minérales ou polymériques) [1].

I.2. Définition

Les fibres végétales sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, hémicelluloses et de lignine. Dans une proportion beaucoup plus faible elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques. Chaque fibre se présente sous la forme d'un composite multicouches dans lequel la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant un élément structurant très rigide qui est la cellulose [2].

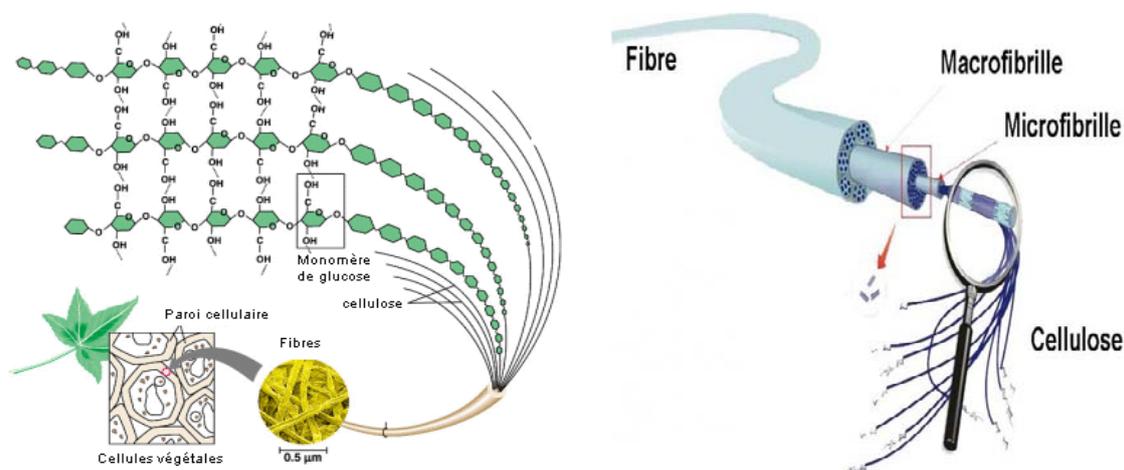


Schéma I.1. Structure d'une fibre végétale [3].

I.3. Classification des fibres végétales

Il existe plusieurs critères de différenciation des fibres:

I.3.1. Selon l'organe de la plante dont elles sont issues

Nous pouvons subdiviser les fibres végétales en 5 groupes selon leur origine (Schéma I.2). Les fibres provenant des poils séminaux de graines (coton, kapok), les fibres libériennes extraites de liber de plantes (lin, chanvre, jute, ramie), les fibres extraites de feuilles (sisal, abaca), d'enveloppes de fruits (noix de coco) ou les fibres dures extraites des tiges de plantes (bambou, alfa) [4, 5].

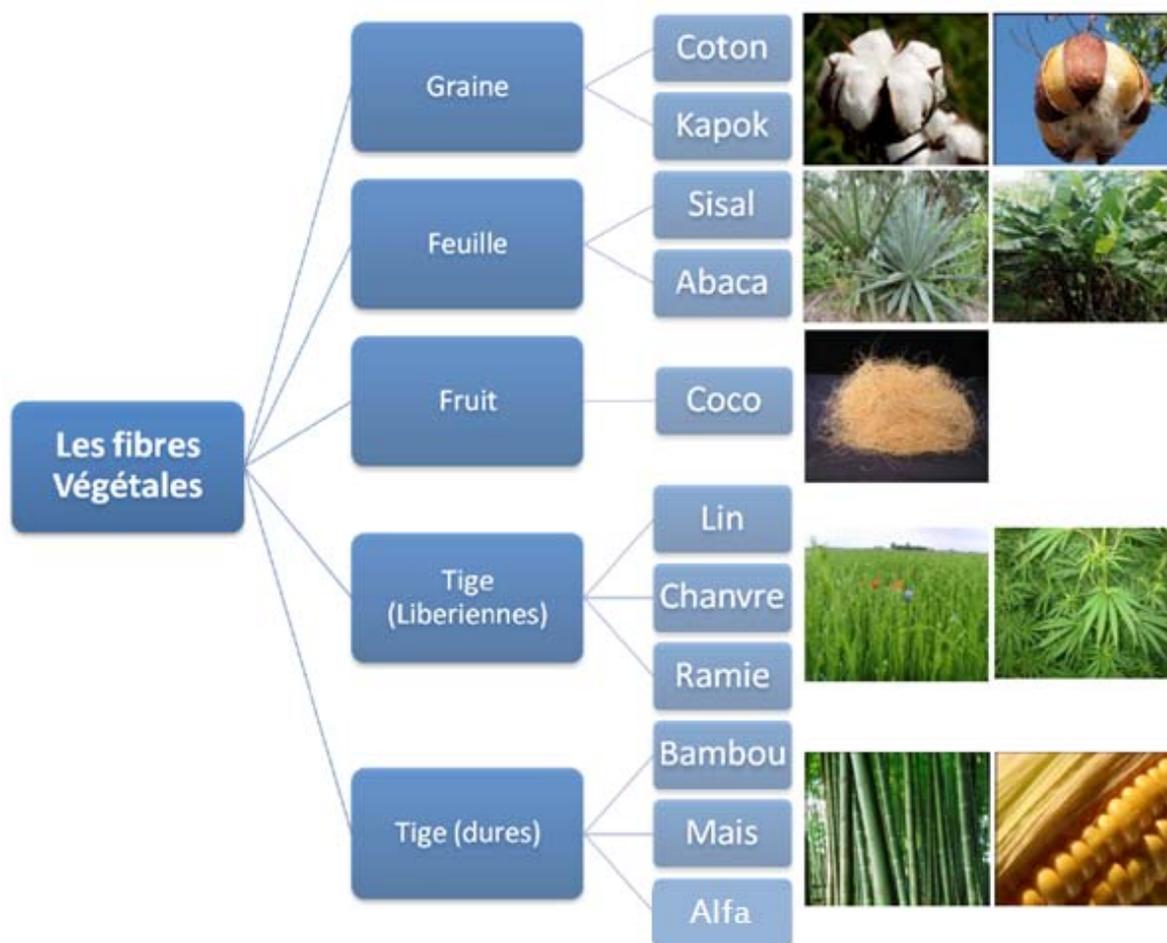


Schéma I.2. Classification des fibres végétales selon l'origine [4].

I.3.2. Selon leur teneur en cellulose, en hémicellulose et en lignine

On peut distinguer les fibres ligneuses (dures et rigides) provenant de matériels ligneux tels que le bois d'œuvre, les résidus de l'industrie du bois et les fibres non ligneuses (douces, souples), issues de végétaux non ligneux souvent annuels relativement moins riches en lignine tels que le kénaf, le chanvre, le sisal, le jute et le lin [5, 6].

I.3.3. Selon leur longueur

Les fibres végétales peuvent être groupées en deux catégories: fibres longues, dites libériennes, provenant des tiges et d'écorce de tiges de plantes annuelles. Elles sont douces, tandis que les fibres longues issues de feuilles ou de troncs d'arbre sont plus dures et plus rigides à cause de leur richesse en lignine. Les fibres courtes ou étoupes qui sont associées aux fibres longues [6].

I.4. Présentation de quelques fibres végétales utilisées comme renfort dans les matériaux composites

I.4.1. Genêt d'Espagne: "*Spartium Junceum* - Tertak"

Le Genêt d'Espagne est originaire d'Europe, d'Afrique du Nord et d'Asie occidentale, il appartient à la famille légumineuse papilionacée. Dans cette famille, la corolle est plus nettement irrégulière; les deux pétales inférieurs sont soudés en une pièce unique dite carène qui enveloppe les étamines et le pistil. Cette carène est en partie recouverte par les pétales latéraux appelés ailes, eux-mêmes surmontés par le pétale supérieur beaucoup plus grand que les autres. L'ensemble de cette corolle présente souvent un aspect rappelant un peu celui du papillon; d'où le nom de papilionacée. Les étamines sont au nombre de dix et sont soudés par leurs filets en une bandelette qui entoure l'ovaire. L'arbuste atteint trois mètres de haut et les feuilles n'apparaissent qu'en avril au moment de la floraison. Elles disparaissent en été de telle sorte que les tiges dénudées rappellent celles des joncs [7].

Cet arbrisseau nommé par les anglophones 'Spanish broom', et est connu en Algérie sous le nom de 'Tertak'. Son nom latin est: *Spartium junceum* L., *Spartium* vient du grec 'spartos', mot qui désigne un lien, une corde pour nous rappeler l'usage de ses tiges et son nom spécifique *junceum* désigne le jonc pour nous préciser que ses tiges cylindriques ressemblent à celle du jonc [8].



Figure I.1. Image du Genêt d'Espagne [8].

I.4.2. Jute

Le jute est une plante des régions tropicales appartenant à la famille des liliacées. La tige atteint une hauteur de 4 à 6 mètres (m) avec un diamètre d'environ de 3 centimètres (cm) [9]. La production de jute s'échelonne entre 2,3 et 2,8 millions de tonnes. L'Inde fournit 60% de la production mondiale et le Bangladesh la presque totalité du reste [10].

Cette fibre est utilisée dans les composites comme renfort, et il existe de nombreux travaux sur les composites à base de matrice polymérique renforcée par les fibres de jute: **Yallem et al.** polypropylène (PP)/Jute [11], **Dhakal et al.** polyester/Jute [12], **Arao et al.** [13] et **Rajesh et al.** [14] poly acide lactique (PLA)/Jute.

I.4.3. Coton

Le cotonnier est un petit arbuste annuel de 1 à 1,50 m de haut. Il est cultivé dans les zones chaudes d'Amérique, d'Afrique, d'Asie et mêmes d'Europe (Espagne). Les fibres de coton proviennent des graines, et sont appelés linters. Cette fibre est utilisée pour ses bonnes caractéristiques physique et mécanique. En effet, les linters de coton mesurent 2 à 5 millimètres (mm) et ont un diamètre de 18 micromètres (μm). Elle est utilisée pour des papiers dits de luxe. Cette fibre est aussi beaucoup utilisée dans le domaine du textile [15].

I.4.4. Lin

Le lin est une plante annuelle dont la tige atteint 0,60 à 1,20 m de hauteur pour un diamètre de 1 à 3 mm. Le lin pousse en Europe et en Égypte. La fibre provient des tiges de la plante. L'avantage de cette fibre réside dans sa longueur élevée (en moyenne 33 mm) et sa bonne résistance mécanique. Le lin est utilisé dans le domaine de l'habillement et des composites.

Cette fibre est utilisée en papeterie pour des papiers fins (papiers à cigarette). Sa bonne résistance et sa longueur lui confèrent des bonnes caractéristiques mécaniques [10].

Actuellement, les fibres de lin sont utilisées dans le secteur de l'automobile comme renfort, les pièces produites ou en développement sont des pièces intérieures cachées (panneaux de porte, coque arrière de siège, tablette arrière, planche de bord...), des pièces structurelles (plancher), des pièces sous capot (bouchon de boîte de dégazage) [16].

Liang et al. [17], **Martin et al.** [18], **Li et al.** [19], **Nassiopoulos et al.** [20] ont mené des travaux sur l'utilisation de lin comme renfort des matrices polymères.

I.4.5. Ramie

Le ramie est une plante arbustive, originaire d'Asie de l'est. La longueur moyenne des fibres est comprise entre 40 et 250 mm, pour un diamètre moyen de 45 μm . Ces fibres ressemblent aux fibres de lin mais sont encore plus longues, plus solides et plus rigides [15]. Dernièrement, les fibres de ramie comme éléments de renfort dans les matériaux composites ont fait l'objet de nombreuses études: **Li et al.** PP/Ramie [21], **Zhou et al.** [22] et **Chen et al.** [23] PLA/Ramie.

I.4.6. Sisal

Le sisal est une plante vivace constituée d'une rosette de grandes feuilles à section triangulaire, allant jusqu'à 2 m de long. Il s'agit d'une plante tropicale, cultivée en Amérique du Sud, en Afrique et en Extrême-Orient. Les fibres sont extraites des feuilles de la plante. La feuille contient 1000 à 1200 paquets de fibres. Une plante de sisal produit environ 200 à 250 feuilles. La longueur moyenne de la fibre élémentaire est de 3 mm.

La production mondiale de sisal est estimée à 300000 tonnes, soit une valeur de 75 millions de dollars. Les principaux producteurs sont le Brésil (120000 tonnes), la Tanzanie (30000 tonnes) et le Kenya (25000 tonnes) [9].

Le sisal est de plus en plus souvent utilisé dans les matériaux composites pour l'industrie automobile, l'ameublement et la construction. Pour cela, de nombreux auteurs se sont intéressés à l'élaboration, la caractérisation et le développement des composites à base de fibres de sisal, dont **Ahmad et al.** polyéthylène (PE)/Sisal [24], **Sangthong et al.** polyester/Sisal [25], **Zhao et al.** polyéthylène haute densité (PEHD)/Sisal [26], **Nair et al.** polystyrène (PS)/Sisal [27].

I.4.7. Alfa

La fibre d'alfa "Esparto Grass ou bien *Stippa Tenacissima plant*" est largement cultivée dans la région sèche et aride de l'Afrique du Nord (région méditerranéenne chaude). L'alfa peut également être trouvée dans les régions centrales et du sud-est de l'Espagne et des Baléares d'Islande.

En Algérie, l'alfa est généralement employée dans la production du papier de haute qualité mais aussi utilisée pour la fabrication de cordages, d'espadrilles, de tissus grossiers, tapis, paniers...[28]. Peu de travaux dans la littérature [29-31] sont rapportés sur les caractéristiques des fibres d'alfa et son application comme renfort des matériaux composites.

I.4.8. Diss

Le Diss (*Ampelodesmos Mauritanicus*, famille des poacées) est une herbe très répandue dans l'Afrique du Nord et les régions sèches de la Grèce à l'Espagne. Cette herbe est utilisée dans la réalisation des habitations anciennes de ces régions en raison de ses qualités mécaniques et hydriques [6]. Dernièrement, de nombreuses revues sont rapportés sur l'utilisation de fibre de diss dans les composites [32-34].

I.5. Composition chimique des fibres végétales

La composition chimique des fibres végétales varie selon la nature des fibres, et comporte principalement la cellulose, l'hémicellulose et de la lignine (Tableau I.1). Les propriétés de chaque constituant contribuent à la propriété globale de la fibre. L'hémicellulose est responsable de la biodégradation, l'absorption d'humidité, et la dégradation thermique de la fibre. La lignine, thermiquement plus stable, est le responsable de la dégradation par les ultraviolets (UV) [35].

Tableau I.1. Composition chimique de quelques fibres végétales [36-38].

Fibres	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Pectine (%)	Lignine (%)
Genêt d'Espagne	44,5	16,3	13,3	18,5
Jute	70	14	2	18
Cotton	93	3	3	1
Lin	71	19	1	2
Ramie	75	15	2	1
Sisal	73	13	1	7
Alfa	45	24	-	24

I.5.1. La cellulose

La cellulose est un polymère de la famille des polysaccharides. Elle représente la molécule biologique la plus abondante sur notre planète. Ce homopolymère d'origine naturel est le constituant principal de la paroi cellulaire de nombreux végétaux avec une teneur variant de 15% à 99% [39].

I.5.1.1. Structure

La cellulose est un polysaccharide de la série β -D-glucanes. Ces biopolymères ont en commun la présence d'une liaison glycosidique de type β entre des maillons unitaires glucidiques qui ont généralement la conformation chaise 4C_1 [40]. La longueur du motif est d'environ 10,3 Å. Elle possède des hydroxyles (OH) libres sur les positions 2, 3, et 6. Les groupements terminaux de la cellulose sont des fonctions alcool et aldéhyde [41].

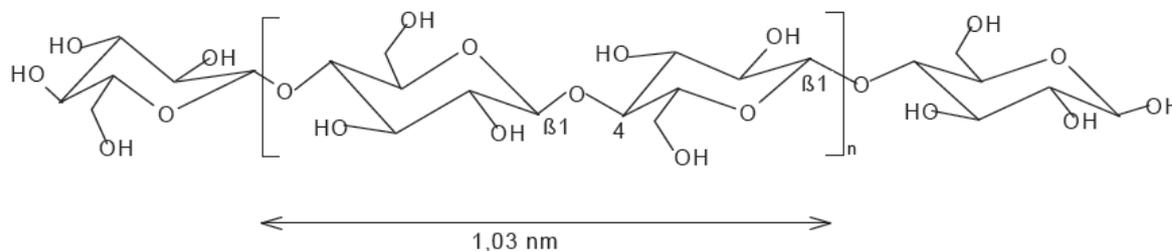


Schéma I.3. Structure de la cellulose [41].

I.5.1.2. Propriétés

Les propriétés de la cellulose utilisée pour les différentes applications varient beaucoup en fonction de la source et du traitement d'obtention selon le procédé de préparation (type de pâtes), ou du traitement ultérieur (obtention de la cellulose régénérée). En conséquence, les propriétés comme la cristallinité ou la porosité, qui influencent l'accessibilité et la réactivité de ces matériaux, varient en fonction de l'origine et du traitement de la cellulose [42].

I.5.1.3. Utilisation

La cellulose est une matière première industrielle importante. Les fibres de cellulose sont utilisées sous forme de fibres brutes pour la fabrication de pâte à papier. Elles sont également employées après transformation dans l'industrie chimique pour la fabrication de matières plastiques: celluloïd, cellophane, rhodoïd...ainsi que dans la fabrication de fibres textiles artificielles: viscose, lyocell, modal, rayonne. Les fibres de cellulose transformées sont, par ailleurs, utilisées comme précurseurs pour la production de fibres de carbone [39].

I.5.2. La lignine

La lignine est la seconde substance organique renouvelable la plus présente sur la terre après la cellulose sa proportion varie entre 15 et 30%. La lignine est responsable de la rigidité et de la dureté des bois et des plantes et est peu sensible à la dégradation biologique. Elle crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires [41].

La lignine ou « les lignines » sont des polymères tridimensionnels provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropénoïques dont la structure, dépendant de l'espèce végétal; est indiquée sur le Schéma I.4: l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique [43].

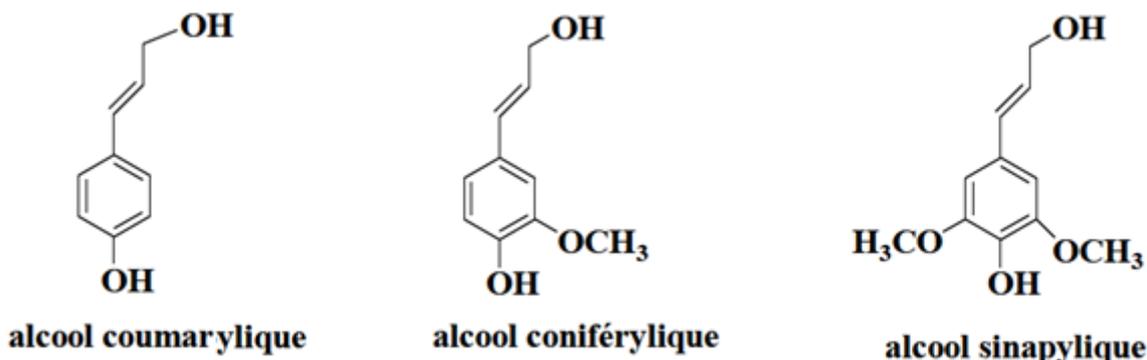


Schéma I.4. Représentation des trois unités composant de la lignine [44].

I.5.3. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont, par définition, les polysaccharides solubles dans l'eau et pouvant être extrait de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Ce sont des polysaccharides amorphes, de masse moléculaire plus faible que celle de la cellulose. Elles sont composées de sucres neutres : xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose, et d'acides uroniques [40, 43].

Ils sont constitués d'une chaîne principale composée d'unités glucose liées en β (1-4) et de courtes chaînes latérales composées de xylose, galactose et fucose [41].

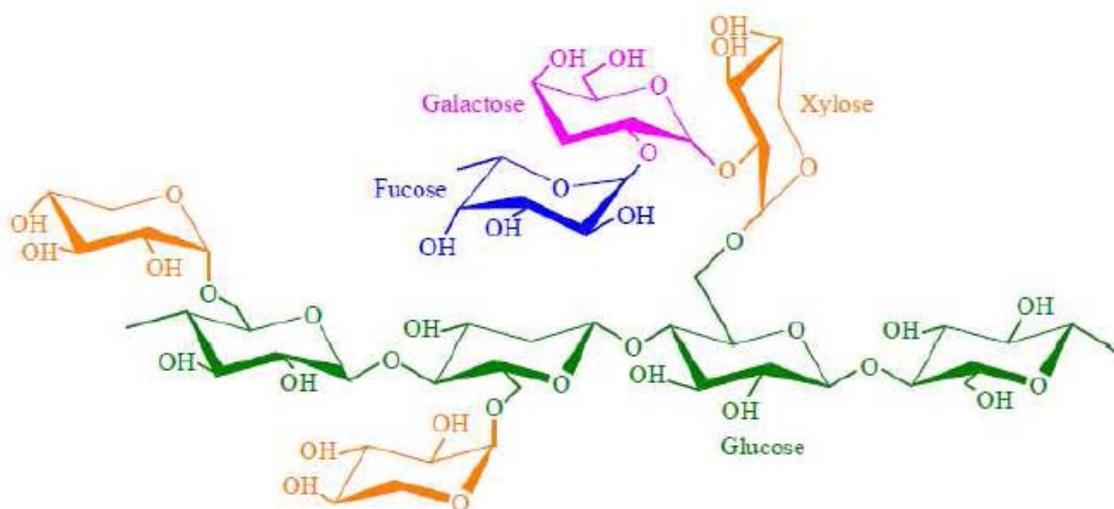


Schéma I.5. Structure d'un type de xyloglucane [43].

I.5.4. Les pectines

Les substances pectiques sont des macromolécules de nature glucidique, d'origine exclusivement végétale, composée essentiellement d'acide galacturoniques [40]. Les pectines sont les composés les plus hydrophiles dans les fibres végétales en raison de la présence de groupes acide carboxylique [45].

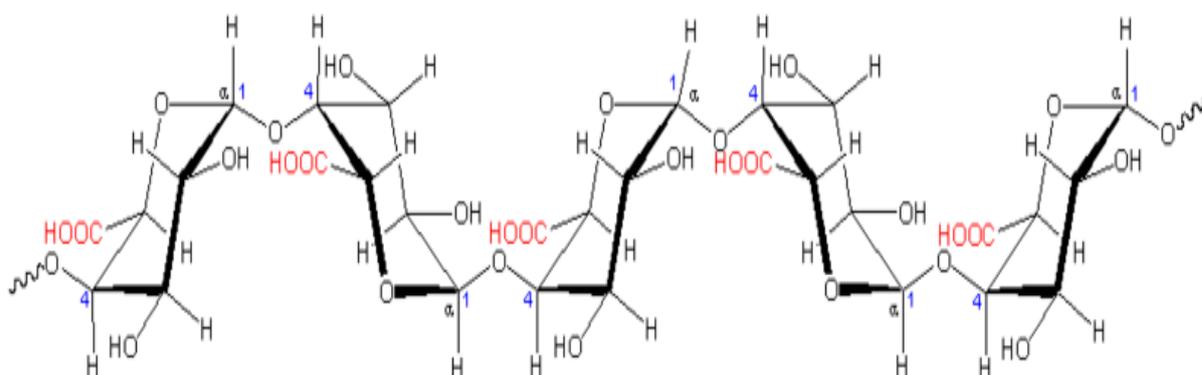


Schéma I.6. Exemple de structure d'une chaîne de pectine (acide polygalacturonique) [45].

I.5.5. Les cires

Les cires sont des lipides qui se trouvent dans une fine couche à l'extérieur des tiges. Les cires ont plusieurs fonctions, comme la protection physique contre des conditions environnementales défavorables et des insectes. Les structures peuvent être très complexes, mais parmi les lipides les plus courants se trouvent les hydrocarbures, les esters de cire, les cétones, les alcools et les acides gras. La structure et la composition de la couche des cires peuvent varier tout au long de la plante et de la tige [46].

I.6. Avantages et inconvénients des fibres végétales

L'introduction de fibres végétales dans les matrices polymères peut apporter des avantages notoires par rapport aux fibres traditionnellement utilisées dans les composites (comme les fibres de verres) [47-49]:

- ✓ Faible densité;
- ✓ Faible coût ou coût modéré;
- ✓ Fibres renouvelables par culture;
- ✓ Faible consommation d'énergie pour leur production;
- ✓ Fibres biodégradables;
- ✓ Propriétés spécifiques élevées ;

Les fibres végétales constituent une alternative intéressante aux fibres de verre et de carbone comme renfort de composites. En revanche, certains inconvénients peuvent être un frein au niveau des développements industriels;

- ✓ Taux de reprise en eau important : risques de moisissures en l'absence de traitement biocide;
- ✓ Mauvaise tenue au vieillissement;
- ✓ Faible résistance thermique (200°C max);
- ✓ Pour des applications industrielles, demande une bonne gestion de stocks pour garantir une qualité constante [10] ;

Références

- [1] C. Magniont, « **Contribution à la formulation et à la caractérisation d'un écomatériau de construction à base d'agroressources** ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2010), 343 p.
- [2] S. Mouhoubi, H. Osmani, T. Bali, et S. Abdeslam, « **élaboration et étude des propriétés des composites polyester/alfa traitée et non traitée** ». Verres, Céramiques & Composites, (2012), Vol.2, pp. 34-40.
- [3] **Structure d'une fibre végétale.** Disponible sur : «http://mpronovost.ep.profweb.qc.ca/BIONP1/tech_stof_cellulose_01.gif», consulté le : 05/04/2014.
- [4] M. Dallel, « **Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (*Stipa Tenacissima L.*): Caractérisation physico-chimique de la fibre au fil** ». Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace - Mulhouse, (2012), 141p.
- [5] A. Y. Nenonene, « **Elaboration et caractérisation mécanique de panneaux de particules de tige de kénaf et de bioadhésifs à base de colle d'os, de tannin ou de mucilage** ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2009), 203p.
- [6] L. Yahiaoui, « **Caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales (Diss)** ». Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2011), 96p.
- [7] P. Ozenda " **Flore du Sahara** ", 2^{ème} Edition du Centre National de la Recherche Scientifique, 15-quai Anatole France 75700 Paris (1983).
- [8] **Spartium-junceum.** Disponible sur: « <https://lapassiondesjardins.files.wordpress.com/2014/03/spartium-junceum.pdf>», Consulté le : 22/06/2016.

- [9] C. Baley, « **Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites** ». Techniques de l'Ingénieur, Paris, (2005), AM 5 130, pp 1-12.
- [10] M. Bourgeois, « **Fibres agrosourcées** ». Techniques de l'Ingénieur, Paris, (2011), N 2 520, pp 1-11.
- [11] B. Y. Temesge, K. Pradeep et S. Inderdeep, « **Sliding wear properties of jute fabric reinforced polypropylene composites** ». Procedia Engineering, (2014), Vol.97, pp. 402 – 411.
- [12] H.N. Dhakal, V. Arumugam, A. Aswinraj, C. Santulli, Z.Y. Zhang et A. Lopez-Arraiza, « **Influence of temperature and impact velocity on the impact response of jute/UP composites** ». Polymer Testing, (2014), Vol.35, pp. 10–19.
- [13] Y. Arao, T. Fujiura, S. Itani et T. Tanaka, « **Strength improvement in injection-molded jute-fiber-reinforced polylactide green-composites** ». Composites Part B: Engineering, (2015), Vol.68, pp. 200–206.
- [14] G. Rajesh, A. V. R. Prasad, « **Tensile properties of successive alkali treated short jute fiber reinforced PLA composites** ». Procedia Materials Science, (2014), Vol. 5, pp. 2188-2196.
- [15] CARMA (Centre d'animation régional en matériaux avancés), « **Glossaire des matériaux composites renforcés de fibres d'origine renouvelable** ». (2006), 24 p. Disponible sur : « 2TUhttp://www.materiatechcarma.net/html/pdf/GLOSSAIRE_COMPOSITE_BIODEG_CARMA2.pdfU2T », Consulté le : 23/02/2015.
- [16] J. Taboni et X. Yu, « **Composites non-tissés avec des fibres naturelles et PP recyclés pour les applications intérieures en automobile** ». Rapport sur les non tissés à base de matériaux recyclés, (2009), pp. 1-15.
- [17] S. Liang, P. Gning et L. Guillaumat, « **Properties evolution of flax/epoxy composites under fatigue loading** ». International journal of fatigue, (2014), Vol.63, pp. 36–45.
- [18] N. Martin, N. Mouret, P. Davies et C. Baley, « **Influence of the degree of retting of flax fibers on the tensile properties of single fibers and short fiber/polypropylene composites** ». Industrial crops and products, (2013), Vol. 49, pp. 755– 767.
- [19] X. Li, L. G. Tabil, I. N. Oguocha et S. Panigrahi, « **Thermal diffusivity, thermal conductivity, and specific heat of flax fiber–HDPE biocomposites at processing temperatures** ». Composites science and technology, (2008), Vol. 68, pp. 1753–1758.

- [20] E. Nassiopoulou et J. Njuguna, « **Thermo-mechanical performance of poly (lactic acid)/flax fibre-reinforced biocomposites** ». *Materials and design*, (2015), Vol. 66, pp. 473–485.
- [21] Y. Li, S. Moyo, Z. Ding, Z. Shan et Y. Qiu, « **Helium plasma treatment of ethanol-pretreated ramie fabrics for improving the mechanical properties of ramie/polypropylene composites** ». *Industrial crops and products*, (2013), Vol. 51, pp. 299–305.
- [22] N. Zhou, L. Yao, Y. Liang, B. Yu, M. Ye, Z. Shan et Y. Qiu, « **Improvement of mechanical properties of ramie/poly (lactic acid) (PLA) laminated composites using a cyclic load pre-treatment method** ». *Industrial crops and products*, (2013), Vol. 45, pp. 94–99.
- [23] D. Chen, J. Li et J. Ren, « **Study on sound absorption property of ramie fiber reinforced poly(L-lactic acid) composites: Morphology and properties** ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, (2010), Vol. 41, pp. 1012–1018.
- [24] E.E.M. Ahmad et A.S. Luyt, « **Effects of organic peroxide and polymer chain structure on morphology and thermal properties of sisal fibre reinforced polyethylene composites** ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, (2012), Vol. 43, pp. 703–710.
- [25] S. Sangthong, T. Pongprayoon et N. Yanumet, « **Mechanical property improvement of unsaturated polyester composite reinforced with admicellar-treated sisal fibers** ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, (2009), Vol. 40, pp. 687–694.
- [26] X. Zhao, R. K.Y. Li et S. Bai, « **Mechanical properties of sisal fiber reinforced high density polyethylene composites: Effect of fiber content, interfacial compatibilization, and manufacturing process** ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, (2014), Vol. 65, pp. 169–174.
- [27] K.C.M. Nair, R.P. Kumar, S. Thomas, S.C. Schitb et K. Ramamurthy, « **Rheological behavior of short sisal fiber-reinforced polystyrene composites** ». *Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing*, (2000), Vol. 31, pp. 1231–1240.
- [28] D. Hammiche, « **Effet d'un nouvel agent compatibilisant PVC-g-MA sur les performances des composites polychlorures de vinyle /Alfa** ». Thèse de doctorat, Université de Bejaia, Algérie, (2013), 163 p.

- [29] D. Hammiche, A. Boukerrou, H. Djidjelli, Y.M. Corre, Y. Grohens et I. Pillin, « **Hydrothermal ageing of alfa fiber reinforced polyvinylchloride composites** ». Construction and Building Materials, (2013), Vol. 47, pp. 293–300.
- [30] F. E. El-Abbassi, M. Assarar, R. Ayad et N. Lamdouar, « **Effect of alkali treatment on Alfa fibre as reinforcement for polypropylene based eco-composites: Mechanical behaviour and water ageing** ». Composites Structures 133 (2015) 451–457.
- [31] H. Mechakra, A. Nour, S. Lecheb et A. Chellil, « **Mechanical characterizations of composite material with short Alfa fibers reinforcement** » Composites structures, (2015), Vol. 124, pp. 152–162.
- [32] A. Sellami, M. Merzoud et S. Amziane, « **Improvement of mechanical properties of green concrete by treatment of the vegetals fibers** ». Construction and building materials 47 (2013) 1117–1124.
- [33] S. Fertikh, M. Merzoud, M. Bounadja, A. Ghania et A. Benazzouk, « **Caractéristiques mécaniques des composites à base de fibres de diss dans différentes matrices** ». XXe Rencontres Universitaires de Génie Civil. Chambéry, 6 au 8 juin 2012.
- [34] M. Merzoud et M.F. Habita, « **Elaboration and characterization of cementitious composites with diss fibres as masonry units** ». Asian journal of civil engineering (building and housing), (2008), Vol. 9, pp. 367-377.
- [35] D. Nabi Saheb et J. P. Jog, « **Natural fiber polymer composites: A review** ». Advances in Polymer Technology, (1999), Vol. 18, pp. 351–363.
- [36] V. K. Thakur, « **Green composites from natural resources** ». CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business, (2014), 405 p.
- [37] B. Gabriele, T. Cerchiara, G. Salerno, G. Chidichimo, M. V. Vetere, C. Alampi, M. C. Gallucci, C. Conidi et A. Cassano, « **A new physical–chemical process for the efficient production of cellulose fibers from Spanish broom (*Spartium junceum* L.)** ». Bioresource technology, (2010), Vol. 101, pp. 724–729.
- [38] M. Rokbi et H. Osmani, « **L’effet des traitements de surface des fibres sur les propriétés mécaniques de composites Polyester-fibres Alfa** ». 20^{ème} Congrès Français de Mécanique Besançon, 29 août au 2 septembre (2011).
- [39] S. Binet, S. Malard, M. Ricaud, A. Romero-Hariot et B. Savary, « **Fibres de cellulose** ». Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), Fiche Toxicologique, (2011), pp. 1-9.

- [40] B. Monties, « **Les polymères végétaux: Polymères pariétaux et alimentaires non azotés** », Edition Gauthier –Villards, Paris, (1980), 345p.
- [41] H. B. Ly, « **Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose** ». Thèse de doctorat, Institut national Polytechnique de Grenoble, France, (2008), 218 p.
- [42] J. Reguant et M. Rinaudo, « **Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale** ». Document Centre national de la recherche scientifique (centre de recherches sur les macromolécules végétales), Grenoble, France, (1999), 164 p.
- [43] D. Sedan, « **Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite** ». Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, (2007), 137 p.
- [44] S. Nekkaa, « **Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de polypropylène renforcé par une fibre végétale locale** ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2007), 148 p.
- [45] S. Bouzouita, « **Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel** ». Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, France, (2011), 179 p.
- [46] E. Rogge, « **Extraction et Etude des Propriétés Physiques et Mécaniques des Fibres d'Alfa (Esparto Grass) en vue d'Applications Textiles** ». Rapport de recherche dans le cadre du programme ERASMUS, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud-Alsace, Mulhouse, France, (2010), pp. 1-84.
- [47] S. A. Paul, A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau, K. Joseph et S. Thomas, « **Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of Banana fiber/polypropylene commingled composite materials** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2008), Vol. 39, pp. 1582-1588.
- [48] S. Ikhlef, « **Etude du comportement de composites PEBD/farine de Genêt d'Espagne avant et après traitement** ». Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2011), 168 p.
- [49] M. Y. Hashim, M. N. Roslan, A. M. Amin, A. M. A. Zaidi et S. Ariffin, « **Mercerization treatment parameter effect on natural fiber reinforced polymer matrix composite: A brief review** ». World academy of science, Engineering and Technology, (2012), Vol. 6, pp. 08-24.

*Chapitre II: Aperçu
général sur les matériaux
composites à charges
végétales*

Chapitre II: Aperçu général sur les matériaux composites à charges végétales

II.1. Introduction

Les matériaux polymères renforcés par des fibres synthétiques, comme les fibres d'aramide, les fibres de carbone ou les fibres de verre sont très utilisés dans divers domaines d'application, comme ceux de l'automobile, de la construction, de l'aéronautique et des sports. Les fibres de verre sont les plus utilisées grâce à leur faible coût, leur facilité de production et leurs propriétés mécaniques spécifiques importantes. Cependant, le problème rencontré lors de l'utilisation de ces matériaux vient de leurs impacts négatifs pour l'homme et pour l'environnement [1].

Pour cela l'utilisation des ressources renouvelables dans les matériaux composites devient de plus en plus fréquente de nos jours. Les marchés sont de plus en plus axés vers une demande en produits plus respectueux de l'environnement [2]. L'utilisation de fibres végétales dans l'élaboration des composites présente de nombreux atouts tels que les impacts environnementaux faibles et les bonnes propriétés mécaniques spécifiques [3, 4].

II.2. Intérêts des matériaux composites à charges végétales

Pour le renforcement de polymères, les fibres végétales présentent des propriétés mécaniques spécifiques importantes (au moins pour certaines d'entre elles) et de nombreux atouts si on s'intéresse aux impacts environnementaux. Il s'agit de ressources renouvelables, naturellement biodégradables, (presque) neutres quant aux émissions de CO₂ [5]. Ces avantages présentent de l'intérêt pour des applications dans divers domaines comme par exemple la vie quotidienne (construction, mobilier, plancher, pots...), l'industrie automobile..., qui exigent des matériaux légers à haute performance, des possibilités de recyclage, le minimum d'impact sur l'environnement, et une réduction du coût de la matière [6]. En étant considéré « écologiquement vert », les polymères renforcés par les fibres végétales sont devenus alternativement faisables pour remplacer les composites de fibres de verre dans beaucoup d'applications [7].

Les études récentes ont indiqué que l'incinération des composants avec les fibres naturelles emploient 45% moins d'énergie. Un autre point principal est le potentiel de recyclage et de biodégradabilité des composites à fibres naturelles et les sources larges des

fibres naturelles, qui sont renouvelables [8]. En plus, l'utilisation de biocomposite (association d'un biopolymère avec des biofibres) permet une gestion des déchets et des pièces en fin de vie par compostage [5].

II.3. Paramètres affectant les propriétés des composites à renfort végétal

Les propriétés des matériaux composites à charges végétales dépendent de plusieurs paramètres tels que: la nature et la quantité des constituants, leur morphologie ainsi que leur orientation et leur état de la dispersion dans la matrice, en plus de l'humidité et de la température.

II.3.1. Influence de la nature et la quantité des constituants

L'augmentation du pourcentage de renforts améliore quasi systématiquement la rigidité d'un composite. Cependant, une trop grande quantité de renforts implique une adhésion plus difficile qui conduit à une baisse de performances dans certains cas. D'après la littérature, il est assez peu fréquent de trouver des composites qui contiennent un pourcentage de fibres supérieur à 50-60%, sans rencontrer de nombreuses difficultés lors du moulage. L'augmentation de la proportion de fibres lignocellulosiques a aussi pour conséquence directe, la multiplication des problèmes liés à l'usage d'un matériau biologique hygroscopique et putrescible [2].

El-Shekeil et al. [9] ont étudié l'effet du taux de fibres sur les propriétés mécaniques et morphologique des composites (mélange PVC/Polyuréthane TP)/fibres de kenaf. Les résultats ont montré que les résistances à la traction et au choc diminuent avec l'augmentation du taux de fibres, alors que le module d'élasticité augmente. L'observation au microscope électronique à balayage des surfaces fracturées des composites a montré qu'il ya une mauvaise adhésion entre la matrice et la fibre attribuée au manque de compatibilité entre les fibres végétales et les matrices polymères. Cette incompatibilité provoque une mauvaise dispersion des fibres et la formation d'un matériau hétérogène dont les propriétés mécaniques globales ne sont pas satisfaisantes.

Al Maadeed et al. [10] ont étudié l'effet du taux de charge (farine de palmier) sur les propriétés des composites à base de polyéthylène basse densité renforcé par la farine de palmier à différents taux variant de 10 à 70 (% en poids). Les résultats trouvés ont montré que le module d'Young et la résistance en flexion ont augmenté avec l'augmentation du taux de charge. Les composites à un taux de farine de 70% ont la valeur du module d'Young et la résistance en flexion les plus élevées; le module d'Young a augmenté de plus de 13 fois que

celui le PEBD vierge. Les résultats de ce travail ont montré aussi que le taux d'absorption d'eau a augmenté avec l'augmentation du taux de farine. Ces résultats expliquent l'importance de la quantité des constituants comme paramètres influençant les propriétés des composites polymère/fibres végétales.

Nekkaa [11] a étudié l'effet de traitement de la fibre de Genêt d'Espagne (GE) par le N [3-(Triméthoxysilyl) propyl]éthylènediamine (Z-6020) et par l'acide stéarique sur le comportement des composites PP/GE à différents taux de fibres. Les résultats ont montré que les traitements par le Z-6020 ou par l'acide stéarique améliorent les propriétés mécaniques des composites PP/GE. Cette amélioration est liée directement à la création de liaisons entre la fibre et la matrice. Les études des propriétés rhéologiques ont montré que les composites à base des fibres traitées par le Z-6020 à des concentrations élevées présentent des valeurs d'indice de fluidité supérieures à celles des composites à fibres traitées par l'acide stéarique, ce qui confirme que la modification chimique de la surface des fibres par le Z-6020 est plus efficace et améliore mieux la dispersion des fibres dans le polypropylène.

Panaitescu et al. [12] ont étudié l'effet du taux de la charge sur les propriétés mécaniques du composite PP/fibres de sisal, et ont montré que la résistance à la traction et le module d'élasticité augmentent avec le taux des fibres de sisal. Le module d'élasticité devient double dans le domaine de concentration 0, 5, 10, 15, 20, et 25%.

L'augmentation du pourcentage de renforts lignocellulosiques améliore quasi systématiquement les performances mécaniques des composites bois/polymère (CBP). Cependant, une trop grande quantité de bois implique une adhésion plus difficile qui conduit à une baisse des performances dans certains cas. Il faut aussi souligner, qu'il existe une proportion de renfort au-delà de laquelle des difficultés majeures apparaissent, notamment au niveau du mode de fabrication [13].

II.3.2. Influence de la morphologie des fibres

Les caractéristiques qui sont la masse volumique, la longueur, le facteur de forme, la porosité et le diamètre constituent des paramètres de variabilité des propriétés mécaniques des fibres végétales.

- 1) Les fibres longues ont des contraintes en traction plus faibles que les fibres courtes, du fait que les premières ont de plus grandes chances de contenir des défauts de formation.
- 2) Les particules de grandes tailles induisent au niveau des composites à la fois une meilleure résistance à la propagation de fissures et une diminution de la résistance à

l'initiation de fissures. Les particules les plus fines et les plus fibreuses bien dispersées conduisent à de meilleures propriétés mécaniques des composites [14].

Nabinejad et al. [15] ont travaillé sur l'effet de la taille des particules de la farine de palmier sur les propriétés mécaniques des composites polyester renforcé avec la farine de palmier à différentes tailles. Il a été observé une augmentation de la résistance à la traction et de la résistance en flexion avec la diminution de la taille des particules, alors que, la contrainte et le module en flexion sont indépendants de la taille de la farine. Ce résultat explique l'importance de la taille des charges comme paramètre affectant les propriétés des composites polymère/fibres végétales.

Ashori et Nourbakhsh [16] se sont intéressés à l'étude des effets de la taille des particules du bois sur les propriétés physiques et mécaniques des composites bois/PP. Le polypropylène greffé par l'anhydride maléique a été utilisé comme agent de couplage. Les résultats ont montré que la contrainte à la rupture et le module augmentent avec l'ajout des fibres, mais les composites à fibres longues ont les meilleures propriétés à cause de leur pouvoir de transmettre les contraintes de la matrice. Ce résultat explique l'importance de la longueur des fibres comme paramètre influençant les propriétés des composites polymère/fibres végétales.

II.3.3. Effets de la dispersion et l'orientation des fibres

Il est évident que la dispersion du renfort qui conduit à un mélange plus ou moins intime des composants est un paramètre qui influence les propriétés physico-mécaniques du matériau composite. Cependant, les dimensions ne sont pas les seuls paramètres qui diffèrent. En effet, ceux-ci induisent l'orientation de ces fibres dans le polymère. La dispersion du renfort conduit à un mélange plus ou moins homogène des composants, ce qui influence les propriétés. En effet, les fibres ont tendance à se regrouper et à s'agglomérer ce qui crée des hétérogénéités. L'orientation des fibres génère une anisotropie, qui détermine des «axes forts» pour le polymère, selon lesquelles les fibres seront sollicitées longitudinalement (direction la plus résistante de la fibre) [2].

Fiore et al. [17] ont étudié l'effet du traitement alcalin et de l'orientation des fibres de kénaf sur les propriétés mécaniques et morphologique des composites époxyde/fibres de kénaf. Les fibres de kénaf ont été traitées avec 6% en poids de NaOH à la température ambiante pendant 48h. Deux types de fibres ont été utilisés: fibre longue unidirectionnelle et fibre courte orientée d'une façon aléatoire. Les résultats trouvés ont montré que le module d'élasticité a augmenté avec l'ajout des fibres, mais les composites à fibres longues

unidirectionnelles ont les meilleures propriétés. La contrainte à la rupture des composites renforcés par les fibres longues exhibe une valeur plus grande que la résine seule. Ce résultat explique l'importance de la longueur et de l'orientation des fibres comme facteurs déterminants les propriétés des composites à fibres végétales. D'autre part, le traitement alcalin a augmenté les propriétés mécaniques des composites. Ceci confirme que le traitement alcalin améliore l'adhésion fibre-matrice et augmente le transfert de contrainte.

Raj et al. [18] ont étudié l'influence du traitement de surface du renfort fibreux par l'acide stéarique, une huile minérale (agent mouillant) et un agent de couplage (éthylène maléique) sur les propriétés des composites polypropylène/fibres cellulosiques. La résistance à la traction et le module des composites ont augmenté avec le taux de fibres, lorsque l'acide stéarique et l'huile minérale sont utilisés à une concentration de 1 (% en poids) durant la transformation. L'acide stéarique a montré une plus grande amélioration de la dispersion des fibres dans les composites comparé à l'huile minérale.

II.3.4. Effet de l'humidité

L'humidité est un point crucial qui évolue et intervient tout au long de la vie des matériaux composites due au caractère hydrophilique de la fibre. Les fibres végétales sont à l'origine très sensibles aux conditions hygroscopiques. Cette sensibilité joue un rôle important sur l'adhésion mais aussi sur les caractéristiques mécaniques et physiques du produit final [19]. A cet égard, la résistance à l'eau de ces matériaux a pu être améliorée par la modification des fibres.

Hai et al. [20] ont étudié l'effet du traitement sur les propriétés des composites PP/fibres de jute et PP/fibres de coir. Les fibres de jute et de coir ont été traitées par NaOH à différentes concentrations 2, 4, 6 et 8 (% en poids) pendant 24h. Les résultats ont montré que le traitement et sa concentration contribuent à une décroissance du taux d'absorption d'eau des composites. Il a été trouvé aussi que l'adhésion fibre/matrice est améliorée par la modification de la surface des fibres, et une augmentation significative des propriétés mécaniques (résistance à la traction, module et déformation à la rupture) est observée. Ceci est dû à la diminution des groupements hydroxyles, après la mercerisation.

Dhakal et al. [21] ont étudié le comportement d'absorption d'eau et son influence sur les propriétés mécaniques des composites polyester insaturé/fibres de chanvre. Les échantillons des composites ont été immergés dans l'eau distillée à différentes températures, à l'ambiante et à 100°C. Les résultats obtenus ont montré que le taux d'absorption d'eau pour les composites augmente avec l'augmentation du taux de fibres. Le processus d'absorption

d'eau à la température ambiante suit la loi de Fick alors que le processus d'absorption à 100°C est un comportement non Fickien. D'autre part, les résultats ont montré que le vieillissement change le comportement mécanique des composites, en provoquant une diminution des propriétés mécaniques (traction et flexion).

II.3.5. Stabilité thermique des fibres naturelles

Les fibres cellulosiques ont une faible stabilité thermique qui se traduit par l'exclusion de certains procédés de fabrication, et également l'utilisation limitée des matériaux composites pour les applications à basses températures. La température de mise en œuvre est donc limitée à environ de 200°C, bien qu'il soit possible d'utiliser une température plus élevée pendant de courtes périodes [22]. Des études récentes ont montré que la stabilité thermique des composites à base des fibres végétales est influencée également par la modification de surface des fibres.

Arrakhiz et al. [23] ont étudié l'effet de l'introduction d'une charge végétale sur la stabilité thermique et les propriétés mécaniques des composites PEBD/ fibres de doum. Afin d'améliorer l'adhésion fibre/matrice, les fibres de doum ont été traitées par NaOH à une concentration de 1,6 mol/l pendant 48 heures. Les résultats ont montré une diminution de la stabilité thermique des composites avec l'addition des fibres de doum. Cet effet a été attribué à la composition chimique des charges végétales (la cellulose, les hémicelluloses, lignine, et pectines...) qui sont moins stables thermiquement que la matrice PEBD. D'autre part, les propriétés mécaniques (le module d'Young et le module en flexion) ont montré une amélioration significative avec l'ajout des fibres de doum par rapport à la matrice pure.

II.4. Durabilité des matériaux composites à charges végétales

II.4.1. Attaque par les insectes

L'attaque par les insectes ou la biodégradabilité se traduit par une dégradation du matériau par les microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues. Autrement dit, c'est une dégradation biotique qui met en jeu l'action des microorganismes par exemple par voie enzymatique conduisant à une décomposition au niveau moléculaire et chimique. Il en résulte alors la formation de CO₂, H₂O en présence d'oxygène (ou la formation de méthane CH₄, CO₂, H₂O en anaérobie) et une nouvelle biomasse (humus) [24].

Bayerl et al. [25] ont étudié l'effet de l'ajout des fibres de lin sur la biodégradabilité des composites PLA/fibres de lin. Les résultats de ce travail ont montré que, l'ajout des fibres de lin conduit à une augmentation de la biodégradation des composites par rapport à celui de

la matrice seule, où les fibres jouent le rôle des canaux qui distribuent l'eau et les micro-organismes dans les composites. Le processus de la décomposition est attribué à la décomposition de la fibre par les microorganismes comme les bactéries et la dégradation par hydrolyse du PLA qui conduit à une augmentation des taux de dégradation pour les composites avec un taux de fibres élevé.

II.4.2. Vieillessement par l'action de l'eau

En aval de la fabrication du composite, la prise d'humidité du composite sera favorisée par un taux de renfort élevé (fibres hydrophiles). Lorsque le taux de renfort dépasse 40%, les propriétés mécaniques du composite sont diminuées après stockage en atmosphère humide alors qu'à des taux de renfort voisins de 20%, ces propriétés restent inchangées.

La reprise d'humidité, lors d'une immersion dans l'eau par exemple, dépend également de la matrice. Les composites à base de PP et PE sont moins susceptibles à la reprise d'humidité que ceux à base de PVC [26]. Pour cela l'effet de l'eau ou de l'humidité sur le vieillissement des composites à charge naturelle a fait l'objet de nombreuses recherches.

Hammiche et al. [27] ont étudié l'effet du vieillissement hydrothermique à 100°C pendant 120 h sur l'évolution des propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques des composites PVC/fibres d'alfa, avec l'utilisation du polychlorure de vinyle greffé par l'anhydride maléique (PVC-g-AM) comme compatibilisant. Les résultats obtenus ont montré que le taux d'absorption d'eau augmente avec le temps, d'autre part, l'eau absorbée induit une sévère dégradation des propriétés mécaniques et la stabilité thermique des composites, le module et la contrainte à la rupture ont diminué significativement après absorption d'eau, alors que l'allongement à la rupture de PVC et des composites croit. Ceci n'est pas seulement dû à l'effet de plastification, mais également à l'endommagement des interfaces fibre/matrice avec formation de cavités. Les résultats de la microscopie électronique à balayage ont montré clairement la dégradation des fibres par l'absorption de l'eau et le changement de la structure des composites après l'absorption de l'eau, d'où la perte de l'adhésion entre les fibres et la matrice, caractérisée par l'apparition des vides.

Cependant, la présence de (PVC-g-AM) a contribué à une décroissance du taux d'absorption d'eau des composites. Ce dernier réduit le nombre des groupes hydroxyle des fibres qui sont responsables de sa nature hydrophile et protège les fibres de la dégradation, permettant ainsi une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques par rapport aux composites à fibres non traitées.

Nekkaa et al. [28] ont étudié l'absorption d'eau des composites PP/GE traitées par le silane Z-6020 et par l'acide stéarique. Les résultats ont montré que le taux d'absorption d'eau dépend du temps et du taux de fibres de Genêt d'Espagne dans le matériau composite. Ainsi, les composites PP/GE à un taux de fibres élevées ont le taux d'absorption d'eau le plus élevé. Le taux d'absorption d'eau des matériaux composites PP/GE dépend aussi de la température. L'augmentation de la température, accélère la mobilité des segments ce qui facilite la diffusion de l'eau dans le matériau. D'autre part, les résultats ont montré que le traitement des fibres a contribué à une décroissance du taux d'absorption d'eau des composites. Ceci est dû à une diminution des groupements hydroxyles qui réagissent avec l'agent de couplage.

Scida et al. [29] ont étudié l'influence du vieillissement dans l'eau sur les propriétés mécaniques d'éco-composites à base de résine époxyde et de fibres de lin. Deux matériaux ont été étudiés : le premier est un stratifié à fibres quasi-unidirectionnelles et le second est à renfort de type sergé. Les résultats montrent que le vieillissement change le comportement mécanique des deux matériaux, en provoquant une diminution de module élastique et une augmentation de la déformation lorsque l'eau diffuse dans le matériau. Ces variations de comportement sont également liées à la nature du renfort puisque les variations constatées sur le composite à renfort sergé sont plus élevées par rapport au composite unidirectionnel.

II.5. Domaines d'utilisation des agro-matériaux

La diversité de propriétés des matériaux à fibres végétales promet une large gamme d'applications, notamment dans l'automobile et dans le domaine de la construction et d'autres secteurs de niches.

II.5.1. En automobile

Mercedes-Benz, utilise pour son modèle « **Classe A** », un composite renforcé par des fibres de lin et de sisal afin de réaliser les garnitures intérieures de portières, dossiers de sièges, support de moquette, habillage de coffre, etc [5].

Les constructeurs français présentent également de belles avancées, comme la tablette arrière de la **Mégane**, les panneaux de portes de la **406**, l'habillage du coffre de la **Xantia**... La plupart de ces produits sont réalisés par thermoformage de mélanges intimes fibres de PP/mat de fibres naturelles (lin, chanvre, jute ou mixtes) ou par compression de résines phénoliques ou polyuréthane/mat de fibres naturelles [30].

Opel AG utilise des composites en polypropylène renforcé par fibres de lin pour les garnitures intérieures des portières de la modèle «Astra».

Audi : Les panneaux intérieurs de la modèle A2 sont faits en polyuréthane renforcées par des fibres naturelles (lin, le sisal ou de chanvre) [31].

Tableau. II.1. Exemples de pièces en composite à renfort naturel utilisées par certains constructeurs automobiles [32].

Constructeur auto/modèle	Pièces	Fibre végétale utilisée
Brazilian trucks	Garniture, coussins de sièges	Jute, Coco
Mercedes Benz (Classe E)	Panneaux intérieurs de portes	Sisal/lin
Mercedes Benz (Classe C)	Panneaux de lunette arrière	Sisal, Coton
Mercedes Benz (Classe S)	Panneaux intérieurs de portes	Chanvre
Chevrolet Impala	Garniture de panneaux	Lin
Daimler Chrysler (MB Travego Coach)	Couverture du moteur et de la transmission	Sisal, Lin, Coco, Chanvre, Coton
General Motors (Opel Astra/Vectra)	Panneaux intérieurs de portes, dossier de sièges	Chanvre, Kénafe, Lin
Toyota	Tablette de coffre	Kénafe

II.5.2. En construction

Les composites à charges naturelles servent de profilés de portes et de fenêtres, planchés, clôtures, bardages, panneaux décoratifs etc. Les fibres végétales sont utilisées aussi comme renfort de matériaux d'infrastructure, notamment d'isolation phoniques, trottoirs, digues de produits en ciment [33].

Aux États-Unis, les composites thermoplastiques / bois ont récemment connu une croissance importante. Où on prévoit que la demande des composites à fibres naturelles se développera de 60% par an pour des produits de construction civile (bâtiment) [34].

II.5.3. Autres applications

La diversité de propriétés des matériaux à fibres végétales promet une large gamme d'applications dans différents secteurs tels que: l'emballage (palettes, boites,...), le flaconnage, l'ameublement, la décoration, équipements de jeux publics, et d'autres secteurs de niches [35].

Références

- [1] V. V. Do Thi, « **Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non** ». Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France, (2011), 189 p.
- [2] M. Ragoubi, « **Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne** ». Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, France, (2010), 186 p.
- [3] X. Kuang, R. Kuang, X. Zheng et Z. Wang, « **Mechanical properties and size stability of wheat straw and recycled LDPE composites coupled by waterborne coupling agents** ». Carbohydrate Polymers, (2010), Vol. 80, pp 927–933.
- [4] Z. Huang, N. Wang, Y. Zhang, H. Hu et Y. Luo, « **Effect of mechanical activation pretreatment on the properties of sugarcane Bagasse/poly(vinyl chloride) composites** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2012), Vol. 43, pp. 114–120.
- [5] C. Baley, « **Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites** ». Techniques de l'Ingénieur, Paris, (2005), AM 5 130, pp 1-12.
- [6] S. Kalia, A. Dufresne, B. M. Cherian, B. S. Kaith, L. Averous, J. Njuguna, et E. Nassiopoulos, « **Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review** ». International Journal of Polymer Science, (2011), pp. 1-35.
- [7] P. A. Santos, M. A.S. Spinace, K. K.G. Feroselli et M. D. Paoli, « **Polyamide-6/vegetal fiber composite prepared by extrusion and injection molding** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2007), Vol.38, pp. 2404-2411.
- [8] S.M. Luz, J. Del Tio, G.J.M. Rocha, A.R. Gonçalves et A.P. Delarco, « **Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2008), Vol. 39, pp. 1362–1369.
- [9] Y.A. El-Shekeil, S.M. Sapuan, M. Jawaid et O.M. Al-Shujaa, « **Influence of fiber content on mechanical, morphological and thermal properties of kenaf fibers reinforced poly(vinyl chloride)/thermoplastic polyurethane poly-blend composites** ». Materials and Design, (2014), Vol. 58, pp. 130–135.
- [10] M. A. AlMaadeed, Z. Nógellová, M. Micušík, I. Novák et I. Krupa, « **Mechanical, sorption and adhesive properties of composites based on low density polyethylene filled with date palm wood powder** ». Materials and Design, (2014), Vol. 53, pp. 29–37.

- [11] S. Nekkaa, « **Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de polypropylène renforcé par une fibre végétale locale** ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2007), 148 p.
- [12] D. M. Panaitescu, M. Iorga, Z. Vuluga, D. Donescu, M. Dan, S. Serban et D. Florea, « **L'effet de l'interface dans les composites de fibres naturelles et de matières plastiques** ». Revue Roumaine de Chimie, (2007), Vol. 52, pp. 409–414.
- [13] F. Michaud, « **Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique** ». Thèse de doctorat, Université Bordeaux1, France, (2003), 256 p.
- [14] A. Y. Nenonene, « **Elaboration et caractérisation mécanique de panneaux de particules de tige de kénaf et de bioadhésifs à base de colle d'os, de tannin ou de mucilage** ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2009), 203p.
- [15] O. Nabinejad, D. Sujana, M.E. Rahman et I. J. Davies, « **Effect of oil palm shell powder on the mechanical performance and thermal stability of polyester composites** ». Materials and Design, (2015), Vol. 65, pp. 823–830.
- [16] A. Ashori et A. Nourbakhsh, « **Reinforced polypropylene composites: Effects of chemical compositions and particle size** ». Bioresource Technology, (2010), Vol.101, pp. 2515–2519.
- [17] V. Fiore, G. Di Bella et A. Valenza, « **The effect of alkaline treatment on mechanical properties of kenaf fibers and their epoxy composites** ». Composites Part B: Engineering, (2015), Vol. 68, pp. 14–21.
- [18] R.G. Raj et B.V. Kokta, « **Mechanical properties of surface-modified cellulose Fiber-thermoplastic composites** ». Journal of Applied Polymer Science, (1989), Vol. 38, pp.76–87.
- [19] F.R Cichocki, J.L Thomason, « **Thermoelastic anisotropy of a natural fiber** ». Composites Science and Technology, (2002), Vol. 62, pp. 669–678.
- [20] N. M. Hai, B. Kim et S. Lee, « **Effect of NaOH treatments on Jute and Coir fiber PP composites** ». Advanced Composite Materials, (2009), Vol. 18, pp. 197–208.
- [21] H.N. Dhakal, Z.Y. Zhang et M.O.W. Richardson, « **Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites** ». Composites Science and Technology, (2007), Vol.67, pp.1674–1683.
- [22] M. Jawaid et H.P.S. Abdul Khalil, « **Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review** ». Carbohydrate Polymers, (2011), Vol. 86, pp. 1– 18.

- [23] F.Z. Arrakhiz, M. El Achaby, M. Malha, M.O. Bensalah, O. Fassi-Fehri, R. Bouhfid, K. Benmoussa et A. Qaiss, « **Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene** ». *Materials and Design*, (2013), Vol. 43, pp. 200–205.
- [24] H.N. Rabetafika, M. Paqot et P. Dubois, « **Les polymères issus du végétal: matériaux a propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique** ». *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment*, (2006), Vol. 10, pp. 185-196.
- [25] T. Bayerl, M. Geith, A. A. Somashekar et D. Bhattacharyya, « **Influence of fibre architecture on the biodegradability of FLAX/PLA composites** ». *International Biodeterioration & Biodegradation*, (2014), Vol. 96, pp.18-25.
- [26] M. L. Augier, « **Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité** ». Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, France, (2007), 241 p.
- [27] D. Hammiche, A. Boukerrou, H. Djidjelli, Y. M. Corre, Y. Grohens et I. Pillin, « **Hydrothermal ageing of alfa fiber reinforced polyvinylchloride composites** ». *Construction and Building Materials*, (2013), Vol. 47, pp. 293–300.
- [28] S. Nekkaa, M. Guessoum et N. Haddaoui, « **Water absorption behavior and impact properties of spartium junceum fiber composites** ». *International Journal of Polymeric Materials*, (2009), Vol. 58, pp. 468-481.
- [29] D. Scida, M. Assarar, R. Ayad et C. Poilane, « **Effet de l'humidité sur le comportement mécanique des composites à fibres de lin** ». 17^{èmes} Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Poitiers-Futuroscope, France, (2011), pp. 1-9.
- [30] J. Taboni et X. Yu, « **Composites non tissés avec des fibres naturelles et PP recyclés pour les applications intérieures en automobile** ». Rapport sur les non tissés à base de matériaux recyclés, (2009), pp. 1-15.
- [31] A.K. Bledzki, V.E. Sperber et O. Faruk, « **Natural and wood fibre reinforcement in polymers** ». *Rapra Review Reports: Expert overviews covering the science and technology of rubber and plastics*, ISSN: 0889-3144, (2002), Vol. 13, pp. 1-144.
- [32] S. Bouzouita, « **Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel** ». Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, France, (2011), 179 p.
- [33] H. Bindi, J. Léveque et A. Parisse, « **Les fibres composites d'origine naturelle** ». Les 6^{èmes} rencontres technologiques sur les matériaux innovants et composites, la Valette du Var, France, 27 et 28 septembre 2006.

- [34] D. Hammiche, « **Effet d'un nouvel agent compatibilisant PVC-g-MA sur les performances des composites polychlorures de vinyle /Alfa** ». Thèse de doctorat, Université de Bejaia, Algérie, (2013), 163 p.
- [35] C. Pouteau, « **Matériaux composites à renforts fibres naturelles d'origine végétale** ». Supplément Technique n°7, (2004), pp. 1-2.

***Chapitre III: Interface
matrice-renfort dans un
matériau composite***

Chapitre III: Interface matrice-renfort dans un matériau composite

III.1. Notion d'adhésion

La notion d'adhésion ne peut être dissociée de la nature des surfaces impliquées. D'une manière générale, une mauvaise adhésion provient des propriétés antagonistes de la surface des composés associés.

L'adhésion est un phénomène complexe qui consiste en la formation d'un contact interfacial au niveau moléculaire entre les différents composés. Les molécules se déplacent ensuite pour atteindre l'équilibre d'adsorption en formant des liaisons physiques, plus ou moins fortes selon leur nature et/ou réagissent chimiquement pour former des liaisons covalentes. L'adhésion est donc affectée par des phénomènes de mouillabilité, de diffusion, d'adsorption, de réactivité chimique et elle peut aussi être d'origine mécanique [1].

Les fibres végétales constituent un bon exemple de matériau à surface irrégulière, rugueuse, poreuse et possédant d'autres caractéristiques non nécessairement souhaitables. La surface conditionne donc fortement les possibilités de liens chimiques ou mécaniques représentant l'adhésion à l'interface entre deux matériaux. Cette interface prend différentes formes et conduit au concept d'interphase. L'interphase est une zone entre les deux adhérents, dans laquelle il existe un gradient de concentration des deux composants. Cette zone est plus ou moins large et plus ou moins performante. L'interphase se crée par inter-diffusion entre deux plastiques, par diffusion d'un adhésif dans la fibre végétale ou dans un matériau poreux. C'est donc à l'interface ou dans l'interphase qu'agissent les forces qui sont à l'origine de l'adhésion [2].

III.2. Interface fibre végétale/polymère

L'adhésion entre les fibres et la matrice est sans doute le point le plus important au niveau des caractéristiques des matériaux composites. En effet, leurs propriétés mécaniques chutent si l'adhésion fibre/matrice est mauvaise [3]. Ce phénomène est lié au fait que les fibres végétales sont hydrophiles et polaires car elles sont composées de lignocellulose, qui contient des groupes hydroxyles. Ces fibres sont donc incompatibles avec les polymères thermoplastiques couramment utilisés pour ces composites qui sont hydrophobes et apolaires [3-6]. Pour minimiser ces problèmes, beaucoup de travaux de recherches récentes ont porté sur l'amélioration d'adhésion fibre/matrice [7-10].

III.3. Méthodes d'amélioration de l'interface fibre / matrice

Pour obtenir des matériaux composites performants, des traitements complémentaires sont nécessaires pour séparer les fibres, nettoyer leurs surfaces, obtenir une liaison fibre/matrice de qualité et, dans certains cas, diminuer le caractère hydrophile (présence de groupements hydroxydes). Dans un matériau composite, l'adhérence fibre/matrice joue un rôle très important sur la transmission des contraintes entre les fibres et la tenue au vieillissement [11].

Ces méthodes des modifications ont pour objectif de:

- Créer des liaisons fortes entre la fibre et la matrice ;
- Abaisser le caractère hydrophile des fibres végétales.

Les méthodes de modifications (traitements) sont différemment efficaces en ce qui concerne l'adhésion entre la matrice et les fibres [12]. Il existe de nombreuses techniques afin de rendre compatible la fibre cellulosique et la matrice polymérique. Ces diverses techniques peuvent être divisées en deux catégories: les méthodes de modification physiques et les méthodes chimiques [13].

III.3.1 Méthodes de modifications par voie chimique

La modification de la surface des fibres par des méthodes chimiques a pour objectif de rendre compatibles deux matériaux par l'introduction d'un troisième aux propriétés intermédiaires [14]. Plusieurs techniques ont été essayées: le couplage chimique, changement de tension de surface... [15].

III.3.1.1. Changement de tension de surface

L'énergie de surface des fibres est directement liée à la nature hydrophile des fibres cellulosiques. Par exemple, la modification de l'énergie de surface des fibres de bois avec l'acide stéarique améliore leur dispersion dans une matrice de polypropylène. Il a été observé que les composites polyester/fibres de jute modifiées avec l'acétate de polyvinyle présentent de meilleures propriétés mécaniques et une résistance à l'humidité [13, 16].

Haydar et Beg [17] ont présenté un travail concernant l'effet du traitement et du taux de fibres (10-40% en poids) sur les propriétés des composites polypropylène renforcé par des fibres de coir unidirectionnel. Le traitement des fibres a été effectué par l'acide stéarique. Les résultats obtenus ont montré qu'il y a une amélioration de la contrainte à la rupture, le module d'élasticité et la résistance au choc avec l'augmentation du taux de fibres. Mais pour les composites à un taux de fibres de 40%, ces propriétés ont diminué, pour un taux de fibres

élevé, le matériau devient rugueux et la surface présente des ruptures. Ce qui fragilise le système et provoque une diminution des propriétés mécaniques. Les résultats trouvés ont montré aussi que le taux d'absorption d'eau dans les composites a augmenté avec le taux de fibres.

D'autre part, le traitement des fibres par l'acide stéarique a contribué à une augmentation des propriétés mécaniques et de la température de cristallisation, avec une décroissance du taux d'absorption d'eau des composites. Ceci a été attribué à l'amélioration de l'adhésion interfaciale sous l'effet du traitement. Les micrographies des surfaces fracturées ont montré une meilleure adhésion entre la fibre et la matrice après le traitement avec l'acide stéarique.

III.3.1.2. Mercerisation

La mercerisation est un procédé chimique inventé par John Mercer en 1844 et qui consiste à traiter une étoffe de coton (cellulose) afin d'améliorer les caractéristiques physico-chimiques des fibres, comme de leur donner un aspect lustré [18]. Le traitement à la soude ou mercerisage est l'un des traitements les plus utilisés avec les fibres naturelles lorsqu'elles sont utilisées pour renforcer les thermoplastiques et les thermodurcissables [19].

La définition standard du mercerisage (proposée par la norme ASTM D 1965) est la suivante: procédé qui consiste à soumettre une fibre végétale à une interaction avec une solution aqueuse concentrée d'une base forte, dans le but de provoquer un gonflement important résultant en des changements dans la structure fine, la dimension, la morphologie et les propriétés mécaniques [12, 20, 21].

Le traitement par la soude change la topographie de la surface des fibres, supprime la cire, la pectine, une partie de la lignine, et l'hémicellulose ce qui est favorable à l'utilisation ultérieure des fibres comme renfort de matériaux polymères. En effet, l'élimination de ces composants est nécessaire car du fait de leur structure amorphe, ils conduisent à une résistance en traction plus faible [12]. D'après **Albano et al.** [22], un traitement alcalin permet d'extraire les impuretés pour faciliter les interactions physico-chimiques à l'interface charge/polymère.

En effet, la matière lignocellulosique aurait tendance à former des agrégats à cause de la présence de lignines. De tels agrégats réduisaient l'adhérence à l'interface. Ce traitement permet de séparer les lignines des fibres lignocellulosiques diminuant ainsi le nombre d'agglomérats pour une meilleure dispersion des particules dans la matrice polymérique.

En plus, après le traitement à la soude, beaucoup de groupes –OH sont présents sur la surface des fibres et on peut donc traiter les fibres facilement avec d'autres constituants chimiques comme les silanes, l'acide acétique [12].

Nam *et al.* [23] ont étudié l'effet du traitement sur les propriétés mécaniques, thermiques et l'absorption d'eau des composite poly(butylène succinate)/fibres de jute. Les fibres ont été traitées par NaOH, un agent de couplage de type silane et par combinaison de NaOH et de silane. Les résultats trouvés ont montré que les propriétés mécaniques des composites à fibres traitées ont augmenté en comparaison avec les composites à fibres non traitées. Les résultats de ce travail ont aussi montré que les composites préparés avec des fibres traitées par NaOH et le silane exhibe des propriétés mécaniques meilleures et supérieures à ceux des composites préparés avec des fibres traitées par NaOH ou par le silane seuls. Ce qui confirme que le traitement par combinaison de NaOH et le silane est plus efficace et améliore mieux la dispersion des fibres dans la matrice polymérique par rapport au composite à base de fibres traitées par le NaOH ou par le silane seul. Ceci montre qu'il y a un effet synergique entre le NaOH traitement alcalin et le silane. D'autre part, les résultats ont montré que le traitement des fibres a contribué à une décroissance du taux d'absorption d'eau et une amélioration de la stabilité thermique des composites.

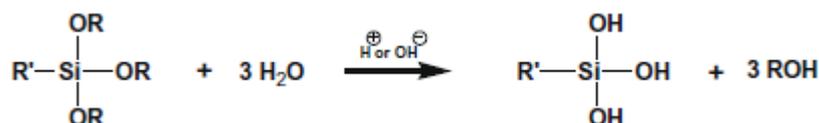
III.3.1.3. Couplage chimique

Les agents de couplage dans les composites à renfort naturel jouent un rôle très important dans l'amélioration de la compatibilité et l'adhésion entre les fibres naturelles polaires et des matrices polymères non-polaires. La surface de la fibre est traitée avec un composé, qui forme un pont de liaisons chimiques entre les fibres et la matrice [13, 16, 24,25]. En général, les agents de couplage sont des molécules possédant deux fonctions, la première fonction réagit avec les groupes -OH de la cellulose et la seconde avec les groupes fonctionnels de la matrice [12].

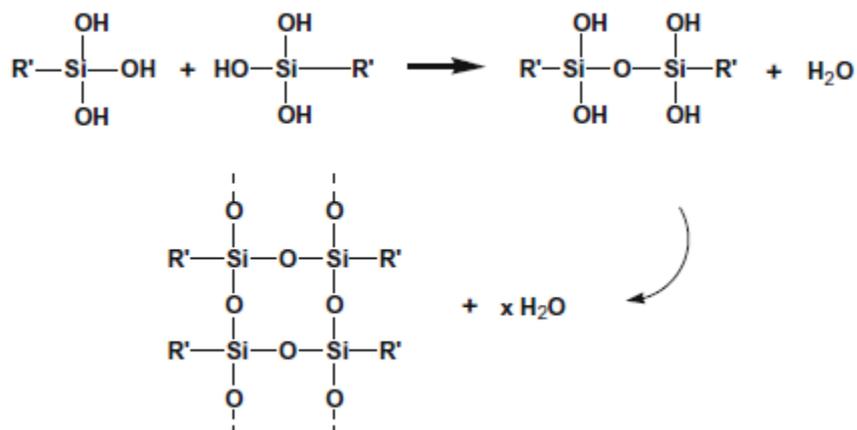
Les agents de couplage les plus populaires sont les isocyanates, les silanes, et les copolymères-anhydrides modifiés, tels que le polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-AM) et l'anhydride acétique [24].

Parmi ces types des agents, le silane est l'un des meilleurs agents de couplage, utilisés dans les composites polymère/fibres naturelles [12]. Les principes d'action des silanes sont présentés en quatre étapes (Figure III.1):

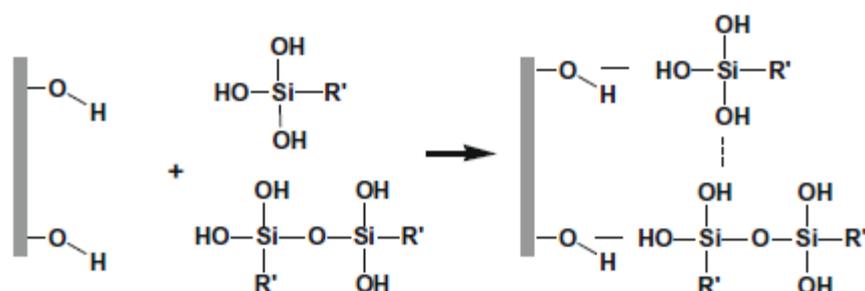
- ✓ L'hydrolyse (Figure III.1.a): Les monomères silanes sont hydrolysés en présence de l'eau et de catalyseur (acide ou base) en libérant de l'alcool et donnant des silanols réactifs.
- ✓ Auto-condensation (Figure III.1.b): La condensation devrait être minimisée à ce stade pour laisser les silanols libres pour être adsorbés sur les groupes hydroxyles dans les fibres naturelles. Une petite taille moléculaire des monomères ou oligomères conditionne leur diffusion dans les parois cellulaires. Un milieu acide est généralement préférable pour accélérer la vitesse d'hydrolyse des silanes, mais ralentit la condensation des silanols.
- ✓ Adsorption (Figure III.1.c): Les monomères ou oligomères silanols réactifs sont physiquement adsorbés par des groupes hydroxyle des fibres naturelles par des liaisons hydrogène sur les surfaces des fibres (revêtement de surface) et/ou dans les parois cellulaires (gonflement de la paroi cellulaire). Les silanols libres réagissent aussi les uns avec les autres, formant ainsi une structure rigide de polysiloxane avec une liaison stable -Si-O-Si- [6, 24]. L'absorption de silane est très dépendante d'un certain nombre de facteurs, comme le temps d'hydrolyse, la fonctionnalité, la température et le pH [12].
- ✓ Greffage (Figure III.1.d): A des températures élevées, les liaisons hydrogène entre les silanols et les groupements hydroxyles des fibres peuvent être converties en liaisons covalentes -Si-O-C- en libérant de l'eau (condensation). Les groupes silanols résiduels dans les fibres continuent à se condenser les uns avec les autres. Les liens -Si-O-C- ne peuvent pas résister à l'hydrolyse, mais cette liaison est réversible lorsque l'eau est évaporée à température élevée [6, 24].

(a) Hydrolyse

(b) Auto-condensation



(c) Adsorption



(d) Greffage

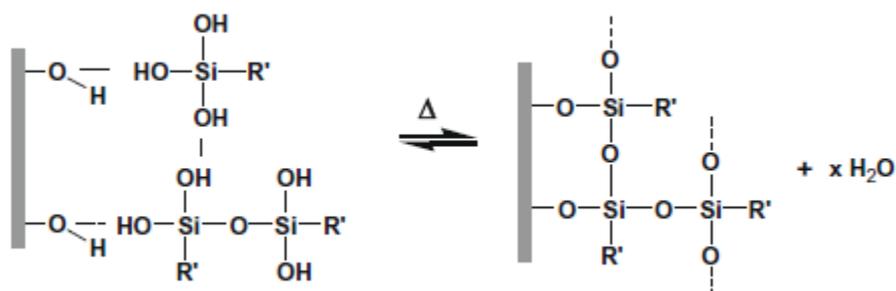


Figure III.1. Principe d'interaction fibre naturelle/silane [6, 24].

Demir *et al.* [26] ont étudié l'effet de traitement de surface par les agents de couplage 3-(triméthoxysilyl)-1-propanethiol et (3-aminopropyl)-triéthoxysilane sur les propriétés mécaniques, morphologiques et l'absorption d'eau du composite PP/fibres de luffa. Les résultats mécaniques ont montré que le traitement de la fibre augmente la contrainte à la rupture et le module d'élasticité des composites. Parmi les deux types du silane utilisé, les composites à base de fibre traitée par le 3-(triméthoxysilyl)-1-propanethiol exhibent des propriétés mécaniques meilleurs par rapport aux composites à base de fibre de luffa traitée par

le (3-aminopropyl)- triéthoxysilane. Les résultats de la microscopie à force atomique ont montré que le traitement par le silane diminue les irrégularités de la fibre de luffa. Le traitement par le silane des fibres de luffa a diminué la capacité de l'absorption de l'eau de composites PP/fibres de luffa.

III.3.2. Méthodes de modifications par voie physique

Les méthodes physiques, ont la particularité de ne pas modifier la composition chimique de la fibre cellulosique. Les traitements physiques modifient les propriétés structurelles et de surface de la fibre et influencent ainsi les liaisons avec les polymères [13, 14]. La décharge électrique (corona, plasma froid) est une autre méthode de traitement physique. Les méthodes par décharge électrique sont reconnues efficaces pour des substrats de polymères non actifs comme le polystyrène, le polyéthylène, le polypropylène, etc. Ces méthodes sont utilisées avec succès sur des fibres cellulosiques pour réduire la viscosité à l'état fondu et pour améliorer les propriétés mécaniques des composites [2, 13]. Les agents dispersifs et d'autres additifs sont largement utilisés dans les composites à base de bois parce qu'ils agissent sur les propriétés de la surface des composants en déterminant la modification de la tension à l'interface [27].

III.3.2.1. Le traitement thermique de séchage

Le séchage des fibres naturelles avant leur mise en œuvre est un facteur important. Les quantités d'eau contenues dans les fibres sont parfois élevées et agissent comme agent de séparation entre la fibre et la matrice au niveau de l'interface. De plus, lors de la mise en œuvre, l'évaporation de l'eau crée des vides dans les composites et conduit ainsi la formation d'un réseau de défauts aléatoirement réparti et à de faibles propriétés mécaniques. Dans les cas des thermodurcissables, les températures de réaction dépassent généralement la température d'évaporation de l'eau. Aussi, les thermoplastiques sont mis en œuvre à des températures largement au dessus de 100°C. Dans ces deux cas, la présence de l'eau ou bien de sa vapeur favorise la formation de vides et de mauvaises propriétés interfaciales et macroscopiques [24].

III.3.2.2. La décharge électrique

La modification des fibres cellulosiques par ce type de traitement a connu plusieurs succès dans le cadre d'études sur les composites. Le traitement corona, ou effet couronne, est une technique d'activation de surface par oxydation. Cela se traduit par une augmentation de la concentration des groupements aldéhyde lors de l'activation de la surface des fibres.

On obtient sensiblement le même type d'action avec les plasmas à basse température. Ce traitement modifie la surface des fibres sans affecter les propriétés intrinsèques du matériau. De plus cette technique ne nécessite pas l'usage de solvant et les temps de traitement sont courts.

La variété de modifications possibles avec les plasmas provient du choix du gaz impliqué dans le traitement. L'oxygène entraîne la formation de groupes plutôt acides (accepteurs d'électrons), alors que l'azote ou l'ammoniaque entraîne la formation de groupes plutôt basiques (donneurs d'électrons). Ce type de solution par décharge électrique nécessite toutefois une technologie assez complexe [28, 29].

Gibeop et al. [30] ont travaillé sur l'effet du traitement par plasma sur les propriétés des composites PLA/fibres de jute. Les résultats trouvés ont été comparés avec ceux des composites préparée par des fibres non traitées et traitées par NaOH. Les résultats ont montré que les composites à base de fibres traitées par plasma ont montré des propriétés mécaniques meilleures que celles des composites à fibres non traitées et traitées par NaOH. Une augmentation de la contrainte, du module d'Young et de la résistance en flexion est de l'ordre de 28, 17 et 20% respectivement. Ceci confirme une amélioration de l'adhésion entre la matrice et la fibre par le traitement plasma. Ces résultats ont été confirmés par les observations de la microscopie électronique à balayage qui ont montré une bonne adhésion et une bonne compatibilité entre la fibre de jute et la matrice du PLA après le traitement par plasma.

Li et al. [31] se sont intéressés à l'effet du traitement par plasma sur les propriétés des composites de polypropylène renforcé par les fibres de ramie. Les fibres de ramie ont été prétraitées par l'éthanol suivi par un traitement par plasma d'hélium à pression atmosphérique pendant 15, 30 et 45 secondes. Les résultats trouvés par la microscopie électronique à balayage ont montré que la surface des fibres traitées est devenue plus rugueuse comparée à celle des fibres non traitées. Aussi, les résultats de mesure de l'angle de contact ont montré que le caractère hydrophile des fibres a diminué après le traitement par plasma, et qu'une augmentation de 28 et 20% de la résistance à la flexion et de la contrainte à la rupture des composites à fibres traitées, respectivement, a est observée en comparaison avec les composites à fibres non traitées. Ceci a été attribué à l'amélioration de l'adhésion interfaciale résultant aux effets combinés d'augmentations de l'hydrophobicité et de la rugosité de surface des fibres traitées par plasma.

III.3.2.3. Les agents dispersifs

Les cires et les paraffines sont largement utilisées dans les composites à base de fibres végétales qu'ils soient ou non associés à des polymères thermoplastiques. D'autres additifs comme les élastomères et les plastifiants sont utilisés. Ces produits agissent sur des propriétés spécifiques qui entraînent des modifications de surface permettant d'améliorer directement le composite ou indirectement en facilitant sa fabrication (changements des paramètres du procédé de transformation: baisse de température, homogénéisation du mélange, diminution des contraintes mécaniques) [16].

III.4. Effet du traitement sur les différentes propriétés des composites

Les propriétés des matériaux composites à base des fibres végétales sont intimement liées aux propriétés de ses composants mais également à l'interface. La cohésion entre les fibres végétales et la matrice de polymère demeure l'un des verrous technologiques du développement de ces matériaux [32]. Afin de modifier et d'améliorer l'adhésion entre les fibres et la matrice et par conséquent améliorer également les propriétés des composites, notamment les propriétés mécaniques, les fibres ont été soumises à différents traitements et modifications. Ces modifications jouent un rôle majeur dans la liaison entre la matrice et les fibres lors de l'élaboration de matériaux composites, et peuvent ainsi influencer considérablement leurs propriétés [12].

III.4.1. Propriétés mécaniques

Le traitement des fibres naturelles et certains additifs utilisés dans le composite assure la modification de la tension à l'interface et l'augmentation des propriétés mécaniques. La plupart des études se réfèrent à la modification de l'interface dans les composites fibres naturelles/polymère [15].

Lu *et al.* [33] se sont intéressés à l'amélioration des propriétés mécaniques des composites PLA/fibres de bambou. Pour améliorer l'adhésion fibre-matrice, les fibres de bambou ont été modifiées par NaOH, par le silane et par l'utilisation d'un agent compatibilisant poly (acide lactique) greffé par l'anhydride maléique (PLA-g-AM). Les résultats obtenus ont montré que les composites préparés par les fibres traitées par NaOH ont montré une amélioration de la contrainte à la rupture et du module d'Young de l'ordre de 28.6% et 34.6% respectivement comparés à celle des composites à fibres non traitées. Les valeurs de résistance au choc et la déformation à la rupture les plus élevées ont été observées pour les composites à fibres modifiées par le silane, et sont de l'ordre de 115% et 62%

respectivement. Cependant, l'utilisation de l'anhydride maléique a présenté des résultats modérés. Les résultats de la microscopie électronique ont montré une amélioration des interactions interfaciales entre les fibres de bambou et le PLA pour toutes les modifications effectuées.

Kafi et al. [34] ont étudié l'effet du traitement par plasma à pression atmosphérique des fibres de jute sur les propriétés des composites polyester insaturé/ fibres de jute. Il a été observé une amélioration de 55, 62 et 40% pour la contrainte, le module en flexion et la contrainte de cisaillement respectivement, dans les composites à fibres traitées par plasma. Les résultats trouvés ont montré aussi qu'il y a une augmentation de 200% et de 16°C de la valeur du module de conservation et la température de transition vitreuse respectivement après le processus du traitement. Ainsi, les analyses spectroscopie de photoélectrons (XPS) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont montré que le traitement par plasma induit certains changements de la composition chimique de surface et la topographie de la fibre de jute.

Nekkaa [16] a étudié l'effet du traitement de la fibre Genêt d'Espagne (GE) par le N [3-(Triméthoxysilyl) propyl]éthylènediamine (Z-6020) et par l'acide stéarique sur le comportement des composites PP/GE à différents taux de fibres. Les résultats ont montré que les traitements par le Z-6020 ou par l'acide stéarique améliorent les propriétés mécaniques des composites PP/GE. Cette amélioration est liée directement à la création des liaisons entre les agents de couplage et la matrice.

Rozman et al. [35] ont travaillé sur l'effet de la modification chimique de la surface de charge extraite du fruit du palmier à huile sur la résistance en flexion et aux chocs des composites de PP/charge de palmier. La charge a été modifiée chimiquement par l'anhydride maléique. Les composites avec la charge traitée ont montré une résistance en flexion et aux chocs élevée comparé aux composites avec la charge non traitée. Les résultats du microscope électronique ont montré une bonne adhésion et une bonne compatibilité entre la charge et la matrice polypropylène après la modification.

Mohanty et al. [36] se sont intéressés à l'influence de la modification chimique de la surface des fibres de jute sur les propriétés des composites polyester/fibres de jute. Les composites à fibres modifiées ont montré de bonnes propriétés comparativement aux composites à fibres non traitées, et plus de 40% d'amélioration de la résistance à la traction pour les composites à fibres traitées. Le taux de fibres a une influence sur les propriétés du

composite. Un taux de fibres de (30% en poids) présente des propriétés mécaniques optimales.

III.4.2. Propriétés structurales et physiques

Des études consacrées à l'effet du traitement sur les propriétés des composites ont montré que les propriétés structurales et physiques des composites sont affectées aussi par le traitement.

Ikhlef [32] s'est intéressée à l'élaboration et la caractérisation des composites à base de polyéthylène base densité renforcé par différents taux de farine de Genêt d'Espagne obtenue à partir des tiges de l'arbuste. La charge a été traitée avec une solution d'hydroxyde de sodium (1,25 N) à différents temps et à différentes températures.

Les résultats obtenus en infrarouge ont montré que la structure de farine de Genêt d'Espagne a changé après le processus de traitement. Le pic à 3400 cm^{-1} assigné à la vibration du groupe hydroxyle (-OH) et le pic à 1052 cm^{-1} caractéristique de la vibration du groupe (C-O) de l'hémicellulose et de la lignine sont nettement réduits du fait de l'élimination partielle de l'hémicellulose et de la lignine. La bande d'absorption à 1644 cm^{-1} qui correspond à l'absorption d'eau, due au caractère hydrophilique de la farine de Genêt d'Espagne disparaît après le traitement. Un pic à 1248 cm^{-1} caractéristique de l'élongation des liaisons C-O-C du groupement d'éther de la lignine est observé mais disparaît également après le traitement.

Boopathi et al. [37] ont étudié l'effet du traitement de la fibre de palmier. La fibre a été traitée par NaOH à différentes concentrations 5, 10 et 15% en poids. Les résultats ont montré que le traitement alcalin a augmenté la densité de la fibre. Ceci est dû à l'effet du traitement alcalin qui permet d'éliminer des constituants pariétaux tels que lignines, pectines, substances cireuses qui recouvrent la surface externe de la paroi cellulaire de la fibre. Ceci permet un rapprochement des microfibrilles de cellulose conduisant à une meilleure compacité et une augmentation de la densité.

Emanuel et al. [10] ont étudié l'effet du traitement par l'hydroxyde de sodium pendant 2 heures à la température ambiante sur les propriétés structurales (cristallinité) et physiques (densité) de la fibre de sisal. Les résultats obtenus ont montré que la densité et le degré de cristallinité ont augmenté sous l'effet du traitement, due à la solubilisation des composants amorphes : lignine, les cires et les pectines dans l'hydroxyde de sodium. L'élimination des ciments pariétaux conduit à un meilleur arrangement des chaînes de la cellulose.

III.4.3. Stabilité thermique

La stabilité thermique des composites à base des fibres végétales est influencée également par la modification de surfaces des fibres.

Panyasart et al. [9] ont été étudié l'effet du traitement de la surface des fibres de feuilles d'ananas sur les propriétés des composites polyamide 6/ fibres de feuilles d'ananas traitées par NaOH et par le silane. Le traitement de surface des fibres a amélioré l'adhésion interfaciale fibre/matrice. L'augmentation de l'adhésion a amélioré la contrainte à la rupture et le module d'Young des composites. Les résultats de la microscopie électronique à balayage ont montré une bonne adhésion et une compatibilité entre les fibres traitées et la matrice. D'autre part, les résultats de ce travail ont montré aussi une amélioration de la stabilité thermique des composites après le traitement, où la température de début de décomposition T_d des composites à fibres traitées a augmenté par rapport aux composites à fibres non traitées.

Barreto et al. [38] se sont intéressés à l'étude de l'effet du traitement par NaOH à différentes concentrations 5 et 10% massique des fibres de sisal sur les propriétés des composites à matrice phénolique. Les résultats trouvés ont montré que le traitement a amélioré la stabilité thermique; pour le sisal traitée par 5% de NaOH est approximativement de 12 °C et pour le sisal traitée par 10% de NaOH de 18 °C comparable aux fibres de sisal non traitée. Il a aussi été observé une augmentation de 15 °C en comparant les composites renforcés par les fibres traitées par 10% de NaOH avec les composites a fibres non traitées.

Références

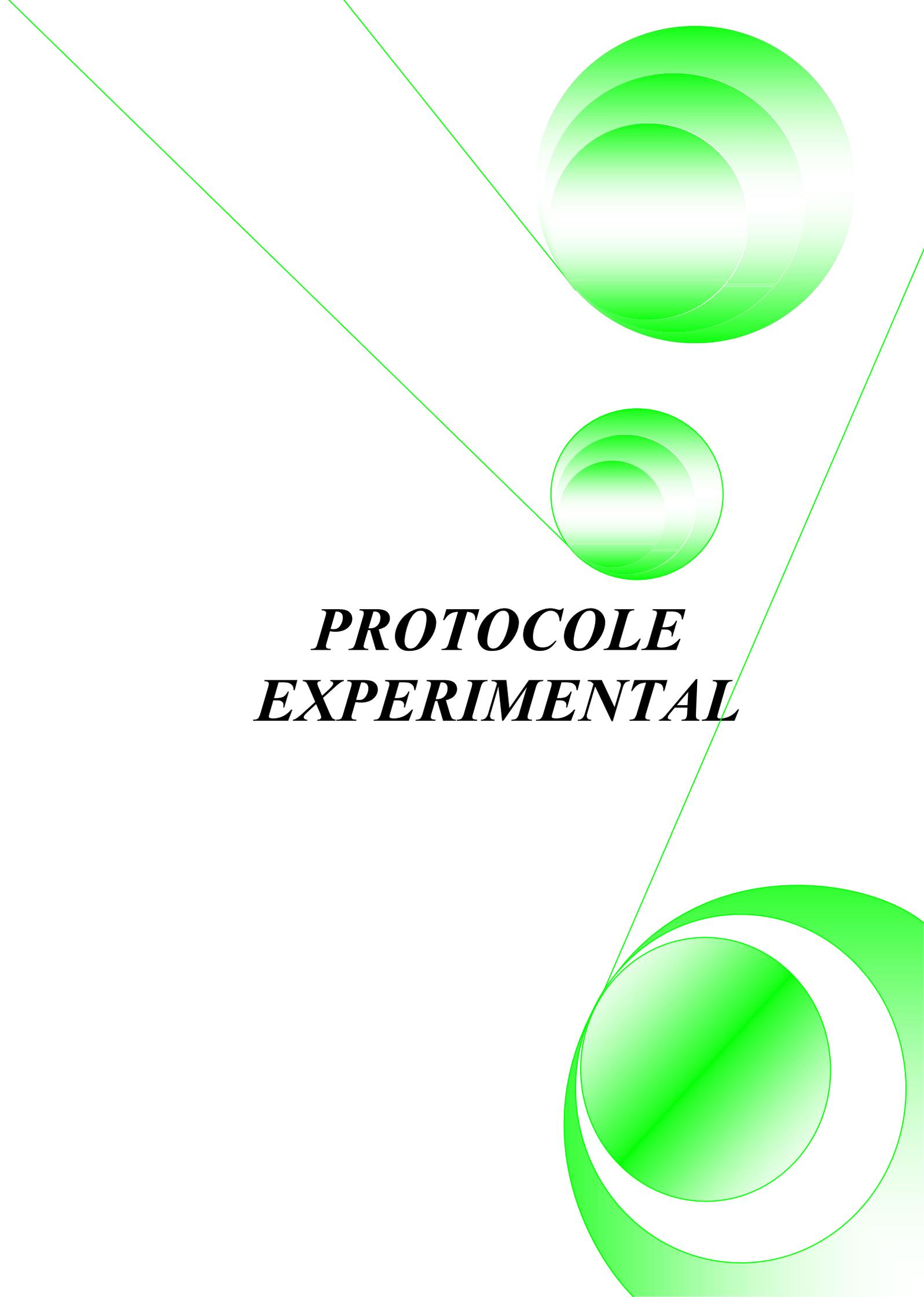
- [1] M. Ragoubi, « **Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne** ». Thèse de doctorat, Université de Nancy, France, (2008), 186 p.
- [2] R. Ntenga, « **Modélisation multi- échelles et caractérisation de l'anisotropie élastique des fibres végétales pour le renforcement de matériaux composites** ». Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal- Clermont II et Université de Yaoundé I, France, (2007), 186 p.
- [3] L. Augier, « **Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité** ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2007), 240 p.

- [4] B.F. Yousif, A. Shalwan, C.W. Chin et K.C. Ming, « **Flexural properties of treated and untreated kenaf/epoxy composites** ». *Materials and Design*, (2012), Vol. 40, pp. 378–385.
- [5] M. Bentsson et K. Oksman, « **OksmanSilane crosslinked wood plastic composites: Processing and properties** ». *Composites Science and Technology*, (2006), Vol. 66, pp. 2177–2186.
- [6] Y. Xie, C. A.S. Hill, Z. Xiao, H. Militz et C. Mai, « **Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review** ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, (2010), Vol. 41, pp. 806–819.
- [7] A. El-Sabbagh, « **Effect of coupling agent on natural fibre in natural fibre/polypropylene composites on mechanical and thermal behavior** ». *Composites Part B: Engineering*, (2014), Vol. 57, pp.126–135.
- [8] V. Fiore, G. Di Bella et A. Valenza, « **The effect of alkaline treatment on mechanical properties of kenaf fibers and their epoxy composites** ». *Composites Part B: Engineering*, (2015), Vol. 68, pp. 14–21.
- [9] K. Panyasart, N. Chaiyut, T. Amornsakchai et O. Santawitee, « **Effect of surface treatment on the properties of pineapple leaf fibers reinforced polyamide 6 composites** ». *Energy Procedia*, (2014), Vol. 56, pp. 406 – 413.
- [10] E. M. Fernandes, J. F. Mano et R. L. Reis, « **Hybrid cork–polymer composites containing sisal fibre: Morphology, effect of the fibre treatment on the mechanical properties and tensile failure prediction** ». *Composites Structures*, (2013), Vol. 105, pp. 153–162.
- [11] A. Elouaer, « **Contribution à la compréhension et à la modélisation du comportement mécanique de matériaux composites à renfort en fibres végétales** ». Thèse de doctorat, Université de Reims, France, (2011), 213 p.
- [12] V. V. Do Thi, « **Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non** ». Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France, (2011), 189 p.
- [13] A.K. Bledzki et J. Gassan, « **Composites reinforced with cellulose based fibres** ». *Progress in Polymer Science*, (1999), Vol. 24, pp. 221-274.
- [14] R. Malkapuram, V. Kumar et Y. S. Negi, « **Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites** ». *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, (2009), Vol. 28, pp. 1169-1189.

- [15] D. M. Panaitescu, M. Iorga, Z. Vuluga, D. Donescu, M. Dan, S. Serban et D. Florea, « **L'effet de l'interface dans les composites de fibres naturelles et de matières plastiques** ». Revue Roumaine de Chimie, (2007), Vol. 52, pp. 409–414.
- [16] S. Nekkaa, « **Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de polypropylène renforcé par une fibre végétale locale** ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2007), 148 p.
- [17] H. U. Zaman et M. D. H. Beg, « **Effect of Coir fiber content and compatibilizer on the properties of unidirectional Coir fiber/polypropylene composites** ». Fibers and Polymers, (2014), Vol.15, pp. 831-838.
- [18] M. Spinu, « **Evaluation des paramètres physiques et physico-chimiques qui influencent l'accessibilité de la cellulose** ». Thèse de doctorat, L'École nationale supérieure des mines de Paris, France, (2010), 200 p.
- [19] M. S. Sreekala, M. G. Kumaran et S. Thomas, « **Oil palm fibers: morphology, chemical composition, surface modification, and mechanical properties** ». Journal of Applied Polymer Science, (1997), Vol. 66, pp. 821-835.
- [20] E.C. Osoka et O.D. Onukwuli, « **Optimum conditions for mercerization of Oil Palm empty fruit bunch fibre** ». International Journal of Innovative Research in Computer Science & Technology, (2015), Vol. 3, pp. 50–56.
- [21] M. Y. Hashim, M. N. Roslan, A. M. Amin, A. M. A. Zaidi et S. Ariffin, « **Mercerization treatment parameter effect on natural fiber reinforced polymer matrix composite: A Brief Review** ». World Academy of Science, Engineering and Technology, (2012), Vol. 68, pp. 1638-1644.
- [22] C. Albano, M. Ichazo, J. González, M. Delgado et R. Poleo, « **Effects of filler treatments on the mechanical and morphological behavior of PP+wood flour and PP+sisal fiber** ». Materials Research Innovations, (2001), Vol. 4, pp. 284-293.
- [23] T. H. Nam, S. Ogihara, H. Nakatani, S. Kobayashi et J. Song, « **Mechanical and thermal properties and water absorption of jute fiber reinforced poly(butylenes succinate) biodegradable composites** ». Advanced Composite Materials, (2012), Vol. 21, pp. 241–258
- [24] S. Bouzouita, « **Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel** ». Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, France, (2011), 179 p.

- [25] A.K. Bledzki, V.E. Sperber et O. Faruk, « **Natural and wood fibre reinforcement in polymers** ». Rapra Review Reports: Expert overviews covering the science and technology of rubber and plastics, (2002), Vol. 13, pp. 1-144.
- [26] H. Demir, U. Atikler, D. Balköse et F. Tihminlioğlu, « **The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene-Luffa fiber composites** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2006), Vol. 37, pp. 447-456.
- [27] D. M. Panaitescu, M. Iorga, Z. Vuluga, D. Donescu, M. Dan, S. Serban et D. Florea, « **L'effet de l'interface dans les composites de fibres naturelles et de matières plastique** ». Revue Roumaine de Chimie, (2007), Vol. 52, pp. 409-414.
- [28] F. Michaud, « **Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique** ». Thèse de doctorat, Université Bordeaux1, France, (2003), 256 p.
- [29] L. Yahiaoui, « **Caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales (Diss)** ». Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2011), 96p.
- [30] N. Gibeop, D.W. Lee, C. V. Prasad, F. Toru, B. S. Kim et J. Song, « **Effect of plasma treatment on mechanical properties of jute fiber/ poly (lactic acid) biodegradable composites** ». Advanced Composite Materials, (2013), Vol. 22, pp. 389–399.
- [31] Y. Li, S. Moyo, Z. Ding, Z. Shan et Y. Qiu, « **Helium plasma treatment of ethanol-pretreated ramie fabrics for improving the mechanical properties of ramie/polypropylene composites** ». Industrial Crops and Products, (2013), Vol. 51, pp. 299– 305.
- [32] S. Ikhlef, « **Etude du comportement de composites PEBD/farine de Genêt d'Espagne avant et après traitement** ». Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2011), 168 p.
- [33] T. Lu, S. Liu, M. Jiang, X. Xu, Y. Wang, Z. Wang, J. Gou, D. Hui et Z. Zhou, « **Effects of modifications of bamboo cellulose fibers on the improved mechanical properties of cellulose reinforced poly(lactic acid) composites** ». Composites Part B: Engineering, (2014), Vol. 62, pp. 191–197.
- [34] A. A. Kafi, K. Magniez et B. L. Fox, « **A surface-property relationship of atmospheric plasma treated jute composites** ». Composites Science and Technology, (2011), Vol. 71, pp. 1692–1698.

- [35] H.D. Rozman, M.J. Saad et Z.A. M. Ishak, « **Flexural and impact properties of oil palm empty fruit bunch (EFB)-polypropylene composites-the effect of maleic anhydride chemical modification of EFB** ». *Polymer Testing*, Vol. 22, n° 3, (2003), pp. 335-341.
- [36] A.K. Mohanty, M.A. Khan et G. Hinrichsen, « **Influence of chemical surface modification on the properties of biodegradable jute fabrics-polyester amide composite** ». *Composites Part A: Applied Science Manufacturing*, Vol. 31, n° 2, (2000), pp. 143-150.
- [37] L. Boopathi, P.S. Sampath et K. Mysamy, « **Investigation of physical, chemical and mechanical properties of raw and alkali treated Borassus fruit fiber** ». *Composites Part B: Engineering*, (2012), Vol. 43, pp. 3044–3052.
- [38] A.C.H. Barreto, D.S. Rosa, P.B.A. Fechine et S.E. Mazzetto, « **Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites** ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, (2011), Vol.42, pp. 492–500.

The background features three large, overlapping green circles with a gradient effect, arranged vertically. Two thin green lines cross the page diagonally, one from the top-left to the bottom-right, and another from the top-right to the bottom-left, intersecting near the center. The text is centered between the middle and bottom circles.

***PROTOCOLE
EXPERIMENTAL***

*Chapitre IV: Matériaux
utilisés et techniques
expérimentales*

Chapitre IV: Matériaux utilisés et techniques expérimentales

IV.1. Objectif

Le but de notre travail est l'élaboration et la caractérisation des composites de polychlorure de vinyle/ fibres de Genêt d'Espagne (PVC/GE) à différent taux de fibres (10, 20, 30 et 40 pcr). Nous nous sommes intéressés, particulièrement, aux problèmes d'adhésion à l'interface fibre naturelle/matrice polymérique. Le manque de compatibilité entre les fibres végétales et certains polymères, tient à la nature hydrophile des fibres végétales et au caractère plus hydrophobe de la matrice. Cette incompatibilité provoque une mauvaise dispersion des fibres et la formation d'un matériau hétérogène dont les propriétés mécaniques globales ne sont pas satisfaisantes. Afin d'améliorer l'adhésion à l'interface fibre/matrice, les fibres ont été modifiées par l'hydroxyde de sodium (NaOH) à une concentration de 5 (%m) et un agent de couplage de type silane qui est le Vinyltriméthoxysilane (VTMS) à une concentration 5 (%m). Nous avons étudiés l'évolution des propriétés structurales, mécaniques, physiques, thermiques et environnementales des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres et du traitement.

IV.2. Matériaux utilisés

IV.2.1. La matrice

Au cours de cette étude, nous avons choisi le polychlorure de vinyle comme matrice, un produit commercialisé sous la marque PVC (SE 1200), sous forme de poudre blanche. Les caractéristiques essentielles sont présentées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Caractéristiques du PVC (SE1200).

Caractéristique	Unité	Spécification	Méthode de mesure
Aspect	---	Poudre blanche	---
Valeur de K wert	---	71 à 73	---
Degré de polymérisation moyen	---	1260 à 1400	---
Viscosité propre	C st	1,04 à 1,10	ASTM D-1243-58T
Densité apparente	g/ml	0,42 à 0,47	ASTM D-1895-67
Granulométrie 63-230	%	90-91	---
Temps d'absorption	Sec	60	MTC
Stabilité à la chaleur	Min	65	ISO-R-182
Impuretés	%	5	---
Teneur en cendres	%	0,03	---

IV.2.2. Les additifs

a. Le stabilisant thermique

C'est le stabilisant Calcium-Zinc (Ca/Zn). C'est une poudre blanche, non toxique, ayant une bonne stabilité thermique, commercialisée sous le nom NEWSTAB_26.

b. Le lubrifiant

L'acide stéarique est un lubrifiant sous forme de poudre blanche, de formule chimique $C_{17}H_{35}COOH$ commercialisé par la société Betaquimica.

c. Le plastifiant

Le DOP (Phtalate de Dioctyle) est un plastifiant de formule chimique $C_{24}H_{38}O_4$ commercialisé sous la marque PLASTIMED 2001 par la société générale des plastifiants SGP (Tunisie).

- Etat physique : Liquide huileux.
- Densité : 0,9861 g/ml à 20 °C.
- Viscosité : 79,55 Cst à 20°C.

- Humidité : 300 ppm.
- Point éclair : 210 °C.
- Poids spécifique : 0,984 - 0,987 à 20°C.
- Acidité : 0,026 mg KOH/g.

d. Le modificateur au choc

Méthylmethacrylate/Butadiene/Styrène (MB870), est un modificateur au choc pour le PVC sous forme de poudre blanche, commercialisé par la société LG Chemical Ltd (Korea).

Compositions :

- Méthylméthacrylate/Butadiène/Styrène : 96-99 (m%).
- Acrylique : 1-4 (m%).
- Résiduel : 0,1 (m%).

IV.2.3. Le renfort

Genêt d'Espagne

Le Genêt d'Espagne est un arbuste très courant de la famille des papilionacées aux bandes à tiges raides, parfois épineuses. Il est originaire d'Europe, d'Afrique du nord et d'Asie occidentales. C'est un arbuste atteignant 3mètres de hauteur, glabre, à rameaux verts dressés, cylindrique, flexibles et à feuilles simples peu nombreuses à disposition éparses de 2 à 3 cm de long, et têt caduques [1, 2].

IV.2.4. Produits chimiques utilisés

- Hydroxyde de sodium

La soude caustique est un produit fourni par Biochem-Chemopharma

- Formule chimique: NaOH
- Masse molaire : $M = 40 \text{ g/mol}$
- Carbonate de sodium (Na_2CO_3)% : 2,0 max
- Chlore (Cl)% : 0,01 max
- Phosphate (PO_4^{3-})% : 0,001 max

- Silane

Le silane est un agent de couplage fourni par la société Aldrich.

- Nom : Vinyltriméthoxysilane (98%)(VTMS)
- Formule chimique: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- Etat de couleur : Liquide transparent

- Densité : 0,971

- Ethanol

L'éthanol est un produit fourni par Biochem-Chemopharma

- Formule chimique: C_2H_6O
- Masse molaire: $M = 46,07 \text{ g/mol}$
- Densité (à 20°C) : 0,805 à 0,811

- Acide acétique

L'acide acétique est un produit fourni par Biochem-Chemopharma

- Formule chimique: $C_2H_4O_2$
- Masse molaire: $M = 60,04 \text{ g/mol}$
- Densité (à 20°C) : 1,0480 à 1,051
- Point de cristallisation: $16,3^\circ\text{C}$

- Oxalate d'ammonium

L'oxalate d'ammonium est un composé chimique qui a l'aspect d'une poudre cristalline incolore.

- Formule chimique: $C_2H_8N_2O_4$
- Masse molaire : $M = 124,1 \text{ g/mol}$

- Chlorite de sodium

Le chlorite de sodium est un composé chimique qui a l'aspect d'une poudre cristalline blanche.

- Formule chimique: $NaClO_2$
- Masse molaire : $M = 90,44 \text{ g/mol}$

- Hydroxyde de potassium

La potasse caustique est un produit fourni par Biochem-Chemopharma

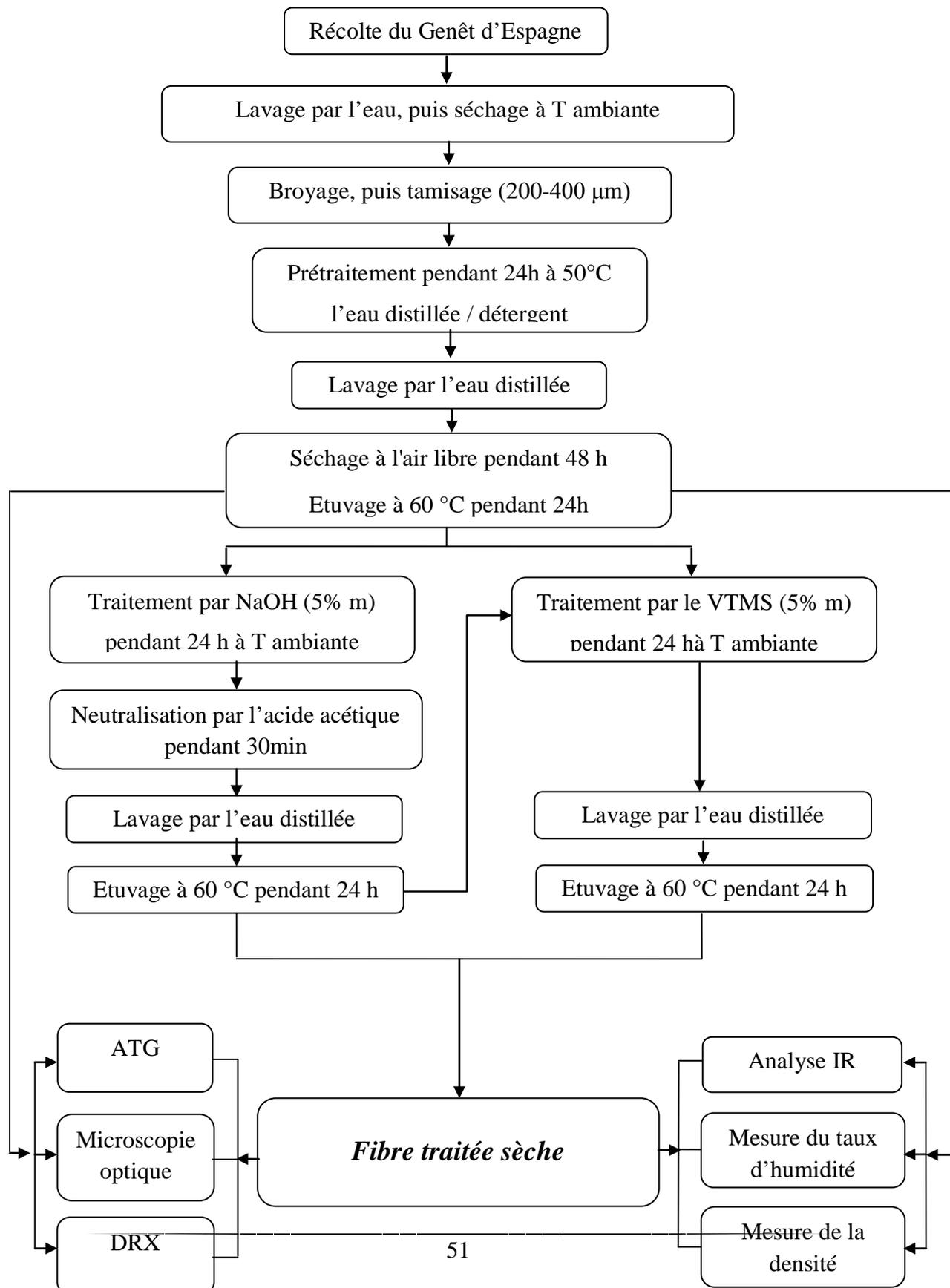
- Formule chimique: KOH
- Masse molaire : $M = 56 \text{ g/mol}$

Notre technique expérimentale est subdivisée en deux parties:

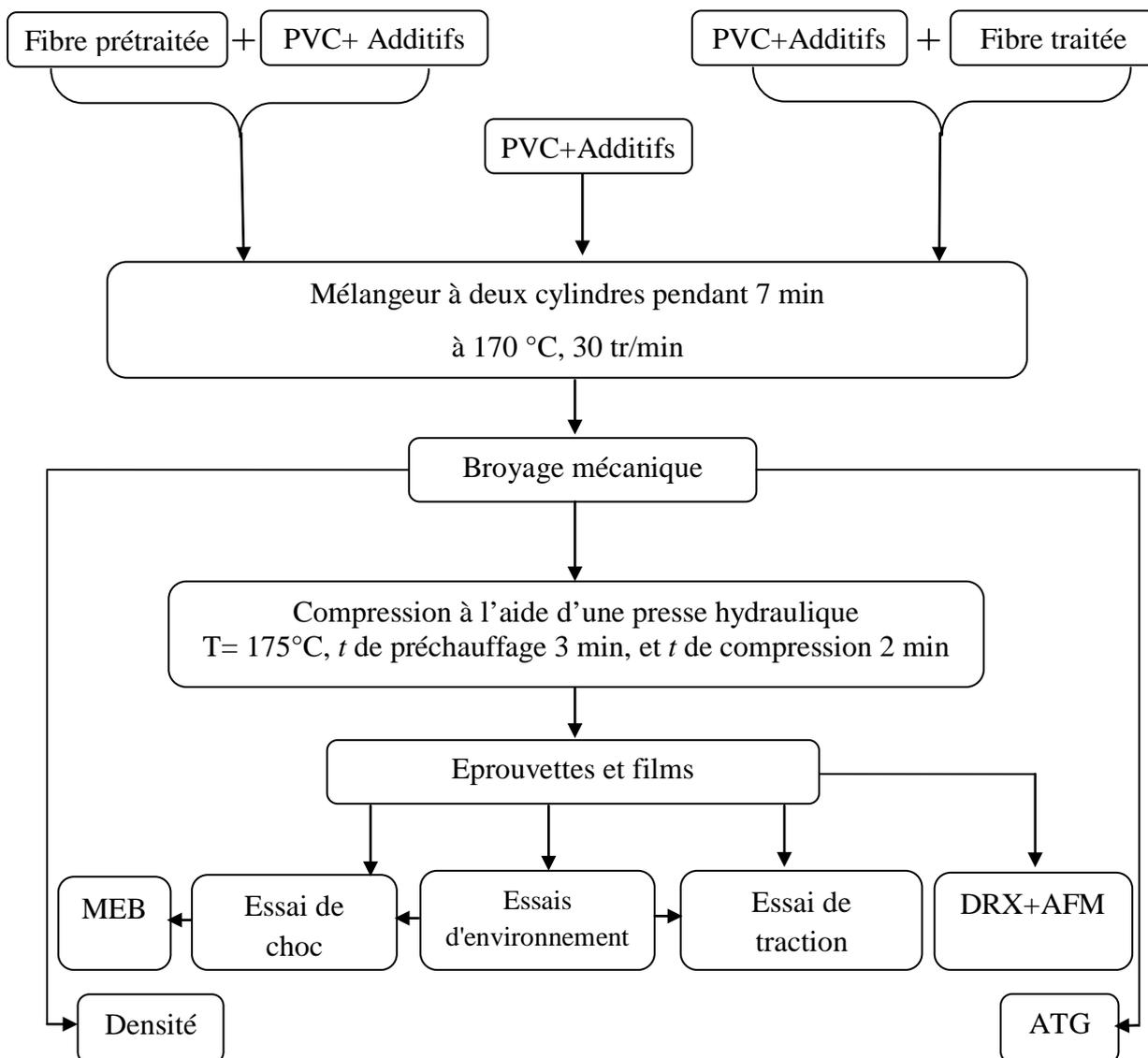
- 1) Partie A: Préparation et traitement de la fibre
- 2) Partie B: Préparation des composites et leurs caractérisations.

IV.3. Organigrammes

Partie A: Préparation et traitement de la fibre GE et sa caractérisation



Partie B: Préparation des composites et leurs caractérisations



IV.4. Mise en œuvre des matériaux

IV.4.1. Préparation des fibres de Genêt d’Espagne

IV.4.1.1. Récolte de l’arbuste de Genêt d’Espagne

La récolte pour la production de fibres s’effectue entre le début et la fin de fleuraison afin d’obtenir la meilleure qualité de fibre. La récolte a été faite au niveau de la région de Sétif, commune Ain Roua.

IV.4.1.2. Lavage du GE

Après la récolte, les tiges du Genêt d'Espagne ont été lavées à l'eau.

IV.4.1.3. Séchage et broyage

Les tiges lavées ont été laissées à l'air libre durant sept jours pour réduire le taux d'humidité. Ensuite, elles ont été coupées en petit morceau, étuvées à une température de 60°C pendant 24 heures, enfin elles ont subi un broyage mécanique à l'aide d'un broyeur de type Breher-Brabender.

IV.4.1.4. Tamisage

Pour avoir les mêmes dimensions (200-400 μm), les tiges broyées ont été tamisées en utilisant un tamis selon la norme ISO 3310. La marque de la tamiseuse est Restesch, modèle AS 200. La granulométrie finale de la fibre obtenue est comprise entre 200 et 400 μm .

IV.4.2. Prétraitement de la fibre de GE

Avant le traitement, la fibre a subi un prétraitement par lavage dans une solution d’eau distillée contenant quelques gouttes de détergent avec agitation pendant 24 heures à 50°C pour éliminer les contaminants et la saleté adhérente [3]. La fibre récupérée a été lavée par l'eau distillée plusieurs fois, par la suite, elle est séchée à l'air libre pendant 48 heures, puis étuvée à 60°C pendant 24 heures.

IV.4.3. Modification de la fibre de Genêt d'Espagne

IV.4.3.1. Traitement alcalin (Mercerisation)

La fibre obtenue a été immergée dans une solution de NaOH à une concentration de 5 (%m) pendant 24 heures à la température ambiante. Après le traitement, un lavage de la fibre par l'eau distillée a été effectué plusieurs fois. Les traces de NaOH sont neutralisées par une solution aqueuse à 2% d'acide acétique pendant 30 min à la température ambiante, ensuite

la fibre est rincée plusieurs fois par de l'eau distillée. Enfin la fibre a été séchée à l'air libre pendant 48 heures, puis séchée dans une étuve à 60°C pendant 24 heures.

IV.4.3.2. Traitement par le silane

Dans le cas du traitement par le vinyltriméthoxysilane la fibre prétraitée a été immergée dans une solution eau/éthanol 50/50% (v/v) contenant 5 (%m) de l'agent de couplage. Le pH de la solution est ajusté par l'acide acétique à une valeur de 4, ensuite la solution est agitée pendant 1 heure. Par la suite, la fibre prétraitée est immergée dans la solution pendant 24 heures à la température ambiante, puis un lavage de la fibre par l'eau distillée a été effectué plusieurs fois. Après un séchage à l'air libre pendant 48 heures, les fibres traitées sont étuvées à 60°C pendant 24 heures.

IV.4.3.2. Traitement par NaOH et le silane

Une quantité de la fibre GE qui a été traitée par NaOH, a été ensuite immergée dans la solution du silane à une concentration 5 (%m) pendant 24 heures et à la température ambiante, La fibre récupérée a été lavée avec l'eau distillée, puis séchée à l'air libre durant 48 heures. Finalement, elle a été séchée dans l'étuve à 60°C pendant 24 heures.

IV.4.4. Préparation des composites

Les composites PVC/fibres de GE et les autres additifs (Tableau IV.2) ont été préparés sur un mélangeur à deux cylindres de marque Rodolfo Comero – Busto Arsizio (Italia), au niveau du laboratoire de l'unité Calplast à Sétif. Au début, un mélange manuel à froid du PVC et des additifs (plastifiant, lubrifiant, stabilisant, modificateur au choc) est effectué. La formulation est ensuite mélangée dans le mélangeur avant d'ajouter la fibre GE à une vitesse de rotation de 30 tr/min à la température de 170°C pendant 3min, ensuite on ajoute la fibre GE suivi d'un mélangeage pendant 4 min. Les feuilles obtenues ont été découpées en petits morceaux, puis ont subi un broyage mécanique à l'aide d'un broyeur de type Breher-Brabender.



Figure IV.1. Préparation des composites PVC/GE sur un mélangeur à deux cylindres.

Tableau IV.2. Formulation de PVC utilisée comme matrice.

Produits	Quantité en (pgr)
PVC	100
Plastifiant (DOP)	15
Lubrifiant (Acide Stéarique)	1
Stabilisant (Ca/Zn)	3
modificateur de choc (Methylmethacrylate/Butadiene/Styrène)	6

IV.4.5. Préparation des éprouvettes

A partir des différents composites à fibres traitées et non traitées, on a fabriqué des éprouvettes pour l'essai de choc et des films pour l'essai de traction, à l'aide d'une presse hydraulique de marque " Carver- Model 3856CE ", sous une pression de 150 kg/cm^2 à une température de 175°C , un temps de préchauffage de 3 min, un temps de dégazage (quelques secondes) et un temps de compression de 2 min. Ces films ont été découpés suivant les normes prescrites des tests mécaniques.

IV.5. Techniques expérimentales

Les différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail sont:

- Détermination de la composition chimique du GE.
- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).
- Diffraction des Rayons X (DRX)
- Mesure de la densité;
- Les essais mécaniques: traction et choc;
- Analyse Thermogravimétrique (ATG);
- Les essais d'environnement: taux d'absorption d'humidité (pour la fibre), l'absorption d'eau, et l'évaluation de l'action des microorganismes sur les composites;
- Analyses de surface et morphologiques: microscopie optique, microscopie électronique à balayage (MEB); microscopie à force atomique (AFM).

IV.5.1. Détermination de la composition chimique du GE : Méthode d'extraction

Afin de connaître la composition chimique du Genêt d'Espagne, une succession d'extractions a permis d'isoler les différentes substances contenues dans le matériau. Les protocoles sont décrits dans la littérature [4], Les différentes étapes sont indiquées sur la figure IV.2.

La première étape c'est l'extraction à l'éthanol à 80% (400 ml) sous agitation pendant 20 min à 80°C, ceci permet d'éliminer les graisses et les cires. Le matériau dégraissé est alors lavé deux fois par l'eau distillée à 100°C (200 ml) pendant 10 min, puis par une solution aqueuse d'oxalate d'ammonium à 1% en masse (300 ml) à 85°C pendant 2h pour éliminer les pectines. L'élimination de lignine se fait par deux extractions dans une solution chlorite de sodium (0,6 g/g de matière sèche) et d'acide acétique (0,2 ml/g de matière sèche) à 80 °C pendant 1h. Les hémicelluloses sont solubilisées par une solution de potasse à 24% en masse, puis par une solution de soude à 4,3% en masse à 25°C (400ml) pendant 24h, sous agitation. Après extraction à la soude, le résidu cellulosique obtenu est estimé comme suit :

$$\% \text{ cellulose} = 100\% - \% (\text{cires} + \text{graisses} + \text{pectines} + \text{lignines} + \text{hémicelluloses}) \text{ [4].}$$

Nb: Après chaque extraction, le résidu est filtré sur un verre fritté et rincé à l'eau distillée, puis séché à 105°C pendant 12h. La perte en masse détermine les taux des extractibles.

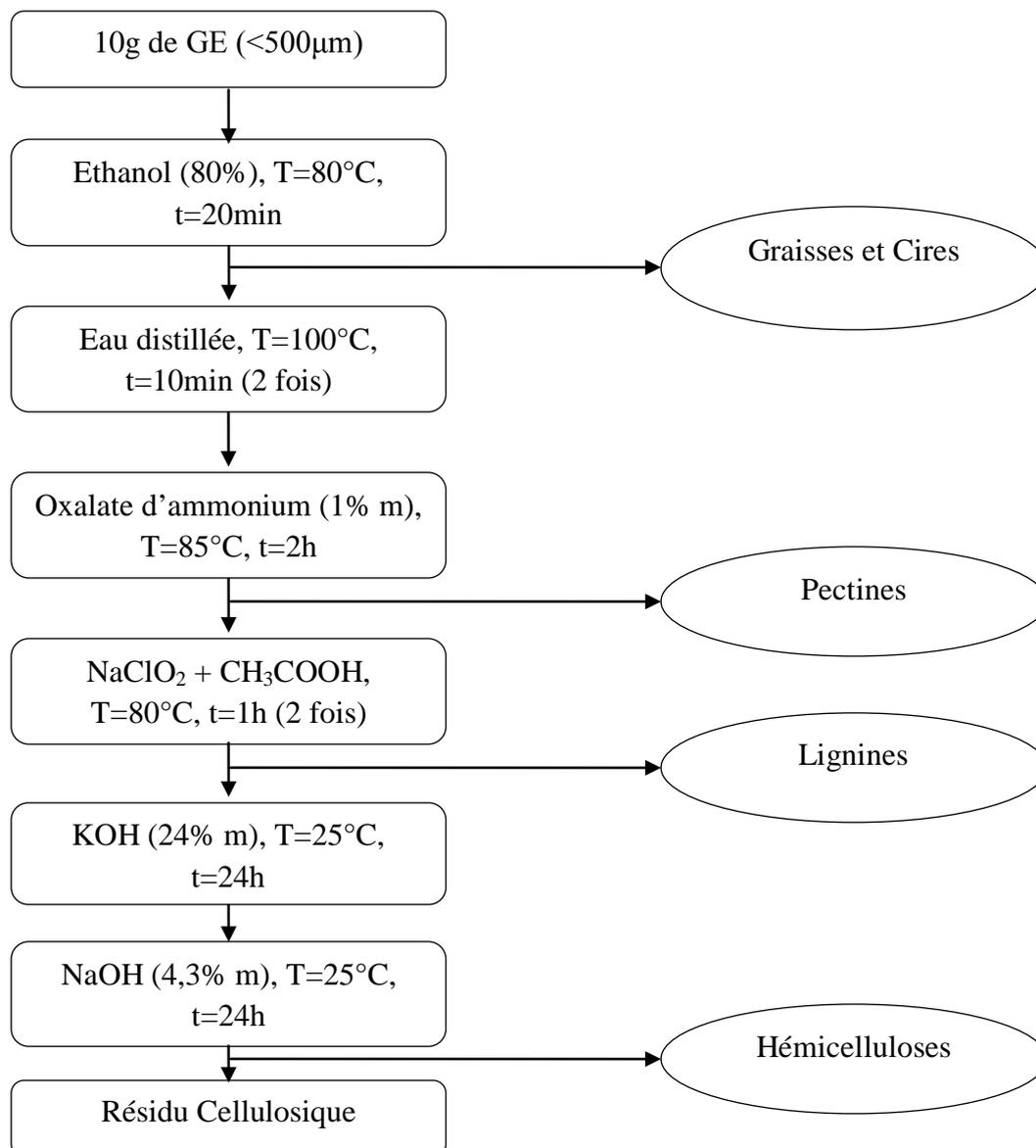


Figure IV.2. Détermination de la composition chimique du GE.

IV.5.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'appareil utilisé est un spectromètre de marque Perkin Elmer. Pour appliquer cette technique dans le cas d'échantillons solides, il est nécessaire, au préalable, de mélanger une petite quantité de la fibre GE finement broyée à un composé transparent dans le domaine spectral étudié ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Pour cela, nous avons employé le bromure de potassium (KBr). Les échantillons à analyser sont préparés sous forme de pastilles en mélangeant 3 % en masse de la fibre préalablement étuvée (traitée ou non) avec 97 % en masse de KBr. La spectroscopie IR est l'une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement IR excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de

liaisons chimiques [4]. La spectrométrie infrarouge est également un outil efficace pour étudier les modifications de structure des matériaux résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines [5].

Les différents spectres montrant la transmittance (%) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) ont été obtenus pour la fibre non traitée et traitée.

IV.5.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

La méthode de diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus intéressantes pour caractériser les structures cristallines.

Elle permet de déterminer des paramètres aussi importants que la conformation cristalline de la chaîne, le taux de cristallinité ; et avoir une estimation sur la taille des particules ou des grains [6].

Les analyses de diffraction des rayons X de nos échantillons ont été effectuées sur un diffractomètre de type Bruker D8. Le faisceau incident monochromatique est centré sur la raie $K\alpha_1$ du cuivre (longueur d'onde du rayonnement incident $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). L'intensité présente est enregistrée en fonction de l'angle de diffraction 2θ compris entre 6 et 70°.

IV.5.4. Mesure de la densité

La détermination de la densité a été effectuée par la méthode pycnométrique selon la norme EN ISO 1675, exprimée par la relation (IV.1) :

$$d_{ech} = \frac{m_2}{m_1 + m_2 - m_3} d_{liq} \dots\dots\dots (IV.1)$$

Avec:

d_{ech} : la densité de l'échantillon;

m_1 : la masse du pycnomètre plein de liquide (L'eau);

m_2 : la masse de l'échantillon seul;

m_3 : la masse du pycnomètre plein de liquide avec l'échantillon immergé;

d_{liq} : la densité du liquide utilisé (L'eau);

IV.5.5. Essais mécaniques

IV.5.5.1. Essai de traction

Le principe de l'essai consiste à étirer une éprouvette le long de son axe principal à une vitesse constante (10 mm/min) à la température ambiante jusqu'à sa rupture ou jusqu'à ce que la contrainte (charge) ou la déformation (allongement). La charge supportée par l'éprouvette et son allongement sont mesurés pendant l'essai [7].

Les éprouvettes sont découpées au niveau du laboratoire des matériaux polymériques multiphasiques (LMPMP) (UFA), et les essais de traction ont été effectués selon la norme ISO 527-1 sur une machine de la marque Zwick-Roell-1KN au niveau du laboratoire de Sofiplast. Sétif.

Les propriétés en traction (module d'élasticité E , contrainte à la rupture σ_r , déformation à la rupture ε_r) sont évaluées à partir des courbes contrainte-déformation.

Le module d'élasticité s'exprime comme suit:

$$E = \sigma / \varepsilon (N / m^2) \dots\dots\dots(IV.2)$$

E : Module d'élasticité;

σ : Contrainte (N/m^2);

ε : Allongement.

La contrainte à la rupture est donnée par l'expression suivante:

$$\sigma_r = F / S (N / m^2) \dots\dots\dots(IV.3)$$

F : Charge de traction supportée par l'éprouvette (N);

S : Section initiale (m^2).

L'allongement à la rupture est indiqué en pourcentage sous la forme suivante:

$$\varepsilon_r = \Delta l / l_0 (\%) \dots\dots\dots(IV.4)$$

$\Delta l = l - l_0$: Déformation à la rupture;

l_0 : Longueur initiale de l'éprouvette;

l : Longueur finale de l'éprouvette.

IV.5.5.2. Essai de Choc (Izod)

L'éprouvette, supportée comme une poutre en console verticale, est rompue par un seul choc de percuteur, la ligne de choc étant située à distance fixe du serrage de l'éprouvette. Le test a été réalisé à l'aide d'un appareil de marque Ceast, type Resil Impactor, avec un marteau de 7,5 Kg, selon la norme EN ISO 180:2000.

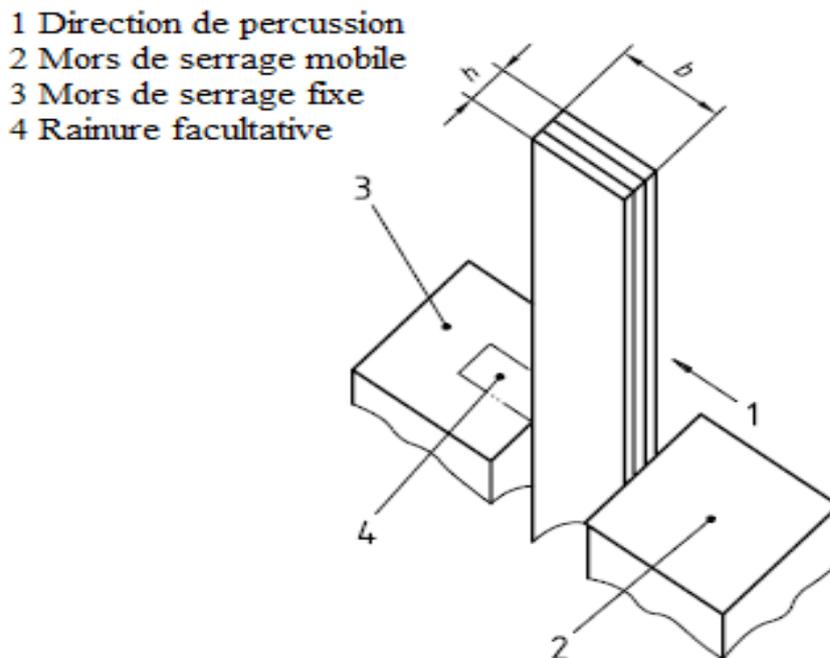


Figure IV.3. Schéma des désignations décrivant la direction de percussion [7].

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

$$a_n = \frac{A_n}{b.h} \times 10^3 \text{ (KJ / m}^2\text{)} \dots\dots\dots \text{(IV.5)}$$

a_n : Résilience de l'éprouvette;

A_n : Energie cinétique pour rompre l'éprouvette en joules;

b : Largeur de l'éprouvette en millimètres;

h : Épaisseur de l'éprouvette en millimètres.

IV.5.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui permet la mesure de la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer toute perte de masse lorsque le matériau se décompose [8].

Les analyses thermogravimétriques sur nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un appareil de marque Perkin Elmer TGA 4000, pour un intervalle de température compris entre 25 et 700°C et à une vitesse de 10°C/min.

IV.5.7. Essais d'environnement

IV.5.7.1. Mesure du taux d'humidité

Les fibres traitées et non traitées (dont la masse est de 5 grammes) ont été séchées à la température de 105°C dans une balance à humidité (humidimètre) de marque Sartorius MA45, jusqu'à l'obtention d'une masse constante (0% d'humidité), selon la norme NF V03 903. Puis, elles ont été laissées à l'air libre pendant 48h. Ensuite, les fibres ont été mises dans la balance dont le but, de déterminer le taux d'humidité.

IV.5.7.2. Absorption d'eau

Toutes les éprouvettes ont été séchées durant 24h dans une étuve 70°C et laissées refroidir jusqu'à la température ambiante dans un dessiccateur avant de les peser à 0,1 mg près. Cette opération a été répétée jusqu'à ce que la masse des éprouvettes soit constante (masse m_1) à $\pm 0,1$ mg. Ensuite les éprouvettes ont été placées dans un bécher contenant de l'eau distillée maintenue à température ambiante.

Après une immersion pendant un temps bien précis, les éprouvettes ont été retirées hors de l'eau et essuyées de toute eau superficielle qui les recouvre, à l'aide d'un linge propre et sec. Chaque éprouvette a été pesée de nouveau dans la minute qui suit leur retrait de l'eau (masse m_2). Pour déterminer la saturation en eau, les éprouvettes ont été immergées et pesées de nouveau au bout de durées définies, la norme utilisée est EN ISO 62 : 1999.

Calcul du pourcentage en masse d'eau absorbée:

Pour chaque éprouvette, on a calculé la variation relative de masse $m_t(\%)$ en pourcentage en masse, par rapport à la masse initiale, à l'aide de la formule appropriée

$$m_t(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \dots\dots\dots (IV.6)$$

Où

m_1 : La masse, en milligrammes, de l'éprouvette après séchage initial et avant immersion;

m_2 : La masse, en milligrammes, de l'éprouvette après immersion.

IV.5.7.3. Evaluation de l'action des microorganismes sur les composites

Le test a été réalisé selon la norme NF EN ISO 846. Le principe de cette norme consiste à l'enfouissement des éprouvettes dans le sol pendant une durée spécifiée (une année dans notre cas).

Cette norme prescrit des méthodes pour la détermination de la détérioration des plastiques lorsqu'ils sont exposés à l'action de champignons et de bactéries. Elle n'a pas pour

but de déterminer la biodégradabilité des plastiques. A la fin de l'exposition, le type et l'ampleur de la détérioration des éprouvettes sont déterminés par examen visuel, variation de masse ou d'autres propriétés physiques [9]. Dans notre cas nous avons étudié l'effet de l'action des micro-organismes vivant dans le sol sur la variation résistance à la traction.

IV.5.8. Caractérisation de surface et morphologiques

IV.5.8.1. Caractérisation de surface par microscopie optique

L'observation par microscopie optique de la fibre de Genêt d'Espagne non traitée et traitée, nous permet de visualiser la surface de cette herbe. Elle permet également de distinguer l'effet du traitement. Les observations sont effectuées à l'aide d'un microscope optique Karl Zeiss Axiovert 40 Mat à agrandissements 200 fois.

IV.5.8.2. Caractérisation morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations des surfaces fracturées des échantillons des composites ont été faites par un microscope électronique à balayage de marque Jeol-Jsm-7001F.

IV.5.8.3. Caractérisation morphologique par la microscopie à force atomique (AFM)

Par rapport à la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique présente de nombreux avantages. Elle offre une véritable vision de surface en trois dimensions. En même temps, l'AFM ne nécessite aucun traitement particulier des échantillons (certaines techniques MEB utilisent des traitements à base de cuivre ou de carbone, qui provoque des dommages irréversibles) [10]. L'AFM peut de plus être utilisée pour déterminer la rugosité.

La topographie de la surface de nos composites a été étudiée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) de marque Asylum Research-Model MFP-3D, avec température et pression ambiantes et une fréquence de résonance de 1 Hz.

Références

- [1] P. Fournier, « **Le livre des plantes médicinales et vénéneuses de France _II** ». (1999), Le chevalier-Paris, 220 p.
- [2] B. Boullard, « **Plantes médicinales du monde** ». (2001), France, Editeur: Estem, 636 p.

- [3] M. Rokbi, H. Osmani, A. Imad et N. Benseddiq, « **Effect of chemical treatment on flexure properties of natural fiber-reinforced polyester composite** ». Procedia Engineering, (2011), Vol. 10, pp. 2092–2097.
- [4] D. Sedan, « **Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de Chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite** ». Thèse de doctorat d'Etat, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges (France), (2007), 128 p.
- [5] J. L. Gardette, « **Caractérisation des polymères par spectrométrie optique** ». Techniques de l'Ingénieur, Paris, (1996), AM 3 271, pp 1-17.
- [6] J.P. Eberhart, « **Analyse structurale et chimique des matériaux 1^{ère} Edition** ». France, (1989), 614p.
- [7] ISO, « **Détermination de la résistance au choc Izod** ». EN ISO 180:2000 F, Belgique, (2000), pp. 3-4.
- [8] A. Sbiai, « **Matériaux composites a matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres** ». Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (2011), 236 p.
- [9] Z. Saadi, « **Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation Etude de l'écotoxicité de ces polymères** ». Thèse de doctorat, Université du Maine, France, (2008), 186 p.
- [10] T. Chen, « **Développement de biocapteurs hyperfréquences microfluidiques pour la spectroscopie diélectrique non-invasive de la cellule unique. Applications en cancérologie** ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2012), 171 p.

Chapitre V:
Caractérisations des fibres
de Genêt d'Espagne

Chapitre V: Caractérisations des fibres de Genêt d'Espagne

V.1. Détermination de la composition chimique

Une fibre végétale est une expansion cellulaire filiforme, principalement composée de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Dans des proportions beaucoup plus faibles, elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques [1]. Dans la même espèce, ces proportions dépendent de l'organe de provenance des fibres, de l'état de maturité et de l'environnement de croissance des plantes [2].

D'après la figure V.1, qui représente les résultats de la composition chimique des fibres de Genêt d'Espagne, on note que la cellulose est le constituant majoritaire de la fibre de GE par un taux de l'ordre de (40,84%), puis les hémicelluloses par (33,40%), alors que la teneur en lignine, en cires et en pectine sont de l'ordre de 2,45, 8,29 et 15% respectivement.

La teneur en cellulose du GE, telle qu'elle est donnée dans la littérature [3, 4], est de l'ordre de 44,5% et 52%. Ces variations sont liées à son origine géographique, à sa date de récolte, ainsi qu'aux techniques d'analyse qui diffèrent et qui ne sont pas toujours détaillées [5, 6].

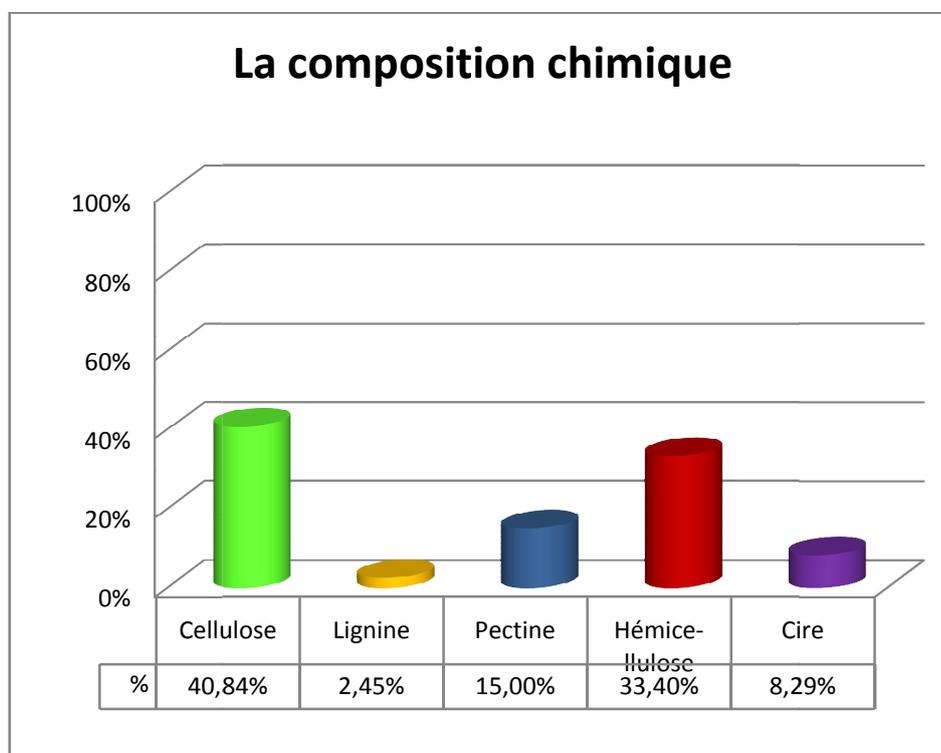


Figure V.1. Composition chimique des fibres de GE déterminée par la méthode d'extraction.

V.2. Analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier

Afin d'étudier les changements de la structure de la fibre de Genêt d'Espagne résultant des traitements effectués, on a réalisé une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les spectres des fibres traitées et non traitées sont représentés sur la figure V.2. On observe une large bande à 3423 cm^{-1} qui correspond aux groupements hydroxyles (-OH), pouvant appartenir soit à la cellulose ou à l'hémicellulose. On note également la présence d'une bande vers 2913 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation asymétrique des groupes (-CH₂) de la cellulose et la lignine. On trouve aussi un pic à 1732 cm^{-1} qui est associé à la vibration d'élongation des groupements carbonyles (C=O) des esters ou des groupes acétyles des substances d'hémicelluloses, de pectines et des cires de la fibre de Genêt d'Espagne [7]. La bande à 1641 cm^{-1} représente l'eau absorbée [8], due au caractère hydrophilique de la fibre cellulosique. Les pics à 1509 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} , traduisent l'élongation symétrique des liaisons (C=C) du cycle aromatique présent dans la lignine [9], alors que le pic à 1241 cm^{-1} est assigné à l'élongation des groupements éthers (C-O-C) de la lignine. Finalement, on note l'apparition d'une bande caractéristique à 1035 cm^{-1} qui traduit les vibrations d'élongation des groupements (C-O) de la cellulose, et des alcools de la lignine et de la cire [10].

Après le traitement alcalin, on observe la disparition de la bande à 1732 cm^{-1} associée à la vibration d'élongation des groupements carbonyles (C=O) des esters ou des groupes acétyles des hémicelluloses, des pectines et des cires du GE [10-14]. On note également la disparition du pic à 1241 cm^{-1} assigné à l'élongation des groupements éthers (C-O-C) de la lignine [15-17]. Ces disparitions essentiellement dues à la solubilisation de la lignine, des cires et des pectines dans l'hydroxyde de sodium. Le spectre obtenu montre aussi un abaissement des pics à 1641 cm^{-1} (l'eau absorbée), 1035 cm^{-1} (C-O) et 3423 cm^{-1} qui correspond aux groupements hydroxyles (-OH). Cette diminution a été attribuée à la diminution des groupements hydroxyles (-OH) et la solubilisation de lignine.

Dans le cas du traitement par le silane, on observe la réduction du pic à 1732 cm^{-1} , ce qui peut être attribuée à la dissolution partielle des hémicelluloses [10]. D'autre part, l'intensité des pics à: 1035 cm^{-1} (qui correspond aux groupements (C-O)), 1641 cm^{-1} (absorption d'eau), et 3423 cm^{-1} (qui correspond à la présence des groupements hydroxyles (-OH)) ont diminué. Ces résultats peuvent être dus à la dissolution partielle de lignine, des cires et des pectines.

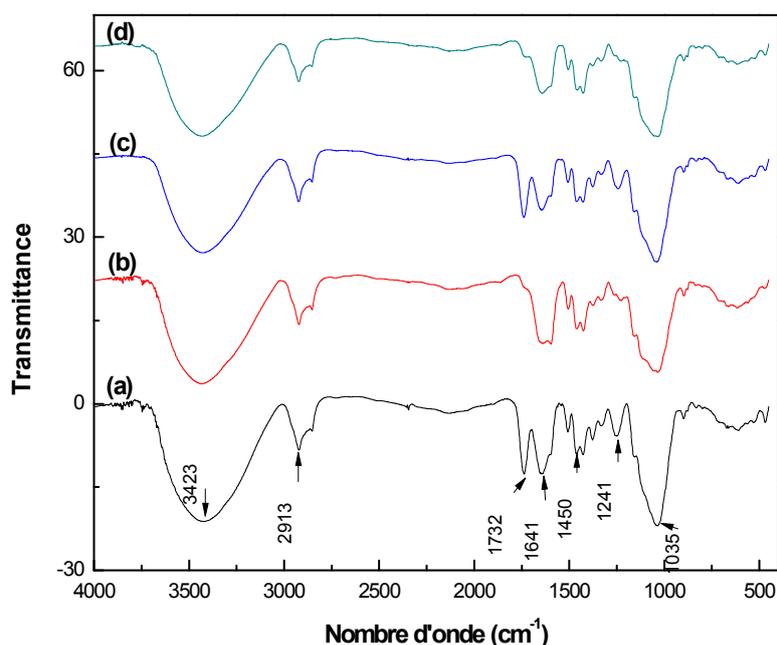


Figure V.2. Spectres IRTF de la fibre de GE: (a) non traitée, (b) traitée par NaOH, (c) traitée par le VTMS et (d) traitée par NaOH+VTMS.

V.3. Caractérisation de surface par microscopie optique des fibres de Genêt d'Espagne

L'observation par microscopie optique de la fibre de Genêt d'Espagne brute et traitée, nous permet de visualiser la surface de cette fibre. Les observations des surfaces des fibres brutes et traitées sont présentées par la figure V.3. On remarque une couche de poussière et de cire adsorbée sur la surface de la fibre brute (a). Cette couche a disparu après les traitements comme c'est présenté dans les images (b, c et d). Ceci signifie que les traitements nettoient la fibre et permettent de dissoudre la lignine, les composés hémicellulosiques et d'autres substances organiques, telles que la pectine et les cires. D'autre part, nous pouvons dire que ces composants sont partiellement dissous dans le cas du traitement par le silane seul.

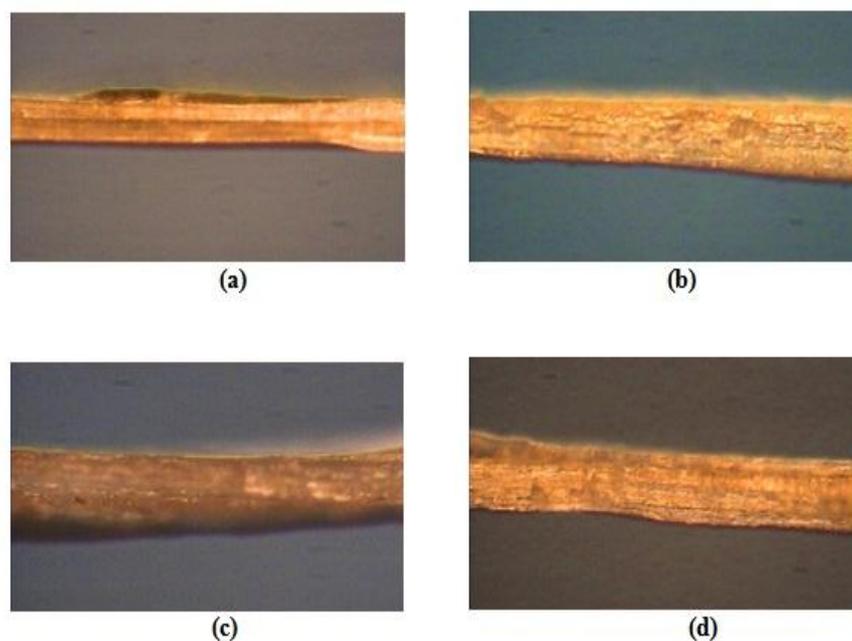


Figure V.3. Observations au microscope optique de la fibre de GE: (a) brute, (b) traitée par NaOH, (c) traitée par le VTMS et (d) traitée par NaOH+VTMS.

V.4. Densité des fibres de Genêt d'Espagne

L'effet du traitement de la fibre de GE sur sa densité est représenté sur la figure V.4. D'après cette figure on peut dire que les traitements par NaOH et par NaOH+VTMS augmentent la densité. Ceci est dû à l'effet du traitement alcalin qui permet d'éliminer les constituants pariétaux tels que les lignines, les pectines et les substances cireuses qui recouvrent la surface externe de la paroi cellulaire de la fibre. Ceci permet un rapprochement des microfibrilles de cellulose conduisant à une meilleure compacité et à une augmentation de la densité. Par contre, dans le cas du traitement par le silane seul, il n'y a pas d'effet sur la densité.

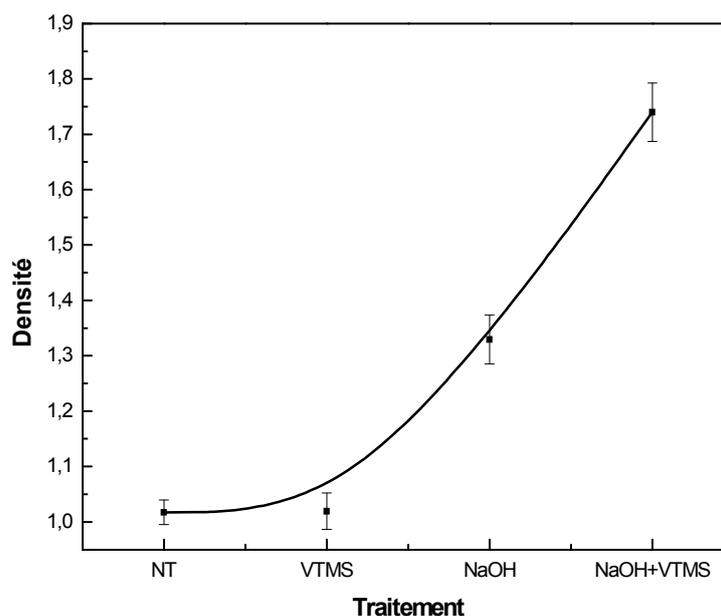


Figure V.4. Variations de la densité de la fibre de GE en fonction du type de traitement.

V.5. Analyse des fibres de Genêt d'Espagne par la diffraction des rayons X : (DRX)

La figure V.5 représente les spectres DRX des fibres de Genêt d'Espagne traitées et non traitées. On constate que tous les spectres contiennent deux pics qui sont particulièrement bien définis pour les fibres végétales. La présence de ces pics de diffraction montre que les fibres de cellulose traitées et non traitées sont semi-cristallines. Selon plusieurs auteurs [18], ces deux pics situés à $2\theta = 15,7^\circ$ et $2\theta = 22,2^\circ$ peuvent être attribués à la cellulose I. On observe aussi qu'après les traitements, ces deux pics deviennent plus intenses que ceux de la fibre de GE non traitée, ce qui peut être attribué à la dissolution d'une partie des matériaux amorphes recouvrant la fibre comme il a été démontré par les résultats de l'IRTF. Ces résultats s'accordent avec ceux présentés par **Fernandes et al.** [19], **Sreenivasa et al.** [20] et **Beckermann et al.** [21].

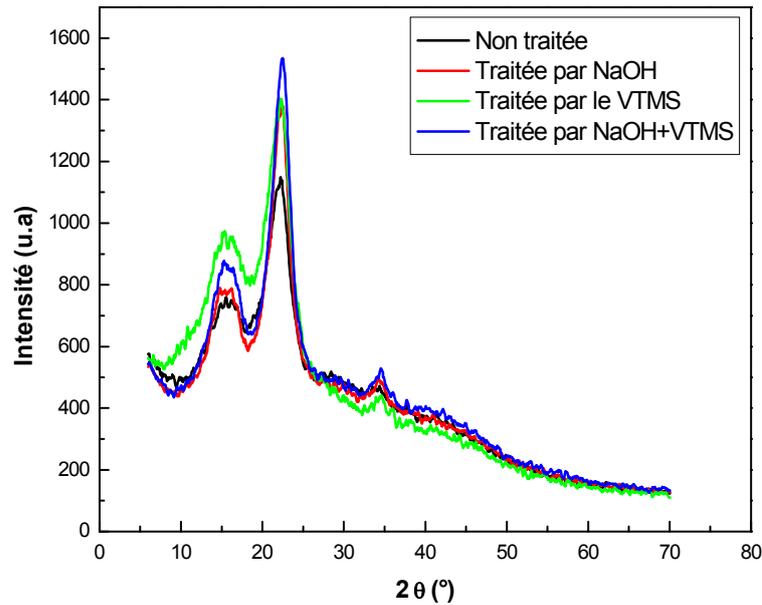


Figure V.5. Spectres de diffraction des rayons X de la fibre de GE traitée et non traitée.

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline des fibres. Afin de déterminer l'effet du traitement sur la cristallinité de la fibre de GE, nous avons opté pour la détermination de l'indice de cristallinité par la méthode empirique de la hauteur du pic de DRX, développée par **Segal et al.** [22], et qui consiste à examiner les changements dans les spectres DRX. L'indice de cristallinité est donné par la formule (V.1).

$$I_c (\%) = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \times 100 \dots\dots\dots (V.1)$$

Où I_{002} est l'intensité maximale du pic de diffraction du plan (002), et I_{AM} l'intensité diffusée par la phase amorphe de l'échantillon [23]. Le pic du plan (002) se situe à un angle de diffraction 2θ compris entre 22° et 23° , et l'intensité diffusée par la phase amorphe est mesurée pour un angle de diffraction 2θ compris entre 18° et 19° [21]. I_{002} , représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors que I_{AM} représente seulement la partie amorphe [5, 24-26].

Cette détermination de l'indice de cristallinité reste cependant discutable car elle ne prend en compte que les intensités des raies et non l'intensité intégrée des pics de diffraction [26]. Cependant, cette méthode est largement utilisée afin d'estimer l'indice de cristallinité des fibres cellulosiques et est décrite dans de nombreux travaux [20, 21, 24, 27, 28].

Le tableau V.1 illustre l'évolution de l'indice de cristallinité des fibres GE traitées et non traitées. D'après les valeurs du tableau, on constate que l'indice de cristallinité a augmenté avec la modification de la fibre par NaOH et NaOH+VTMS, ce qui peut être attribué à la dissolution des matériaux amorphes présents dans les fibres végétales (solubilisation des lignines, les hémicelluloses et des cires) [15, 29]. On note aussi, que la fibre traitée par NaOH exhibe un indice de cristallinité plus élevé que la fibre traitée par le VTMS et par NaOH+VTMS. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par [24, 30].

Tableau V.1. Valeurs de l'indice de cristallinité et de la taille des cristallites de la fibre de GE traitée et non traitée.

<i>Traitement</i>	$I_{002} (2\theta = 22,2^\circ)$	$I_{am} (2\theta = 18^\circ)$	β	<i>Indice de Cristallinité</i> $I_c\%$	$L (nm)$
<i>Non traitée</i>	1147,71	646,57	2,83	43,66	2,88
<i>NaOH</i>	1348,42	600,14	2,28	55,49	3,53
<i>VTMS</i>	1404,40	808,00	3,04	42,46	2,66
<i>NaOH+VTMS</i>	1490,14	669,71	2,56	55,05	3,14

Nous utilisons la formule de Scherrer's [31] pour déterminer la taille des cristallites de la fibre GE.

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots (V.2)$$

Où $K=0,9$ est la constante de Scherrer, λ est la longueur d'onde du rayon diffractant (raie $K\alpha_1$), β la largeur à mi-hauteur du pic (002) et θ l'angle de diffraction du pic (002) (figure V.6) [20, 24, 32].

Les valeurs numériques sont les suivantes : $\lambda=1,54184 \text{ \AA}$ et $2\theta=22,2^\circ$.

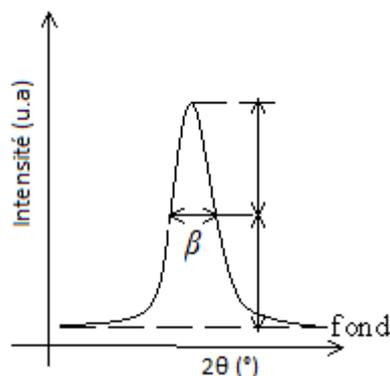


Figure V.6. Exemple de détermination de la largeur à mi-hauteur du pic β .

Les valeurs de la taille des cristallites (L) des fibres traitées et non traitées sont données dans le tableau V.1. Nous constatons d'après ces valeurs que la taille des cristallites des fibres traitées par NaOH et NaOH+VTMS est supérieure à celle des fibres non traitées. Il est également clair que le traitement par NaOH permet d'avoir la taille des cristallites la plus grande que celle des fibres traitées avec le VTMS ou NaOH+VTMS. Cette augmentation est due à la diminution de la quantité des matériaux amorphes présents dans la fibre.

V.6. Taux d'humidité

La figure V.7. illustre le taux d'humidité en fonction des traitements. D'après cette figure on remarque qu'il y a une diminution du taux d'humidité après le traitement. Ce comportement est clairement dû à la diminution des groupements hydroxyles après la modification chimique. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Joung-Man Park et al.** [33], qui ont étudié l'effet du traitement par NaOH et par le silane sur la variation du taux d'humidité des fibres du Jute, et qui ont montré une diminution avec les traitements (alcalin et silane). Le traitement alcalin permet d'éliminer les composants amorphes, comme les hémicelluloses, les cires et la lignine [33]. Ce résultat a été démontré par l'analyse IRTF. Dans le cas du traitement par le silane, la diminution du taux d'humidité peut être expliquée par la diminution des groupements hydroxyles qui réagissent avec l'agent de couplage [34]. Ce comportement peut être attribué à la dissolution partielle des hémicelluloses, de la lignine et des pectines dans la solution du silane. D'après ces résultats, on peut dire que le caractère hydrophile des fibres cellulosiques a diminué après le traitement par l'hydroxyde de sodium et silane.

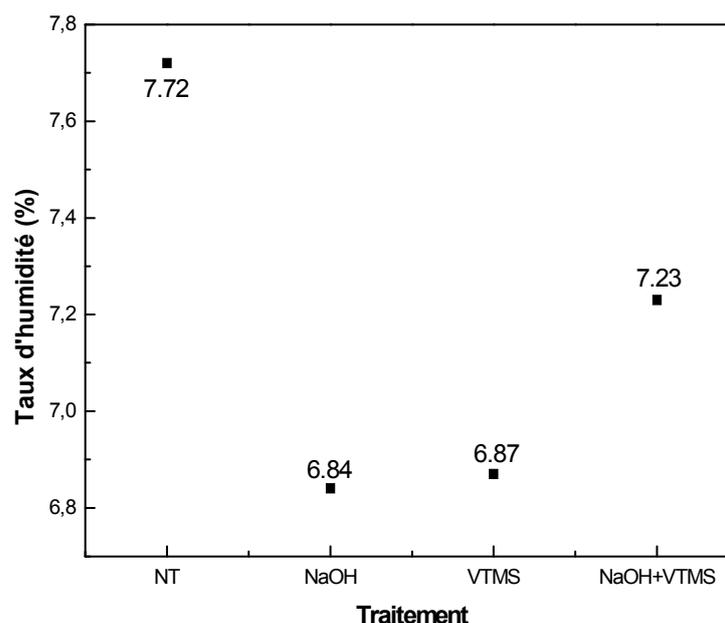


Figure V.7. Variations du taux d'humidité de la fibre de GE en fonction du traitement.

V.7. Etude thermique par thermogravimétrie de la fibre de Genêt d'Espagne

La stabilité thermique des fibres naturelles est un paramètre très important pour la transformation, le développement et l'utilisation de ces matériaux. La fabrication de tels composites nécessite le mélange de fibres et de matrice à des températures élevées, et par conséquent la dégradation des matériaux cellulosiques qui peut produire des effets indésirables sur les propriétés [35].

Les données des analyses thermiques de la fibre cellulosique indiquent que sa dégradation est due principalement à la pyrolyse de la cellulose. Les hémicelluloses sont mentionnées comme étant les moins résistantes et la lignine la plus résistante. Le comportement thermique de la fibre cellulosique représente la somme des comportements individuels de ses trois principaux constituants: cellulose, hémicellulose et lignine [36, 37].

L'analyse thermogravimétrique des fibres de GE traitées et non traitées est illustrée sur les figures V.8 et V.9.

La décomposition thermique de la fibre de GE non traitées montre trois stades. Le premier stade, aux environs de 96°C est dû à l'évaporation de l'eau absorbée par la fibre. Le

deuxième stage, compris entre 233 et 395°C, correspond à la température de début de décomposition des hémicelluloses et des liaisons glycosides présentes dans la cellulose, et par conséquent la dégradation de la cellulose vers 360°C. Dans le troisième stage situé entre 395 et 560°C, on trouve la dégradation thermique de la lignine qui est considérée comme le constituant le plus stable thermiquement relativement aux autres constituants des fibres végétales. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par **El-Sabbagh et al.** [38].

Tableau. V.2. Valeurs des paramètres de dégradation thermique de fibres de Genêt d'Espagne.

<i>Traitement</i>	<i>Température de début de décomposition T_d (°C)</i>	<i>Température où la vitesse de décomposition est maximale T_{dmax} (°C)</i>		<i>Perte de masse à T_{dmax} (%)</i>	<i>Résidus à 700 °C (%)</i>
		<i>1^{er} Pic</i>	<i>2^{ème} Pic</i>		
<i>Non traitée</i>	229	296	379	58,16	14,55
<i>NaOH</i>	233	//	336	39,56	22,29
<i>VTMS</i>	237	300	382	61,75	13,28
<i>NaOH+VTMS</i>	235	//	348	50,47	18,33

D'après les valeurs du tableau V.2, on constate qu'il ya une légère augmentation de la température de début de décomposition (T_d) de la fibre GE après les processus de traitements. Ceci peut être attribué au fait que NaOH dissous les hémicelluloses et pectines qui sont moins stable thermiquement relativement aux lignines et à la cellulose, ce qui améliore la stabilité thermique de la fibre de GE. Le traitement par le silane peut aussi provoquer la dissolution partielle de l'hémicelluloses, des cires et des pectines et les impuretés à la surface de la fibre, ce qui a été démontré par les résultats de l'IRTF, il s'ensuit une amélioration de la stabilité thermique. Ces résultats s'accordent avec ceux présentés par **Lu et al.** [39] et **Rahmoune et al.** [40].

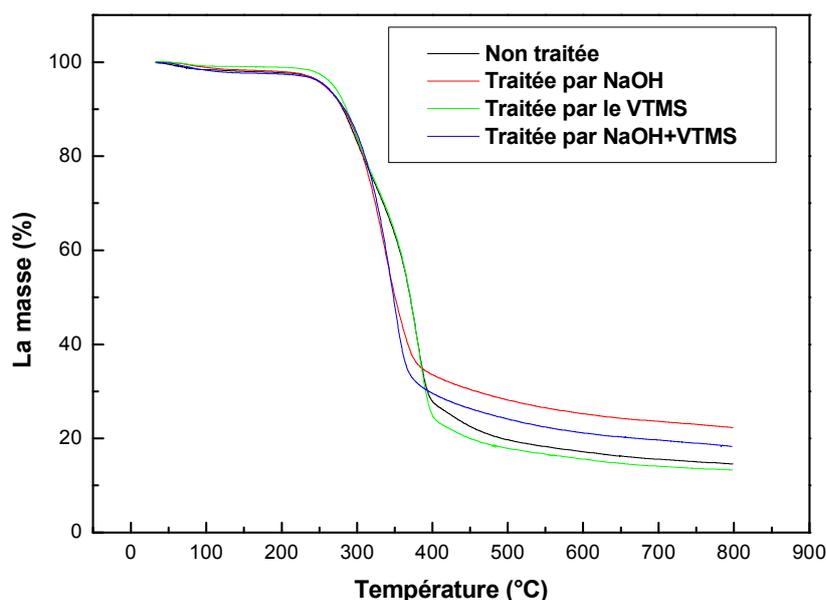


Figure. V.8. Thermogrammes TG des fibres de GE non traitées et traitées.

Les thermogrammes DTG des fibres non traitées et traitées sont regroupés dans la figure V.9. On observe que les thermogrammes des fibres non traitées et traitées par le VTMS présentent deux pics de décomposition. Le premier pic est d'une faible intensité et se trouve aux environs de 296 et 300°C pour la fibre non traitée et celle traitée par le VTMS, respectivement. Il est dû principalement à la dépolymérisation thermique des hémicelluloses, des pectines et des liaisons glycosidiques de la cellulose. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Fiore et al.** [41] et **Ferreira et al.** [42]. Ce pic n'existe pas dans les thermogrammes des fibres traitées par NaOH et NaOH+VTMS. Cette disparition s'explique essentiellement par le fait que le traitement alcalin de fibre de GE conduit à une élimination des hémicelluloses, ce qui affecte le comportement thermique de la fibre.

Le deuxième pic plus intense se trouve à 379 et 382°C pour les fibres non traitées et traitées par le VTMS respectivement. Ce pic observé aussi à 336°C pour la fibre traitée par NaOH, et à 348°C pour celle traitée par NaOH+VTMS est dû à la dégradation thermique de la cellulose et la lignine. La diminution de T_{dmax} avec le traitement par NaOH et NaOH+VTMS peut être expliquée par l'élimination de la lignine sous l'effet du traitement alcalin, qui a été démontré déjà par les résultats de l'IRTF. La lignine, qui est plus stable thermiquement que les autres constituants se dégrade à des températures élevées.

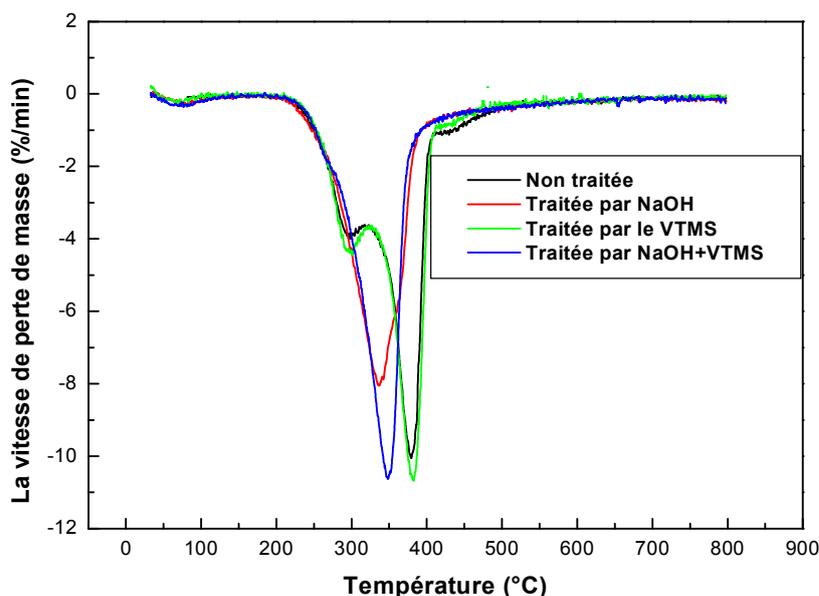


Figure. V.9. Thermogrammes DTG des fibres de GE non traitées et traitées.

V.8. Conclusions

Pour que les fibres de Genêt d'Espagne soient efficaces comme agent de renforcement pour une matrice polymère PVC, elles ont été traitées par l'hydroxyde de sodium et le VTMS afin d'améliorer l'affinité et l'adhésion avec le polymère. L'ensemble des travaux que nous avons présenté dans ce chapitre concerne l'effet de ces traitements sur les différentes propriétés des fibres de Genêt d'Espagne.

Les résultats de la composition chimique des fibres de Genêt d'Espagne ont montré que la cellulose et l'hémicellulose sont les principaux constituants avec des taux de 40,84 et 33,40%, respectivement.

Les résultats obtenus en infrarouge ont montré que la structure de la fibre de Genêt d'Espagne a changé après le processus de traitement. Après le traitement alcalin, on observe la disparition de la bande à 1732 cm^{-1} associée à la vibration d'élongation des groupements carbonyles (C=O). On note également la disparition de la bande à 1241 cm^{-1} assignée à l'élongation des groupements éthers (C-O-C) de la lignine. Dans le cas du traitement par le silane, l'intensité des bandes à 1732 cm^{-1} , 1035 cm^{-1} , 1641 cm^{-1} , et à 3423 cm^{-1} a diminué. Ces résultats peuvent être dus à la dissolution partielle des hémicelluloses, de la lignine, des cires et des pectines

Le traitement alcalin des fibres végétales permet d'éliminer des constituants pariétaux. Ceci assure un rapprochement des microfibrilles de cellulose conduisant à une meilleure compacité et une augmentation de la densité. Ceci a été confirmé par des observations par microscopie optique de la fibre de Genêt d'Espagne avant et après le processus des traitements.

Le taux d'humidité a diminué après le processus du traitement. Ce comportement est clairement dû à la diminution des groupements hydroxyles, et l'élimination de quelques composants amorphes, comme les hémicelluloses et les cires après la modification chimique.

Les résultats de l'analyse par la diffraction des rayons X ont montré une augmentation de l'indice de cristallinité et la taille des cristallites de la fibre de GE après toutes les modifications mentionnées. Les résultats ont aussi montré que la fibre traitée par NaOH exhibe un l'indice de cristallinité le plus élevé par rapport aux autres traitements.

L'analyse thermogravimétrique des fibres non traitées et traitées a montré trois stades de dégradation. Une légère augmentation de la température de début de décomposition (Td) de la fibre GE après les modifications chimiques a été observée. Les thermogrammes de la vitesse de décomposition des fibres non traitée et traitée par le VTMS présente deux pics alors que la fibre traitée par NaOH et NaOH+VTMS présente une seul pic dû à l'élimination des hémicelluloses dans la solution alcaline.

Références

- [1] F. Michaud, « **Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique** ». Thèse de doctorat, Université Bordeaux1, France, (2003), 256 p.
- [2] A. Y. Nenonene, « **Elaboration et caractérisation mécanique de panneaux de particules de tige de kénaf et de bioadhésifs à base de colle d'os, de tannin ou de mucilage** ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2009), 203p.
- [3] B. Gabriele, T. Cerchiara, G. Salerno, G. Chidichimo, M. V. Vetere, C. Alampi, M. C. Gallucci, C. Conidi et A. Cassano, « **A new physical–chemical process for the efficient production of cellulose fibers from Spanish broom (*Spartium junceum* L.)** ». Bioresource Technology, (2010), Vol. 101, pp. 724–729.
- [4] B. Monties, « **Les polymères végétaux, polymères pariétaux et alimentaires non azotés** ». Edition Gauthier –Villards, Paris, 66, (1980).

- [5] D. Sedan, « **Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite** ». Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, (2007), 137 p.
- [6] L. Yahiaoui, « **Caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales (Diss)** ». Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2011), 96p.
- [7] S. Nekkaa, M. Guessoum, A. C. Grillet, et N. Haddaoui, « **Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with short Spartium Junceum fibers before and after treatments** ». International Journal of Polymeric Materials, (2012), Vol. 61, pp.1021–1034.
- [8] D. Dai et M. Fan, « **Investigation of the dislocation of natural fibres by Fourier-transform infrared Spectroscopy** ». Vibrational Spectroscopy, (2011), Vol. 55, pp. 300–306.
- [9] N. Cordeiro, C. Gouveia et M. Jacob John, « **Investigation of surface properties of physico-chemically modified natural fibres using inverse gas chromatography** ». Industrial Crops and Products, (2011), Vol. 33, pp. 108–115.
- [10] Y. Wang, B. Tong, S. Hou, M. Li et C. Shen, « **Transcrystallization behavior at the poly(lactic acid)/sisal fibre biocomposite interface** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2011), Vol. 42, pp. 66–74.
- [11] S. Hemsri, K. Grieco, A. D. Asandei et R. S. Parnas, « **Wheat gluten composites reinforced with coconut fiber** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2012), Vol. 43, pp. 1160–1168.
- [12] B. K. Goriparthi, K.N.S. Suman et N. M. Rao, « **Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2012), Vol. 43, pp.1800–1808.
- [13] F.Z. Arrakhiz, M. El Achaby, A.C. Kakou, S. Vaudreuil, K. Benmoussa, R. Bouhfid, O. Fassi-Fehri et A. Qaiss, « **Mechanical properties of high density polyethylene reinforced with chemically modified coir fibers: Impact of chemical treatments** ». Materials and Design, (2012), Vol. 37, pp. 379–383.
- [14] M.M. Kabir, H. Wang, K.T. Lau, F. Cardona et T. Aravinthan, « **Mechanical properties of chemically-treated hemp fibre reinforced sandwich composites** ». Composites Part B: Engineering, (2012), Vol. 43, pp. 159–169.

- [15] T.P. Mohan et K. Kanny, « **Chemical treatment of sisal fiber using alkali and clay method** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2012), Vol. 43, pp.1989–1998.
- [16] C. Merlini, V. Soldi et G. M.O. Barra, « **Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites** ». Polymer Testing, (2011), Vol. 30, pp. 833–840.
- [17] A. Ashori, M. Ornelas, S. Sheshmani et N. Cordeiro, « **Influence of mild alkaline treatment on the cellulosic surfaces active sites** ». Carbohydrate Polymers, (2012), Vol. 88, pp. 1293– 1298.
- [18] V. S. Sreenivasan, D. Ravindran, V. Manikandan et R. Narayanasamy, « **Influence of fibre treatments on mechanical properties of short Sansevieria cylindrica/polyester composites** ». Materials and Design, (2012), Vol.37, pp. 111-121.
- [19] E. M. Fernandes, J. F. Mano et R. L. Reis, « **Hybrid cork–polymer composites containing sisal fibre: Morphology, effect of the fibre treatment on the mechanical properties and tensile failure prediction** ». Composite Structures, (2013), Vol. 105, pp. 153–162.
- [20] V.S. Sreenivasan, D. Ravindran, V. Manikandan et R. Narayanasamy, « **Mechanical properties of randomly oriented short Sansevieria cylindrical fibre/polyester composites** ». Materials and Design, (2011), Vol. 32, pp. 2444–2455.
- [21] G.W. Beckermann et K.L. Pickering, « **Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Fibre treatment and matrix modification** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2008), Vol. 39, pp. 979–988.
- [22] L. Segal, J.J. Creely, A.E. Martin Jr., et C.M. Conrad, « **An empirical method for estimating the degree of cristallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer** ». Textile Research Journal, Vol. 29, (1958), pp. 786-794.
- [23] P. Navi et F. Heger , « **Comportement thermohydromécanique du bois : applications technologiques et dans les structures** ». 1^{ère} édition, 320 p.
- [24] V.S. Sreenivasan, S. Somasundaram, D. Ravindran, V. Manikandan et R. Narayanasamy, « **Microstructural, physico-chemical and mechanical characterisation of Sansevieria cylindrical fibres – An exploratory investigation** ». Materials and Design, (2011), Vol. 32, pp. 453–461.

- [25] A. Thygesen, J. Oddershede, H. Lilholt, A. B. Thomsen et K. Stahl, « **On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres** ». Cellulose, (2005), Vol. 12, pp. 563–576.
- [26] A. Sbiai, « **Matériaux composites a matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres** ». Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (2011), 236 p.
- [27] X.J. Jin et D. P. Kamdem, « **Chemical composition, crystallinity and crystallite cellulose size in populus hybrids and aspen** ». Cellulose chemistry and technology, (2009), Vol. 43, pp.229-234.
- [28] V. Tserki, N.E. Zafeiropoulos, F. Simon et C. Panayiotou, « **A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2005), Vol. 36, pp. 1110–1118.
- [29] A.C.H. Barreto, D.S. Rosa, P.B.A. Fechine et S.E. Mazzetto, « **Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2011), Vol.42, pp. 492-500.
- [30] M. L. Troedec, D. Sedan, C. Peyratout, J. P. Bonnet, A. Smith, R. Guinebretiere, V. Gloaguen et P. Krausz, « **Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2008), Vol. 39, pp. 514-522.
- [31] J.P. Eberhart, « **Analyse structurale et chimique des matériaux 1^{ère} Edition** ». France, (1989), 614p.
- [32] A. Roy, S. Chakraborty, S. P. Kundu, R. K. Basak, S. B. Majumder et B. Adhikari, « **Improvement in mechanical properties of jute fibres through mild alkali treatment as demonstrated by utilisation of the Weibull distribution model** ». Bioresource Technology, (2012) Vol. 107, pp. 222–228.
- [33] J.M. Park, P.G. Kim, J.H. Jang, Z. Wang, B.S. Hwang et K. L. D. Vries, « **Interfacial evaluation and durability of modified Jute fibers/polypropylene (PP) composites using micromechanical test and acoustic emission** ». Composites Part B: Engineering, (2008), Vol. 39, pp. 1042–1061.
- [34] S. Nekkaa, M. Guessoum, et N. Haddaoui, « **Water absorption behavior and impact properties of spartium junceum fiber composites** ». International Journal of Polymeric Materials, (2009), Vol. 58, pp. 468–481.

- [35] M.A. Norullzani, M.T. Paridah, U.M.K. Anwar, M.Y. Mohd Nor et P.S. H'ng, « **Effects of fiber treatment on morphology, tensile and thermogravimetric analysis of oil palm empty fruit bunches fibers** ». *Composites Part B: Engineering*, (2013), Vol. 45, pp.1251–1257.
- [36] S. Nekkaa, « **Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de polypropylène renforcé par une fibre végétale locale** ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2007), 148 p.
- [37] E.S. Zainudin, S.M. Sapuan, K. Abdan et M.T.M. Mohamad, « **Thermal degradation of banana pseudo-stem filled unplasticized polyvinyl chloride (UPVC) composites** ». *Materials and Design*, (2009), Vol. 30, pp. 557–562.
- [38] A. El-Sabbagh, « **Effect of coupling agent on natural fibre in natural fibre/polypropylenecomposites on mechanical and thermal behaviour** ». *Composites Part B: Engineering*, (2014), Vol. 57, pp.126–135.
- [39] N. Lu et S. Oza, «**Thermal stability and thermo-mechanical properties of hemp-high density polyethylene composites: Effect of two different chemical modifications** ». *Composites Part B: Engineering*, (2013), Vol. 44, pp. 484-490.
- [40] M. A. Rahmoune, A. Benhamou, F. Fernane et J. Toufaily, « **Effect of treatment with soda and dimethoxydimethylsilane on water absorption and thermal stability of olive pomace flour and date stone** ». *Journal of Materials and Environmental Science*, (2015), Vol.6, pp. 2655-2664.
- [41] V. Fiore, T. Scalici, F. Nicoletti, G. Vitale, M. Prestipino et A. Valenza, « **A new eco-friendly chemical treatment of natural fibres: Effect of sodium bicarbonate on properties of sisal fibre and its epoxy composites** ». *Composites Part B: Engineering*, (2016), Vol. 85, pp. 150-160.
- [42] S. R. Ferreira, F. A. Silva, P. R. L. Lima et R. D. T. Filho, « **Effect of fiber treatments on the sisal fiber properties and fiber–matrix bond in cement based systems** ». *Construction and Building Materials*, (2015), Vol. 101, pp. 730–740.

Chapitre VI:
Caractérisations des
composites

Chapitre VI: Caractérisations des composites

Les propriétés des matériaux composites sont intimement liées aux propriétés de leurs composants mais également à l'interface charge-matrice. Pour cela, on trouve de nombreuses études qui ont porté sur l'amélioration de ces propriétés en promettant l'interface. Dans ce chapitre, nous avons reporté les résultats des effets du traitement et du taux de fibres sur les différentes propriétés de nos composites PVC/GE.

VI.1. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques (choc et traction) de composites ont été déterminées en fonction du taux de fibres de GE et du traitement de surface.

VI.1.1. Essai de choc

VI.1.1.1. Effet du taux de fibres

La figure VI.1 représente les variations de la résistance au choc des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées. D'après cette figure, on note que l'incorporation de la fibre de Genêt d'Espagne dans la matrice PVC a conduit à une diminution de la résistance au choc des composites. Ceci peut être expliqué par le fait que, l'incompatibilité entre la matrice et les fibres diminue l'adhésion entre les deux phases, ce qui fragilise le système et traduit par une diminution de la résistance aux chocs des composites. Aussi, l'addition de fibres de GE qui ont une rigidité supérieure à celle du PVC, augmente considérablement la rigidité du matériau composite, ce qui provoque également une diminution de la résistance au choc. Ces résultats s'accordent avec ceux présentés par **Petchwattana et al.** [1] et **Zheng et al.** [2].

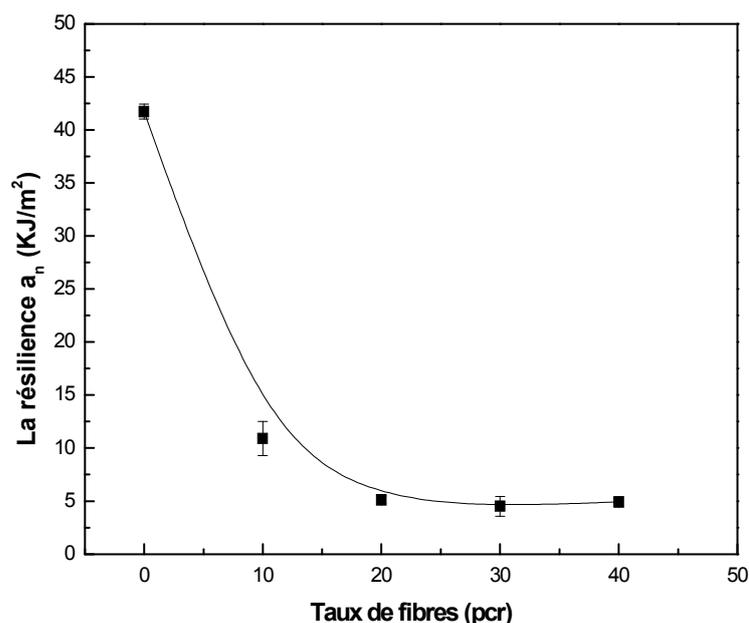


Figure VI.1. Variations de la résilience des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées.

VI.1.1.2. Effet du traitement

Les propriétés mécaniques des matériaux composites dépendent de la nature des fibres et du polymère et de la qualité d'interface fibre-matrice [3]. Les fibres végétales sont hydrophiles car elles sont composées de lignocelluloses, qui contiennent des groupes hydroxyles. Ces fibres sont donc incompatibles avec les thermoplastiques hydrophobes. Pour cela, la modification de la surface des fibres est généralement nécessaire afin d'améliorer leur adhésion avec la matrice polymérique. D'après la figure VI.2 qui montre l'évolution de la résistance au choc des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées et traitées, on remarque qu'il y a une amélioration de la résilience des composites avec les fibres traitées comparée à celle des composites à fibres non traitées. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que le traitement alcalin permet d'éliminer les impuretés de la surface des fibres, ce qui donne une bonne adhésion interfaciale et un bon mouillage, conduisant à des propriétés mécaniques meilleures [4]. En plus, ce traitement permet de séparer les lignines des fibres lignocellulosiques, diminuant ainsi le nombre d'agglomérats ce qui mène à une meilleure dispersion des particules dans la matrice polymérique. D'autre part, le traitement par le silane conduit à une augmentation de la résistance au choc car l'adhésion entre les fibres et la matrice est favorisée grâce à un transfert efficace de contraintes à l'interface fibre/

matrice en présence de l'agent de couplage [5]. D'après **Hemsri et al.** [6], un traitement alcalin suivi par le silane permet d'éliminer les constituants pariétaux tels que lignines, pectines, substances cireuses qui recouvrent la surface externe de la paroi cellulaire de la fibre, ce qui améliore la disponibilité des sites pour l'interaction cellulose-silane.

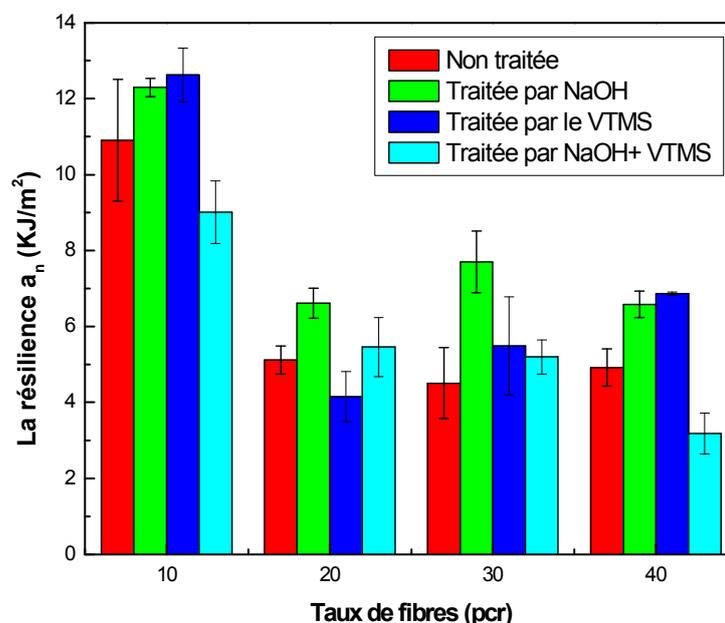


Figure VI.2. Variations de la résilience des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées.

VI.1.2. Essai de traction

VI.1.2.1. Effet du taux de fibres

Les figures VI.3, VI.4 et VI.5 représentent les variations de la contrainte à la rupture, la déformation à la rupture et du module d'élasticité des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées, respectivement. On remarque une diminution de la contrainte à la rupture avec l'augmentation de la teneur en fibres. Ceci est principalement lié à l'incompatibilité entre la matrice polymérique et les fibres végétales [7], En effet, la présence des groupements hydroxyles à la surface de fibres leur donnent un caractère hydrophile qui les rend non compatible avec la matrice polymérique à caractère fortement hydrophobe. En même temps, une diminution considérable de la déformation à la rupture avec l'augmentation du taux de fibres est observée. Un effet similaire a été observé par **Nekkaa et al.** [5] et **Rocha et al.** [7]. D'après la littérature [8], les fibres peuvent agir comme des défauts ou des sites fragiles, qui réduisent la résistance du composite. D'autre part, on observe qu'il y a une

augmentation importante du module d'élasticité avec l'accroissement du taux de fibres. Cette propriété mécanique dépend de la rigidité des différents constituants présents dans le composite [9]. La fibre de Genêt d'Espagne qui a une rigidité supérieure à celle du PVC, augmente considérablement la rigidité du matériau composite. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Rocha et al.** [7], **Arrakhiz et al.** [10], et aussi par **Bodîrlău et al.** [11].

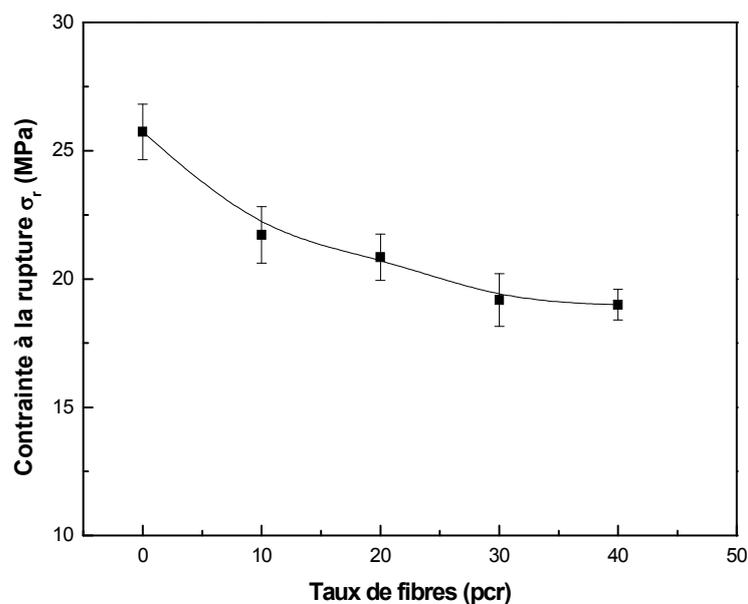


Figure VI.3. Variations de la contrainte à la rupture des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées.

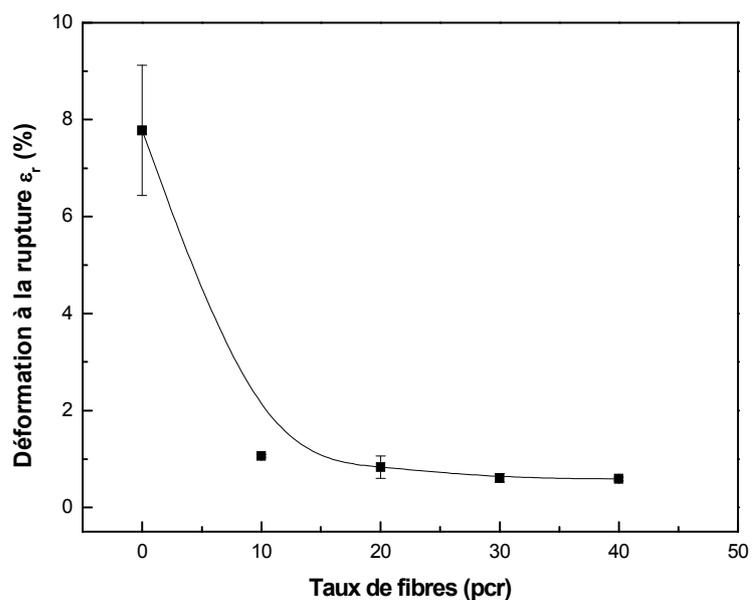


Figure VI.4. Variations de la déformation à la rupture des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées.

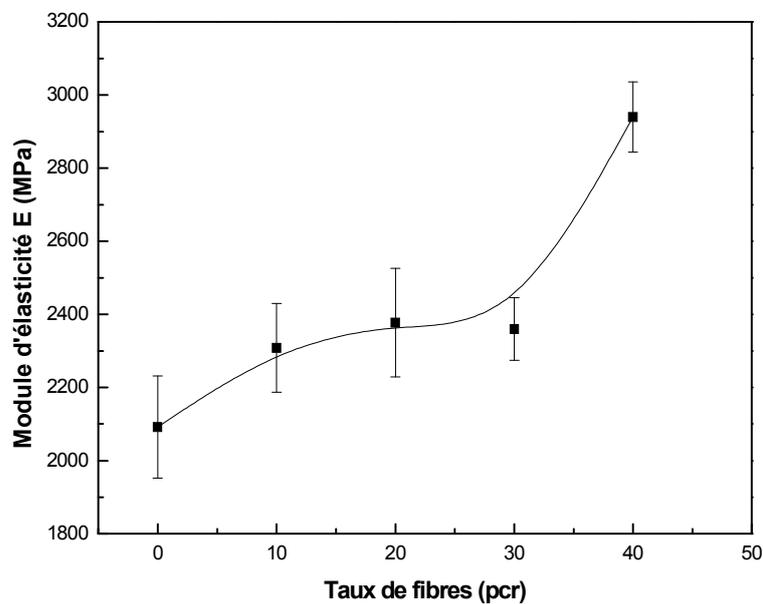


Figure VI.5. Variations du module d'élasticité des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées.

VI.1.2.2. Effet du traitement

L'effet du traitement sur la contrainte à la rupture, la déformation à la rupture et le module d'élasticité des composites PVC/GE est présenté dans les figures VI.6, VI.7 et VI.8, respectivement. On constate que le traitement augmente les propriétés en traction de ces composites en comparaison avec les composites à fibres non traitées. Ceci est attribué à la bonne adhésion entre les fibres traitées et la matrice polymérique. Le traitement alcalin permet d'extraire les impuretés et d'éliminer des constituants pariétaux tels que les lignines, les pectines et les substances cireuses qui recouvrent la surface externe de la paroi cellulaire de la fibre. Ceci favorise la formation de fibrilles et donne une surface rugueuse à la fibre pour facilitant les interactions physico-chimiques à l'interface charge-polymère [12]. D'autre part, l'utilisation du silane comme agent de couplage permet de développer des interactions chimiques fibre/matrice. En effet, les groupes méthoxy (-OCH₃) du silane, peuvent facilement s'hydrolyser en groupes hydroxyles (silanols) qui réagissent avec les groupements hydroxyles des fibres [13], ce qui conduit à une meilleure adhésion interfaciale, et à l'amélioration des propriétés mécaniques.

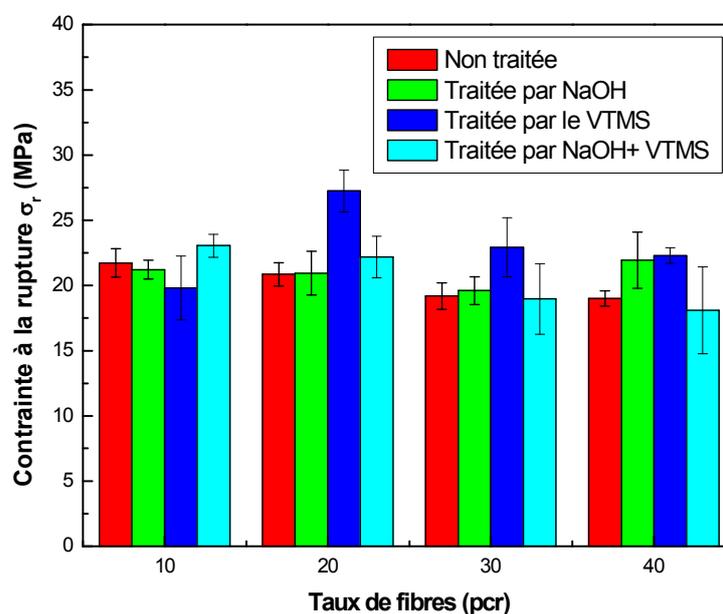


Figure VI.6. Variations de la contrainte à la rupture des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées.

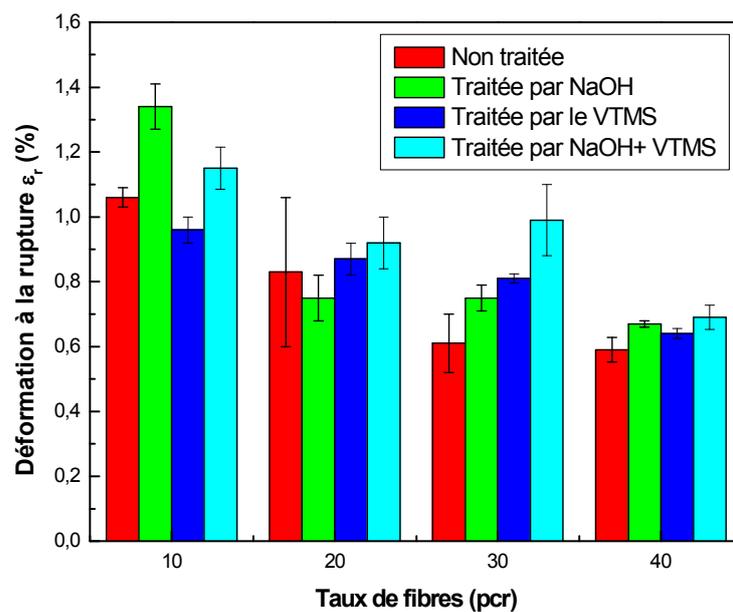


Figure VI.7. Variations de la déformation à la rupture des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées.

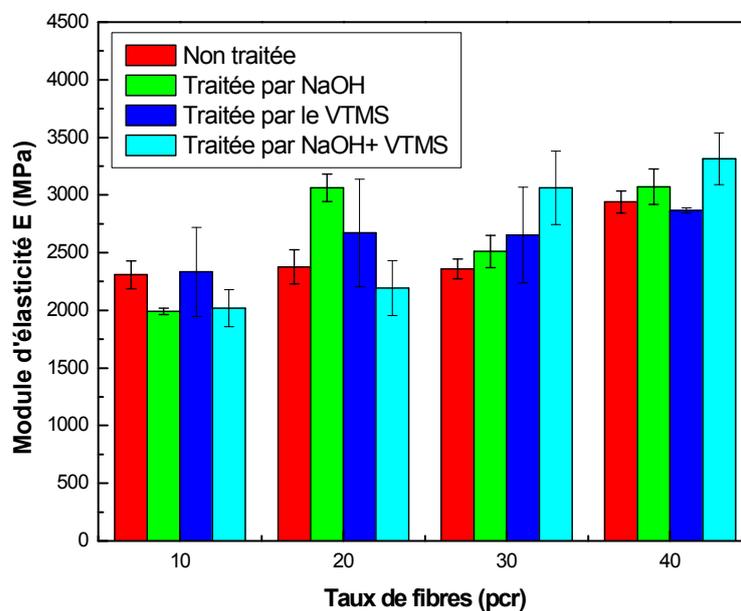


Figure VI.8. Variations du module d'élasticité des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées.

VI.2. Caractérisation morphologique des composites PVC/GE par la microscopie électronique à balayage (MEB)

Les figures VI.9 et VI.10, montrent les micrographes des surfaces fracturées (test de choc) observées au microscope électronique à balayage des composites PVC/GE renforcés avec de 30 (pcr) de fibres de GE non traitées et traitées.

Pour les composites PVC/GE à fibres non traitées (les figures VI.9 (a et b)), montrent une certaine phase de séparation entre la matrice polymérique et la fibre de Genêt d'Espagne. La faible interface qui sépare la fibre et la matrice indique une mauvaise adhésion entre la matrice polymérique hydrophobe et la fibre hydrophile.

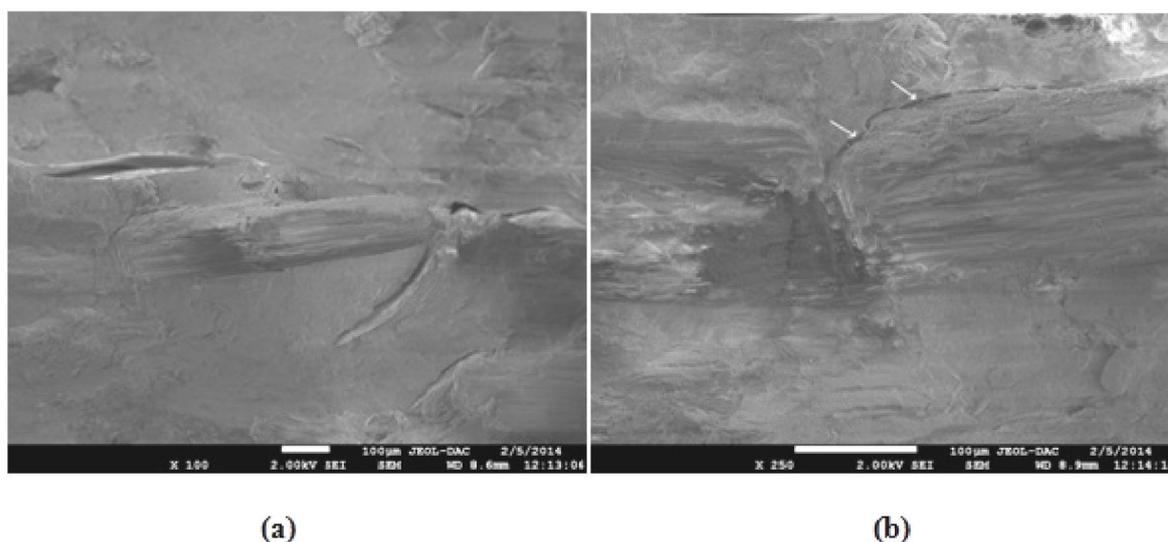


Figure VI.9. Micrographies électroniques des composites PVC/GE à 30 pcr de fibres non traitées à différents grossissements : ((a) X100 et (b) X250).

Cependant, les micrographes des surfaces fracturées des composites PVC/GE traitées (figure VI.10), ont montré une bonne adhésion et une meilleure compatibilité entre les fibres de GE et la matrice PVC après toutes les modifications mentionnées.

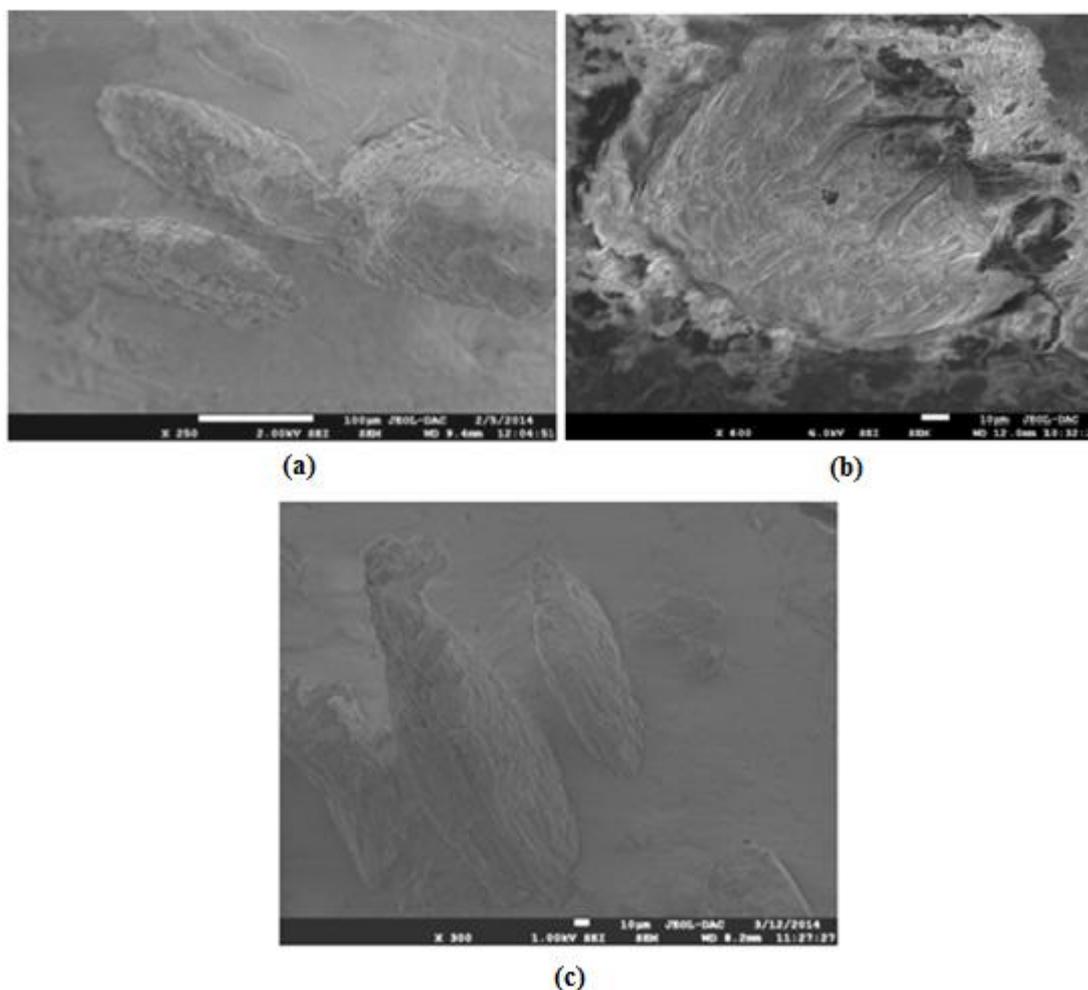


Figure VI.10. Micrographies électroniques des composites PVC/GE à 30 pcr de fibres traitées: (a) traitée par NaOH, (b) traitée par le VTMS et (c) traitée par NaOH+VTMS.

VI.3. Analyse des composites PVC/GE par diffraction des rayons X

Afin d'examiner l'influence du taux de fibres et du traitement sur les phases cristallines des composites, des analyses par la diffraction des rayons X ont été réalisées. Le taux de cristallinité du PVC vierge et dans composites PVC/GE ($X_c\%$) est calculé selon la formule (VI.1) :

$$X_c(\%) = \frac{A_c}{A_t} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \dots\dots\dots (VI.1)$$

Où A_c : La surface engendrée par la phase cristalline, A_a : la surface engendrée par la phase amorphe et A_t la surface totale [14, 15].

VI.3.1. Effet du taux de fibres

La figure VI.11 représente les diffractogrammes de la matrice PVC et des composites PVC/GE à différents taux de fibres. On observe deux pics larges présents à $2\theta = 15^\circ$ et 17° pour tous les échantillons. D'après cette observation on constate que tous les échantillons sont amorphes vu l'absence d'un pic pointu et la présence des pics larges.

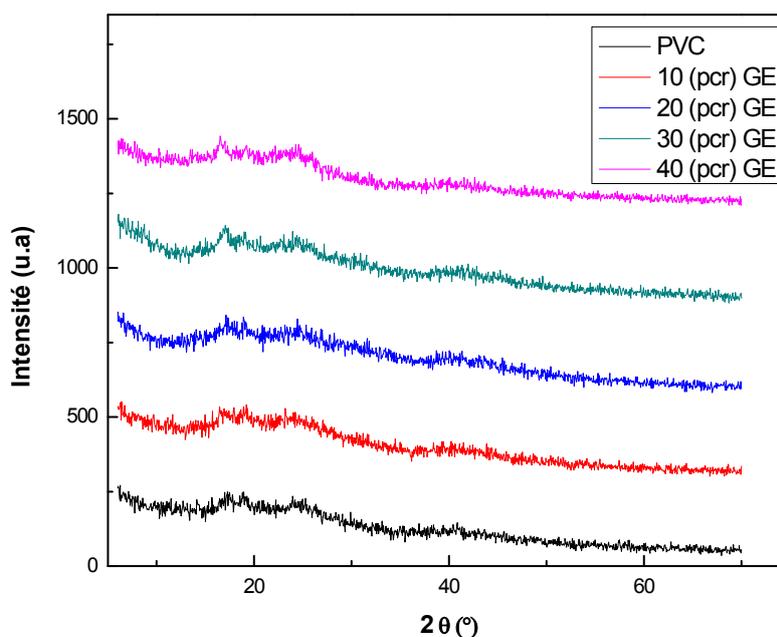


Figure VI.11. Spectres de diffraction des rayons X du PVC et des composites PVC/GE à différents taux de fibres non traitées.

La représentation graphique des variations du taux de cristallinité des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres est donnée par la figure VI.12. D'après cette figure, on remarque une augmentation du taux de cristallinité des composites en fonction du taux de fibres. Cette observation s'explique par le fait que la surface des fibres cellulosiques agit comme des sites de nucléation pour la cristallisation du polymère.

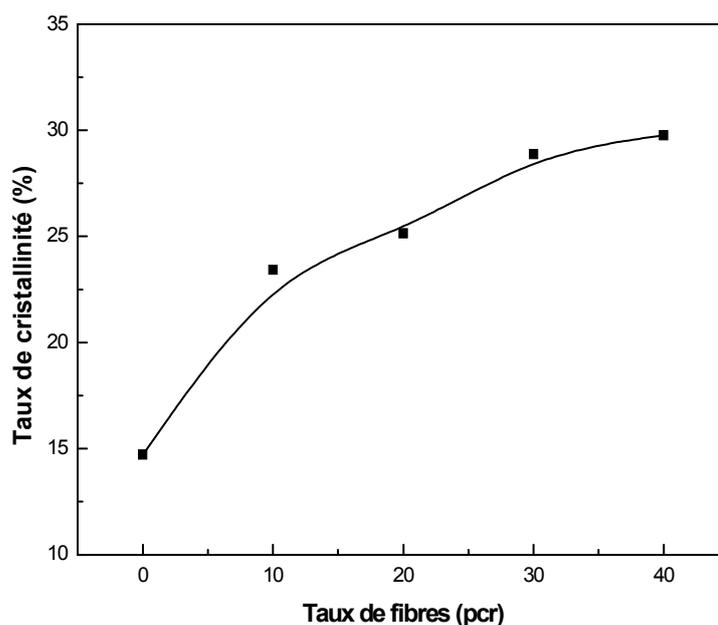


Figure VI.12. Variations du taux de cristallinité des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées.

VI.3.2. Effet du traitement

Les spectres de diffraction des rayons X du PVC renforcé par 30 pcr de fibres de GE traitées et non traitées, et la courbe donnant l'effet des traitements sur l'évolution du taux de cristallinité des composites sont illustrés sur les figures VI.13 et VI.14, respectivement. D'après la figure VI.14, on peut dire que le taux de cristallinité des composites augmente après toutes les modifications effectuées.

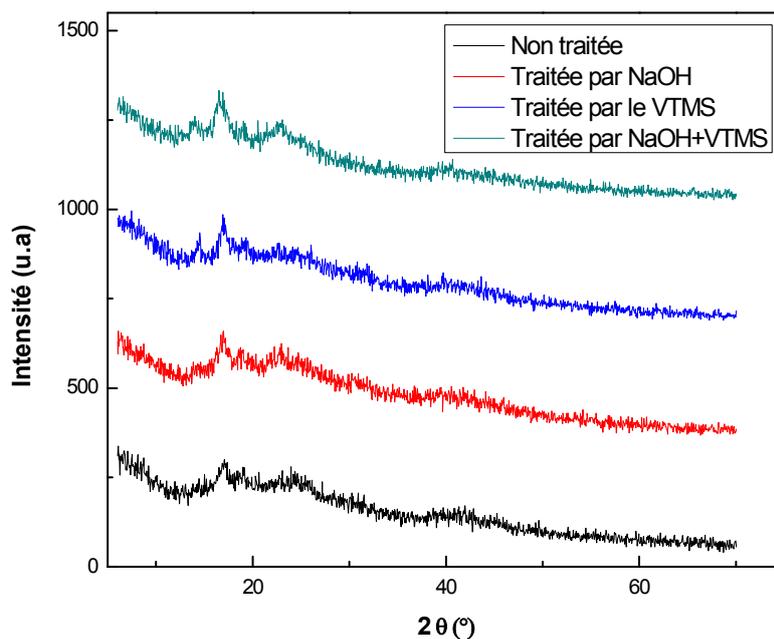


Figure VI.13. Spectres de diffraction des rayons X des composites PVC/GE à 30 pcr de fibres non traitées et traitées.

Un traitement alcalin permet éliminer les constituants amorphes de la fibre tels que la lignine, la pectine et les cires ce qui conduit à une augmentation du taux de cristallinité. Dans le cas du traitement par le silane; une faible augmentation du taux de cristallinité des composites est notée et peut être attribuée à l'élimination partielle des composants amorphes dans la solution du silane.

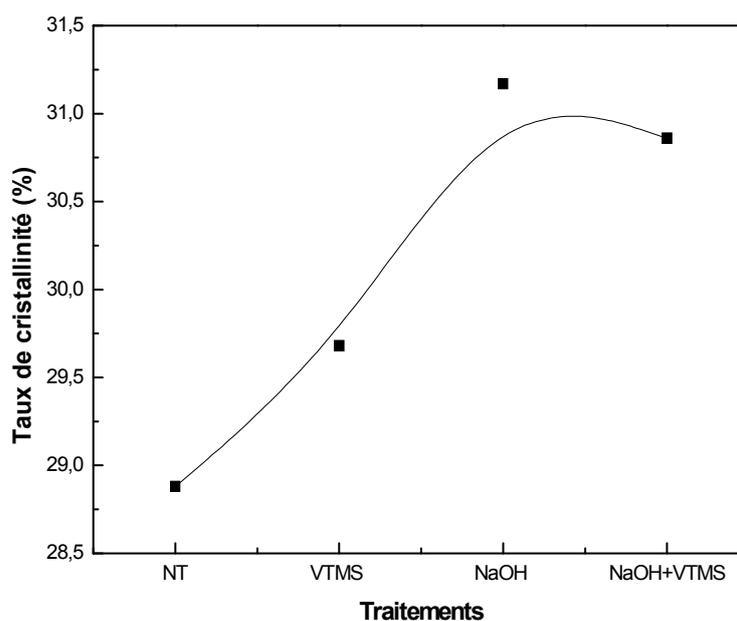


Figure VI.14. Variations du taux de cristallinité des composites PVC/GE à 30 pcr de fibres non traitées et traitées.

VI.4. Densité des composites

L'évolution de la densité des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres de GE et des traitements est représentée sur les figures VI.15 et VI.16 respectivement. On constate une faible diminution de la densité avec l'augmentation du taux de fibres. Cette diminution est peut être associée à la différence entre la densité des fibres ($d_{\text{fiber}}= 1,0175$) et de la matrice ($d_{\text{matrix}}=1,2571$). Cependant, aucune variation de la densité des composites en fonction des traitements n'est observée. Aussi, on remarque une faible augmentation de la densité des composites à fibres traitées par NaOH et NaOH+VTMS relativement aux composites à fibres non traitées. Ceci est peut-être dû au traitement alcalin des fibres végétales qui permet d'éliminer les constituants pariétaux.

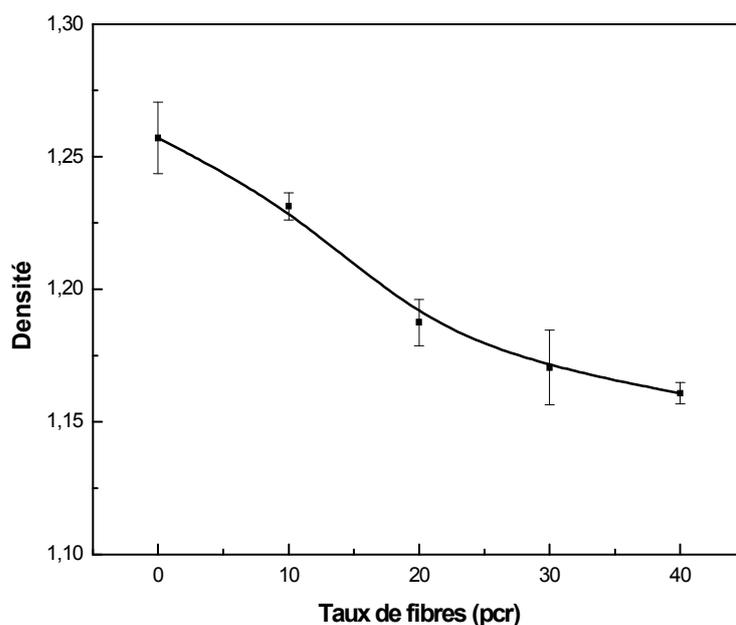


Figure VI.15. Variations de la densité des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées.

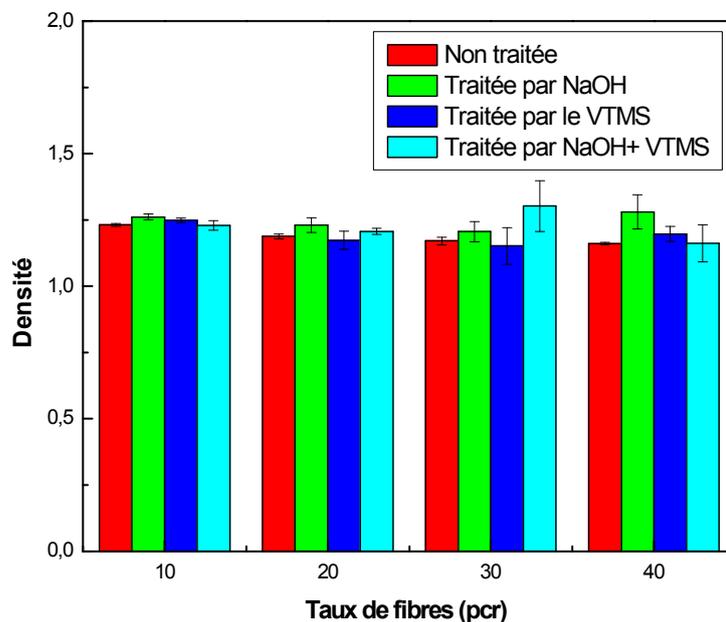


Figure VI.16. Variations de la densité des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées et traitées.

VI.5. Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié et caractérisé des composites à base de polychlorure de vinyle renforcé par de fibres de Genêt d'Espagne. Ce travail constitue une évaluation de l'influence du taux de fibres et du traitement de surface sur les propriétés mécaniques, morphologique, structurale, et physique des composites.

L'étude des propriétés mécaniques a montré que : la résistance au choc, la contrainte et la déformation à la rupture des composites diminuent avec l'augmentation du taux de fibres (GE), alors que le module d'élasticité croît progressivement. Par ailleurs, une certaine amélioration des propriétés mécaniques des composites après la modification de fibres a été observée.

L'analyse par la diffraction des rayons X a montré une augmentation du taux de cristallinité des composites avec l'augmentation du taux de fibres. Aussi, une légère augmentation de cristallinité des composites a été observée avec la modification des fibres.

Les résultats de la densité des composites ont montré une faible diminution de la densité des composites avec l'augmentation du taux de fibres. Cependant, il n'y a pas d'influence du traitement sur la densité des composites.

Références

- [1] N. Petchwattana, et S. Covavisaruch, « **Effects of rice hull particle size and content on the mechanical properties and visual appearance of wood plastic composites prepared from Poly(vinyl chloride)** ». *Journal of Bionic Engineering*, (2013), Vol. 10, pp. 110–117.
- [2] Y.T. Zheng, D.R. Cao, D.S. Wang et J.J. Chen, « **Study on the interface modification of bagasse fibre and the mechanical properties of its composite with PVC** ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, (2007), Vol. 38, pp. 20–25.
- [3] K. Mylsamy et I. Rajendran, « **Influence of alkali treatment and fibre length on mechanical properties of short Agave fibre reinforced epoxy composites** ». *Materials and Design*, (2011), Vol. 32, pp. 4629–4640.
- [4] L. Boopathi, P.S. Sampath et K. Mylsamy, « **Investigation of physical, chemical and mechanical properties of raw and alkali treated Borassus fruit fiber** ». *Composites Part B: Engineering*, (2012), Vol. 43, pp. 3044–3052.

- [5] S. Nekkaa, M. Guessoum, A. C. Grillet, et N. Haddaoui, « **Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with short Spartium junceum fibers before and after treatments** ». International Journal of Polymeric Materials, (2012), Vol. 61, pp. 1021–1034.
- [6] S. Hemsri, K. Grieco, A. D. Asandei et R. S. Parnas, « **Wheat gluten composites reinforced with coconut fiber** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 43 (2012) 1160–1168.
- [7] N. Rocha, A. Kazlauciuonas, M.H. Gil, P.M. Gonçalves et J.T. Guthrie, « **Poly (vinyl chloride)–wood flour press mould composites: The influence of raw materials on performance properties**». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2009), Vol. 40, pp. 653–661.
- [8] V. V. Do Thi, « **Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non** ». Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France, (2011), 189 p.
- [9] B. V. Voorn, H.H.G. Smi, R.J. Sinke et B. de Klerk, « **Natural fibre reinforced sheet moulding compound**». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2001), Vol. 32, pp. 1271-1279.
- [10] F.Z. Arrakhiz, M. El Achaby, A.C. Kakou, S. Vaudreuil, K. Benmoussa, R. Bouhfid, O. Fassi-Fehri et A. Qaiss, « **Mechanical properties of high density polyethylene reinforced with chemically modified coir fibers: Impact of chemical treatments** ». Materials and Design, (2012), Vol. 37, pp. 379–383.
- [11] R. Bodîrlău, I. Spiridon et C.A. Teacă, « **Influence of components ratio upon mechanical properties of wood/thermoplastic polymer composites** ». Cellulose Chemistry and Technology, (2009), Vol. 43, pp. 205-209.
- [12] C. Albano, M. Ichazo, J. González, M. Delgado et R. Poleo, « **Effects of filler treatments on the mechanical and morphological behavior of PP+wood flour and PP+sisal fiber** ». Materials Research Innovations, (2001), Vol. 4, pp. 284-293.
- [13] J. Wu, D. Yu, C. M. Chan, J. Kim et Y. W. Mai, « **Pretreatment condition on the interfacial strength and mechanical properties of wood fiber/PP** ». Journal of Applied Polymer Science, (2000), Vol. 76, pp. 1000-1010.
- [14] C. M.O. Müller, J. B. Laurindo et F. Yamashitan, « **Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values** ». Carbohydrate Polymers, (2009), Vol. 77, pp. 293–299.

- [15] D. Hammiche, « **Effet d'un nouvel agent compatibilisant PVC-g-MA sur les performances des Composites polychlorures de vinyle /Alfa** ». Thèse de doctorat, Université de Bejaia, Algérie, (2013), 163 p.

*Chapitre VII: Etude des
vieillissements hydrique et
biologique des composites
PVC/GE*

Chapitre VII: Etude des vieillissements hydrique et biologique des composites PVC/GE

VII.1. Introduction

L'évolution des propriétés des matériaux au cours du temps est une donnée industrielle et économique de premier plan. Elle permet en effet d'optimiser la fonctionnalité du matériau sur l'étendue de son cycle de vie. L'utilisation des matériaux durables et performants peut constituer un avantage concurrentiel significatif pour un produit donné. La durabilité résulte de modifications des propriétés des matériaux au niveau chimique et structural, ce qui va modifier leurs propriétés mécaniques, physico-chimiques ou thermiques. L'utilisation des matériaux composites en milieu agressif a donné lieu à des études consacrées à la durabilité de leurs propriétés [1]. Si les composites fibres naturelles/plastique sont utilisés à l'extérieur, ils seront exposés à l'humidité, la lumière, les changements de température, la congélation, la décongélation, et aux attaques biologiques par des champignons et des bactéries [2].

L'humidité est un point crucial qui évolue et intervient tout au long de la vie des matériaux composites dû au caractère hydrophilique de la fibre. Les fibres végétales sont à l'origine très sensibles aux conditions hygroscopiques. Cette sensibilité joue un rôle important sur l'adhésion mais aussi sur les caractéristiques mécaniques et physiques du produit final [3].

VII.2. Etude du vieillissement hydrique des composites PVC/GE

Les propriétés mécaniques des composites renforcés par des fibres naturelles peuvent être réduites en grande partie dans des conditions humides. C'est une préoccupation profonde car il y a des potentielles d'applications extérieures, où l'absorption d'humidité peut avoir une influence significative sur ces matériaux [4].

VII.2.1. Taux d'absorption d'eau des composites PVC/GE

VII.2.1. 1. Effet du taux de fibres

La figure VII.1 représente les variations du taux d'absorption d'eau en fonction du temps de la matrice PVC et des composites PVC/GE à fibres non traitées. La figure montre clairement que le taux d'absorption d'eau dépend du temps et de la quantité de fibre présente dans le composite. D'après cette figure, on remarque que l'absorption d'eau est très rapide et présente une variation linéaire au début de l'exposition, puis elle diminue au fur est à mesure

que le temps augmente jusqu'à la saturation où le taux d'absorption d'eau devient constant. Ces observations s'accordent avec ceux observés par **Alamri et al.** [3] et **Dhakal et al.** [5]. On note également, que le taux d'absorption d'eau augmente avec l'augmentation du taux de fibres. Ainsi, le taux maximal d'absorption d'eau pour le PVC pur est négligeable (0,14%). Cependant, cette valeur est de 1,03, 3,57, 4,92 et 5,86 % pour les composites PVC/GE à 10, 20, 30 et 40 (pcr) de fibres de GE respectivement. Ceci est parfaitement logique, car la matrice PVC a un caractère hydrophobe, alors que la fibre GE présente un caractère hydrophile, puisqu'elle est composée de lignocellulose, qui contient des groupes hydroxyles dont la présence à la surface des fibres les rendent très hydrophiles. Ces résultats s'accordent avec ceux présentés par **Alamri et al.** [6], **Kakroodi et al.** [7], **Nekkaa et al.** [8] et **Haque et al.** [9].

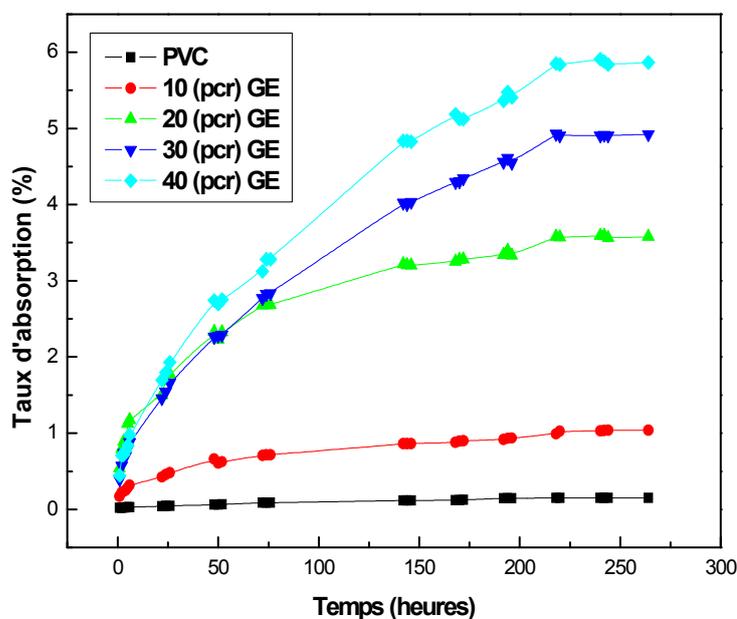


Figure VII.1. Variations du taux d'absorption d'eau des composites PVC/GE à fibres non traitées en fonction du temps.

VII.2.1.2. Effet du traitement

Le traitement de surface des fibres a également une influence sur le taux d'absorption d'eau des composites. Les figures VII.2 et VII.3 illustrent les courbes d'évolution du taux d'absorption d'eau en fonction du temps des composites PVC/GE à 20 et 30 pcr de GE traitées et non traitées, respectivement. Nous remarquons que le traitement de la fibre contribue à une décroissance du taux d'absorption d'eau des composites.

L'absorption d'eau dans les composites à fibres naturelles peut se produire en raison de deux principaux mécanismes: (1) la présence des fibres naturelles dans le composé augmente le caractère hydrophile du matériau composite, et (2) la présence des particules de charge dans la matrice perturbe l'homogénéité dans le matériau, qui peut produire des vides à l'interface et augmenter la capacité de la pénétration des molécules d'eau dans le composite à travers le transport capillaire. Il est prévu que la compatibilité entre les deux phases devrait conduire à une diminution à la fois des deux mécanismes [7].

Dans le cas du traitement alcalin, la décroissance du taux d'absorption d'eau des composites est attribuée à l'élimination des composants amorphe tels que la lignine, l'hémicellulose et les cires. D'autre part, un traitement alcalin favorise l'activation des groupes hydroxyles de l'unité de cellulose par la rupture des liaisons hydrogène. Ainsi, après le traitement, la topologie de surface de la fibre sera modifiée et devient plus hydrophobe conduisant à une bonne adhésion fibre / matrice [10-12]. Pour le traitement par le silane, un agent de couplage permet d'établir des liaisons chimiques avec les groupements hydroxyles de la fibre, ce qui réduit le nombre de groupes OH libres de la cellulose responsables de la formation des liaisons avec les molécules d'eau, d'où la diminution de l'absorption d'eau.

On note également que les composites à fibres traitées par NaOH suivi par le VTMS montre un taux d'absorption plus faible que ceux avec les fibres traitées par NaOH ou le VTMS seul. On explique ce résultat par le fait que l'élimination des cires, hémicellulose et lignine sur la surface des fibres a augmenté la disponibilité des sites pour l'interaction cellulose-silane [13].

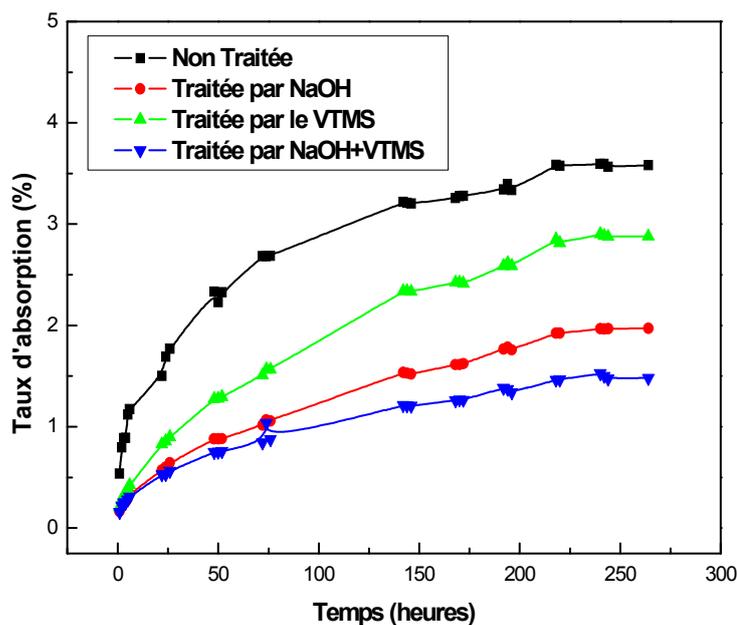


Figure VII.2. Variations du taux d'absorption d'eau des composites PVC/GE à 20 pcr de fibres traitées et non traitées en fonction du temps.

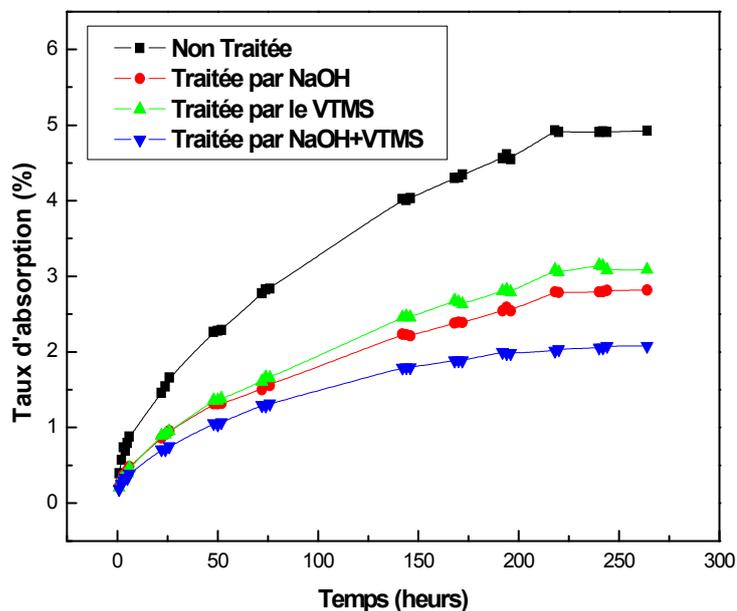


Figure VII.3. Variations du taux d'absorption d'eau des composites PVC/GE à 30 pcr de fibres traitées et non traitées en fonction du temps.

VII.2.2. Cinétique d'absorption d'eau

En général, le comportement de diffusion dans les polymères peut être classé selon la mobilité du pénétrant et les segments du polymère. Il existe trois cas du comportement de diffusion :

- **1. Cas I**, ou la diffusion selon la loi de Fick: dans ce cas le taux de diffusion est plus faible que la mobilité des segments du polymère. L'équilibre est donc atteint rapidement et il est maintenu à l'indépendance du temps.
- **2. Case II**: la mobilité du pénétrant est plus élevée que les autres processus de relaxation.
- **3. Diffusion non-Fickienne**: elle est intermédiaire entre le cas I et le cas II et se produit lorsque la mobilité du pénétrant et la relaxation des segments de polymère sont du même ordre de grandeur [8,14].

La cinétique d'absorption d'eau a été évaluée par l'application de l'équation (VII.1), ou la dérivée linéaire de l'équation (VII.2), obtenu par la théorie de Fick [7, 15]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \dots\dots\dots (VII.1)$$

$$\ln\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \ln(k) + n \ln(t) \dots\dots\dots (VII.2)$$

Où M_t : la quantité d'eau absorbée au temps t ; M_∞ : la quantité d'eau absorbée à l'équilibre; K et n des constantes de l'équation de Fick. La valeur de n pour le cas I ($n= 0,5$), pour le cas II ($n= 1$) et pour la diffusion anormale $0,5 < n < 1$.

L'absorption d'eau dans les plastiques renforcés par les fibres végétales suit le comportement de diffusion selon le cas I [8, 14]. Ainsi, pour de courtes périodes du temps ($M_t/M_\infty \leq 0.6$), l'équation (VII.3) peut être utilisée pour estimer le coefficient de diffusion D des molécules d'eau dans les composites [16]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4\sqrt{Dt}}{L\sqrt{\pi}} \dots\dots\dots (VII.3)$$

Où L est l'épaisseur de l'échantillon.

La perméabilité des petites molécules dans l'échantillon dépend de la diffusivité ainsi que la sorption ou la solubilité de l'eau dans l'échantillon. Par conséquent le coefficient de sorption S peut être calculé selon l'équation (VII.4) [10, 17] :

$$S = m_\infty/m_0 \dots\dots\dots (VII.4)$$

Où m_{∞} est la masse de l'eau absorbée à l'équilibre, et m_0 la masse de l'échantillon à $t = 0$.

Le coefficient de perméabilité P est un effet net de coefficient de diffusion et le coefficient de sorption. Il donne une idée de la quantité d'eau pénétrant à travers la zone uniforme de l'échantillon par seconde. Le coefficient de perméabilité est donnée par l'équation (VII.5) [10, 17] :

$$P = D.S \dots\dots\dots (VII.5)$$

Les tracés de $\text{Ln} (M_t/M_{\infty})$ en fonction du logarithme du temps d'immersion des composites PVC/GE à fibres non traitées et traitées sont illustrés sur les figures VII.4-VII.6. Le tracé est une droite dont la pente est n et l'ordonné à l'origine c'est la constante K . Les valeurs de K et de n des composites PVC/GE sont données dans le tableau VII.1. Nous constatons d'après ces valeurs que le taux d'absorption d'eau dans les composites PVC/GE suit la loi de Fick (Cas I), où la valeur de n pour presque tous les échantillons est égale à 0,5.

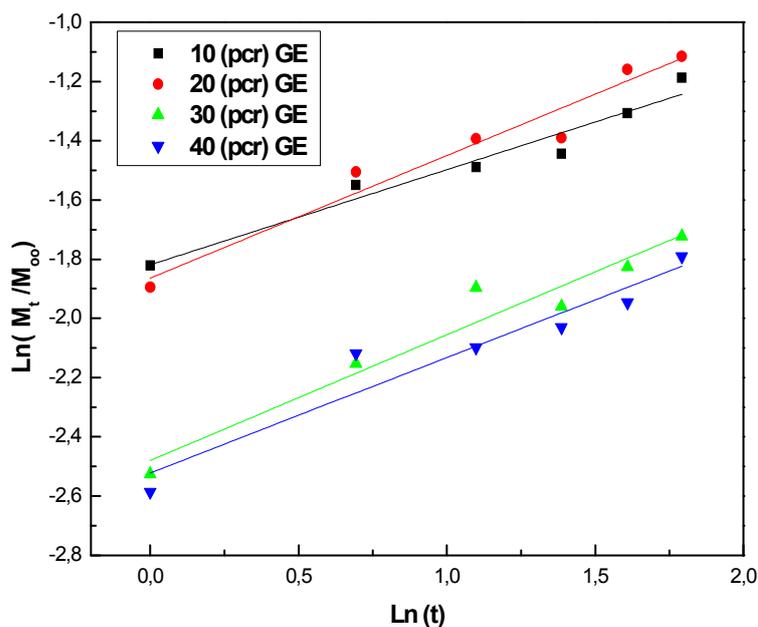


Figure VII.4. Tracé de diffusion de la Loi de Fick des composites PVC/GE à différents taux de fibres non traitées.

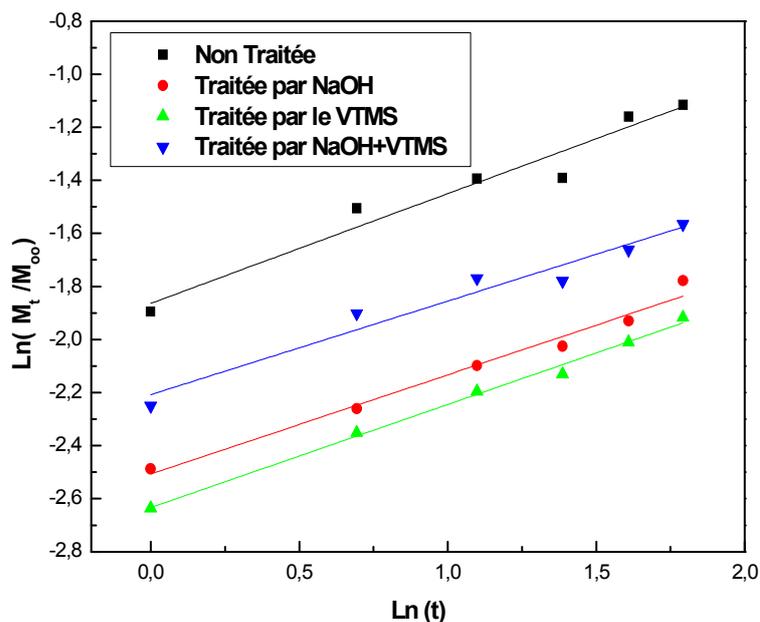


Figure VII.5. Tracé de diffusion de la Loi de Fick des composites PVC/GE à 20 pcr de fibres traitées et non traitées.

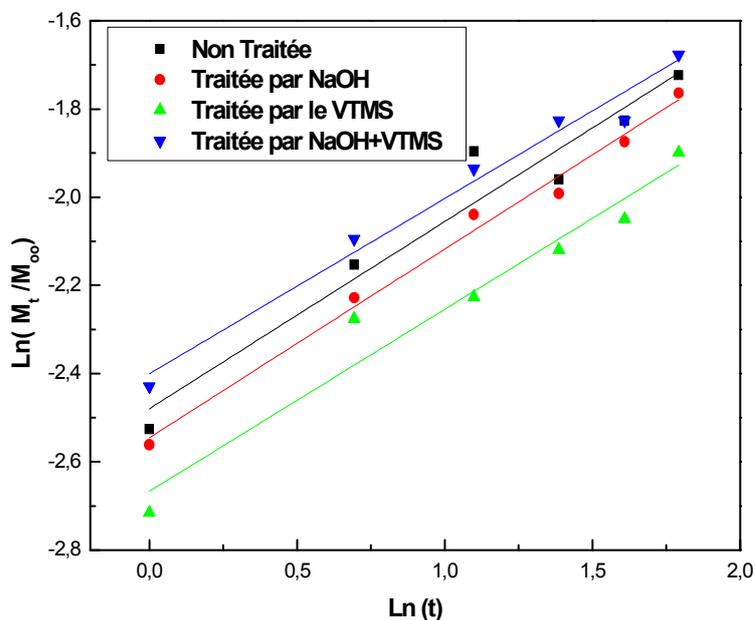


Figure VII.6. Tracé de diffusion de la Loi de Fick des composites PVC/GE à 30 pcr de fibres traitées et non traitées.

Tableau VII.1. Valeurs des constantes de la loi de Fick (K et n) des composites PVC/GE.

<i>Traitement</i>	<i>Taux de fibres GE (pcr)</i>	<i>k</i>	<i>n</i>
<i>Non traitée</i>	10	0,16	0,44
	20	0,15	0,46
	30	0,08	0,57
	40	0,07	0,45
<i>NaOH</i>	20	0,08	0,46
	30	0,07	0,48
<i>VTMS</i>	20	0,07	0,40
	30	0,06	0,45
<i>NaOH+VTMS</i>	20	0,10	0,44
	30	0,09	0,47

Les valeurs de M_{∞} , m_{∞} , coefficient de diffusion D , coefficient de sorption S et le coefficient de perméabilité P sont données dans le tableau VII.2. D'après ces valeurs on note que le coefficient de diffusion D augmente avec l'augmentation du taux de fibres. Ces résultats s'accordent avec ceux présentés par **Kakroodi et al.** [7] et **Mohan et al.** [16]. On note également que les valeurs des coefficients de diffusion, de sorption et de perméabilité montrent une diminution importante sous l'effet de tous les traitements mentionnés. Ceci est dû au fait que le traitement réduit le nombre des groupements hydroxyles à la surface des fibres, donc ces composites deviennent moins hydrophiles, d'où la diminution de l'absorption d'eau et par conséquent celle du coefficient de diffusion [17], Aussi, les résultats trouvés ont montré clairement que la modification de surface des fibres diminue le coefficient de perméabilité, ce qui peut être expliqué par l'amélioration de l'affinité et l'adhésion entre la fibre et la matrice sous l'effet du traitement. Ces résultats s'accordent avec ceux trouvés par **Sreekumar et al.** [10] et **Sreekala et al.** [17].

Tableau VII.2. Valeurs de M_{∞} , m_{∞} , du coefficient de diffusion D , du coefficient de sorption S et du coefficient de perméabilité P .

<i>Traitement</i>	<i>Taux de fibres GE (pcr)</i>	$M_{\infty}(\%)$	D (mm^2/Sec)	m_{∞} (g)	S (g/g)	P (mm^2/Sec)
<i>Non traitée</i>	10	1,037	$3,02 \cdot 10^{-6}$	0,038	0,010	$0,313 \cdot 10^{-7}$
	20	3,578	$3,58 \cdot 10^{-6}$	0,126	0,036	$1,281 \cdot 10^{-7}$
	30	4,925	$3,91 \cdot 10^{-6}$	0,194	0,049	$1,926 \cdot 10^{-7}$
	40	5,865	$4,42 \cdot 10^{-6}$	0,234	0,059	$2,593 \cdot 10^{-7}$
<i>NaOH</i>	20	1,970	$2,62 \cdot 10^{-6}$	0,076	0,020	$0,516 \cdot 10^{-7}$
	30	2,817	$2,71 \cdot 10^{-6}$	0,111	0,028	$0,763 \cdot 10^{-7}$
<i>VTMS</i>	20	2,876	$2,74 \cdot 10^{-6}$	0,106	0,029	$0,788 \cdot 10^{-7}$
	30	3,089	$2,57 \cdot 10^{-6}$	0,115	0,031	$0,763 \cdot 10^{-7}$
<i>NaOH+VTMS</i>	20	1,479	$2,52 \cdot 10^{-6}$	0,057	0,015	$0,372 \cdot 10^{-7}$
	30	2,077	$2,69 \cdot 10^{-6}$	0,066	0,021	$0,558 \cdot 10^{-7}$

VII.3. Effets de l'absorption d'eau sur les propriétés mécaniques des composites PVC/GE

VII.3.1. Effets de l'absorption d'eau sur la résistance au choc des composites PVC/GE

L'humidité est un paramètre important pour les fibres végétales utilisées comme renforts dans les composites. Ces fibres présentent un caractère hydrophile et subissent ainsi des déformations importantes lorsqu'elles se trouvent dans une atmosphère humide. Ceci a plusieurs effets sur l'adhésion ainsi que sur les caractéristiques mécaniques du produit.

La figure VII.7 représente l'évolution de la résistance au choc des éprouvettes des composites PVC/GE à fibres non traitées avant et après absorption d'eau. On constate qu'il y a une diminution de la résistance au choc des composites après l'immersion dans l'eau. Ceci est dû à l'effet des molécules d'eau, qui changent la structure et les propriétés de la fibre, la matrice et l'interface fibre/matrice. En effet, l'eau absorbée conduit à un gonflement de la fibre et la structure de la matrice peut aussi être affectée par l'absorption d'eau telle qu'une réorientation de la chaîne et son rétrécissement, ce qui réduit l'adhésion interfaciale entre la fibre et la matrice et par conséquent la résistance au choc du matériau [14]. Ainsi, les effets

résultant de l'absorption d'eau dans le matériau composite contribuent à une diminution de la compatibilisation entre les fibres et la matrice [3, 18].

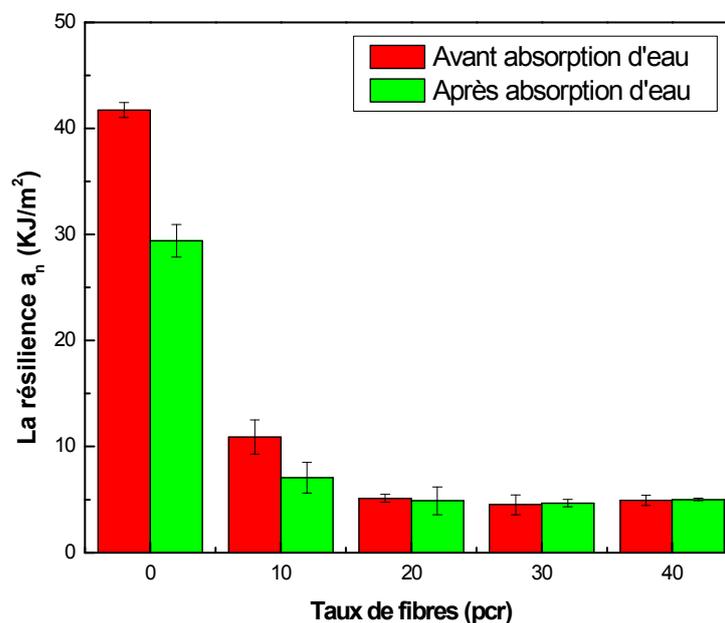


Figure VII.7. Variations de la résilience avant et après absorption d'eau des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées.

La figure VII.8 représente la variation de la résistance au choc des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées et traitées, après absorption d'eau. On constate qu'il y a une amélioration de la résilience des composites à fibres traitées comparés à celle des composites à fibres non traitées. Cette augmentation peut être expliquée par la diminution de la teneur en eau des composites PVC/GE à fibres traitées par rapport à celle des composites à fibres non traitées. Ainsi, une meilleure adhésion entre la fibre et la matrice permet d'éviter la pénétration facile des molécules d'eau dans les composites à fibres traitées, et réduit l'accumulation d'eau dans les vides interfaciales.

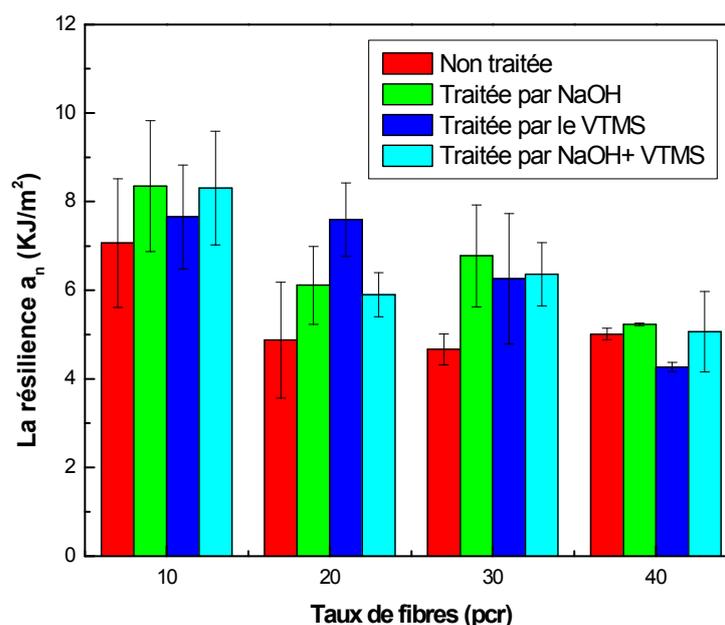


Figure VII.8. Variations de la résilience après absorption d'eau des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées.

VII.3.2. Effets de l'absorption d'eau sur les propriétés en traction des composites PVC/GE

Les variations de la contrainte à la rupture, le module d'élasticité et de la déformation à la rupture des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées avant et après absorption sont illustrées sur les figures VII.9, VII.10 et VII.11, respectivement. Ces résultats montrent bien que le vieillissement en eau dégrade, de manière très significative, la contrainte et le module d'Young des composites étudiés. D'après *Arbelaiz et al.* [19] lorsque l'interface fibre / matrice est accessible à l'humidité de l'environnement, les fibres cellulosiques ont tendance à gonfler, et développent ainsi des contraintes de cisaillement à l'interface, ce qui favorise la diminution de l'adhésion entre les deux phases, ce qui causant la diminution des propriétés des composites à savoir la contrainte et le module. Cependant, la déformation à la rupture augmente après l'immersion dans l'eau. En effet, les molécules d'eau agissent comme un agent plastifiant dans les matériaux composites, ce qui conduit à une augmentation de leur déformation à la rupture après absorption d'eau.

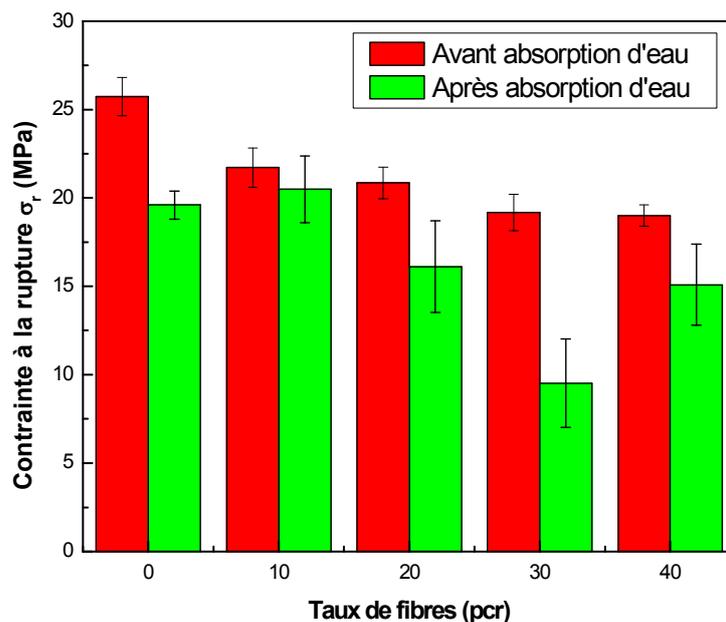


Figure VII.9. Variations de la contrainte à la rupture avant et après absorption d'eau des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées.

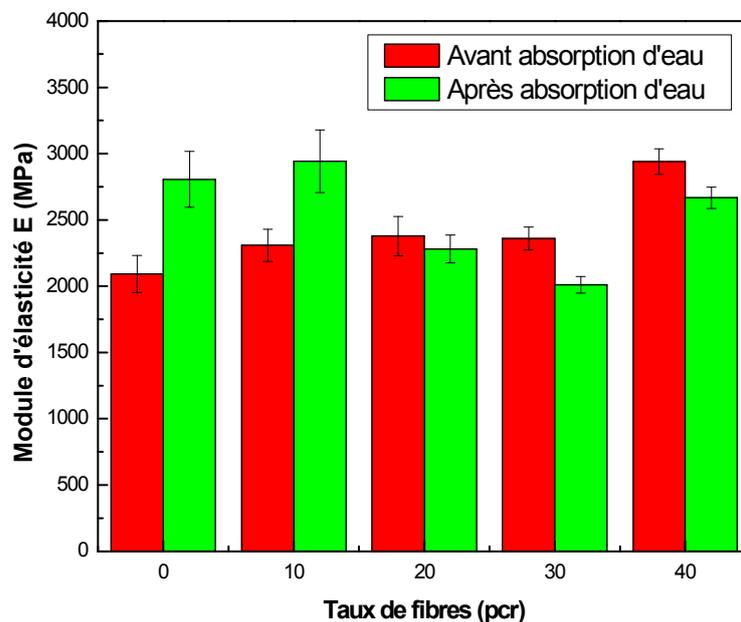


Figure VII.10. Variations du module d'élasticité avant et après absorption d'eau des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées.

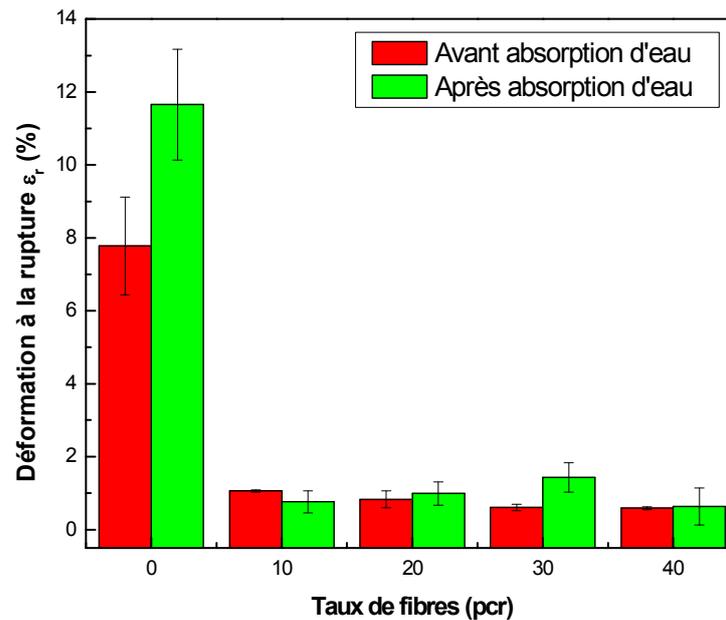


Figure VII.11. Variations de la déformation à la rupture avant et après absorption d'eau des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées.

L'effet du traitement de surface des fibres sur les propriétés en traction (contrainte à la rupture, module d'élasticité et la déformation à la rupture) est illustré sur les figures VII.12, VII.13 et VII.14, respectivement. On constate d'une façon générale que les composites à fibres traitées exhibent des propriétés en traction meilleures par rapport aux composites à base de fibres non traitées. Ces résultats concordent avec ceux trouvés par *Arbelaiz et al.* [19]. D'après les figures VII.2 et VII.3, les composites à fibres traitées présentent un comportement moins hydrophile, d'où une amélioration de la compatibilité entre les deux phases. Par conséquent, les propriétés en traction des composites à fibres traitées sont plus élevées que celles des composites à fibres non traitées.

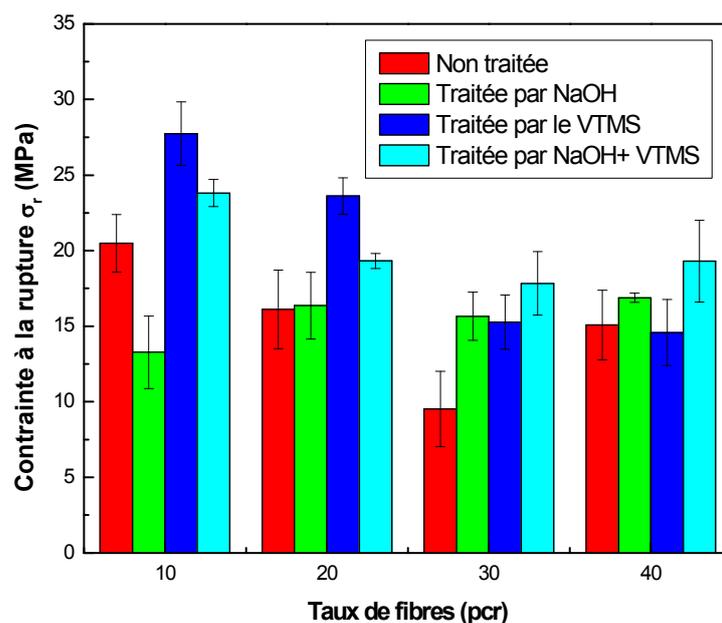


Figure VII.12. Variations de la contrainte à la rupture après absorption d'eau des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées.

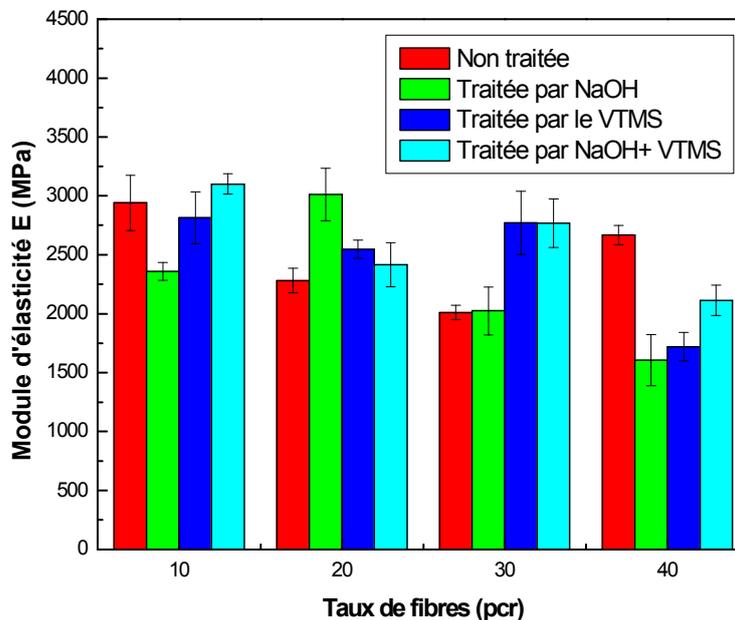


Figure VII.13. Variations du module d'élasticité après absorption d'eau des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées.

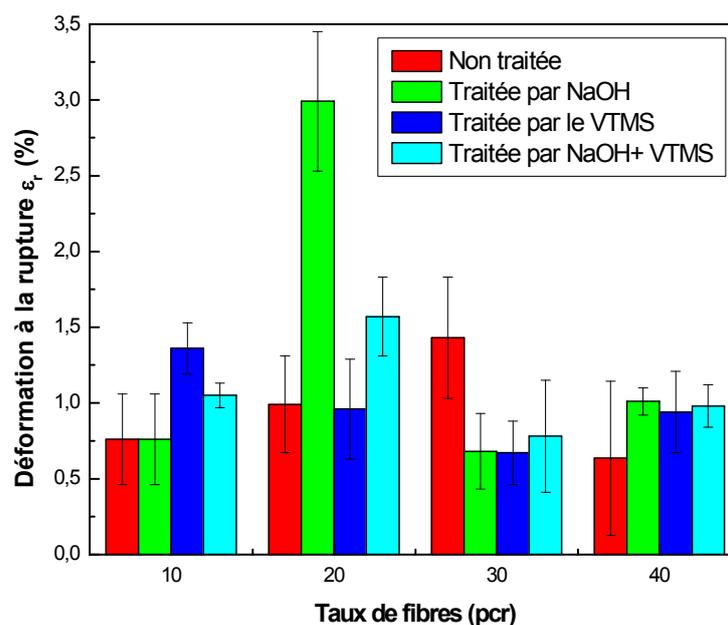


Figure VII.14. Variations de la déformation à la rupture après absorption d'eau des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées.

VII.4. Effets de la dégradation par les microorganismes sur le comportement en traction

VII.4.1. Effet du taux de fibres

Les figures VII.15 et VII.16 représentent les variations de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées avant et après dégradation. Une chute dans les valeurs de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité est observée pour tous les échantillons testés. Ceci est dû à la dégradation du matériau par les microorganismes comme les bactéries et les champignons. Autrement dit, c'est une dégradation biologique qui met en jeu l'action des microorganismes, par exemple par voie enzymatique, conduisant à une décomposition au niveau moléculaire et chimique. Il en résulte alors la formation de CO_2 , H_2O en présence d'oxygène (ou la formation de CH_4 , CO_2 , H_2O en anaérobie) et une nouvelle biomasse. À l'opposé, les polymères pétrochimiques conventionnels comme le polychlorure de vinyle, le polyéthylène ou le polypropylène, dont le squelette carboné est constitué de liaisons covalentes C-C, requièrent beaucoup plus de temps et/ou la présence d'un catalyseur (thermique, radiation électromagnétique ou chimique) pour leur dégradation [20]. D'après les résultats, on a constaté qu'il ya une diminution de la

contrainte à la rupture des composites par un ordre de 23,29, 33,76, 42,38 et 54,31% pour les composites PVC/GE à 10, 20, 30 et 40 (pcr) de fibres de GE, respectivement et que le taux de la biodégradation augmente avec l'augmentation du taux de fibres.

La figure VII.17 représente les variations de la déformation à la rupture des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées avant et après dégradation. On observe une augmentation de la déformation après la durée d'exposition aux conditions microorganismes. C'est la conséquence d'une différence dans la ductilité des échantillons résultant de la dégradation des fibres cellulosiques qui empêchent la déformation au début. Il est fort possible que la rupture du composite commence à l'interface entre le polymère et la fibre, mais il est clair que les propriétés de l'interface n'ont pas été détériorées par la biodégradation. Au contraire, il est possible que l'adhésion interfaciale se soit améliorée au cours de la dégradation, par la formation des groupes carbonyles dans le polychlorure de vinyle, qui sont plus compatibles avec la surface de la fibre [21].

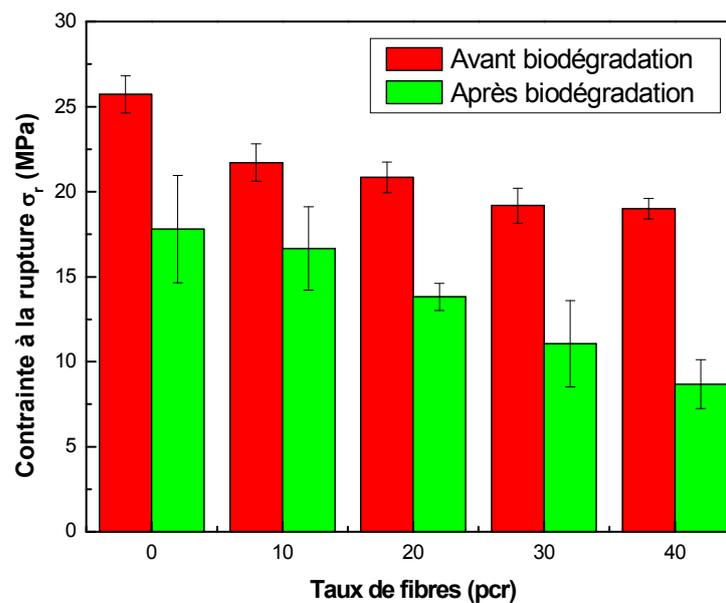


Figure VII.15. Variations de la contrainte à la rupture avant et après biodégradation des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées.

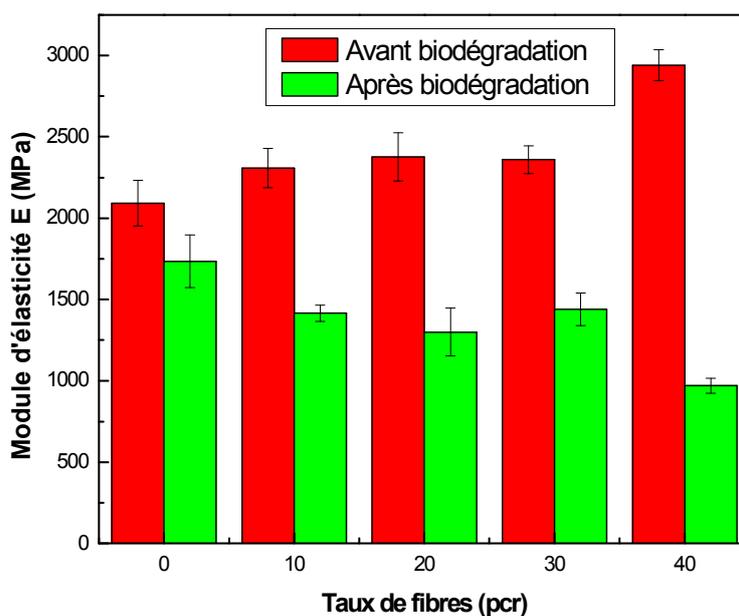


Figure VII.16. Variations du module d'élasticité avant et après biodégradation des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées.

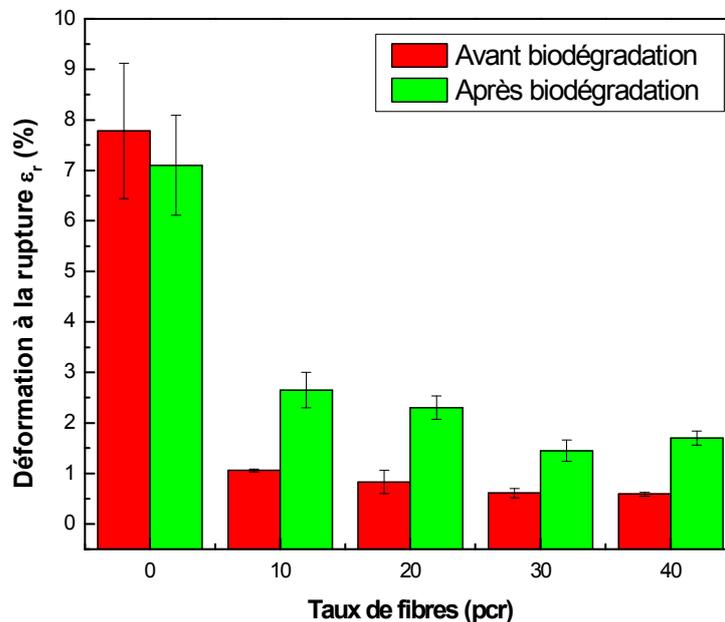


Figure VII.17. Variations de la déformation à la rupture avant et après biodégradation des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres non traitées.

VII.4.2. Effet du traitement

L'effet du traitement de surface de la fibre sur les propriétés en traction (contrainte à la rupture, module d'élasticité et la déformation à la rupture) des composites PVC/GE après biodégradation est représenté sur les figures VII.18-VII.20, respectivement. On note que les composites à fibres traitées ont une meilleure contrainte et déformation à la rupture que ceux à fibres non traitées. Elle est possible qu'à la biodégradation des composites PVC/GE à fibres traitées soit plus faible par rapport à celle des composites PVC/GE à fibres non traitées. Cette réduction de la dégradation est attribuée à l'amélioration de l'adhésion interfaciale fibre-matrice (comme le confirme le résultat obtenu par l'AFM), ce qui permet d'éviter la pénétration facile des microorganismes dans les composites à fibres traitées et réduit la décomposition des fibres. D'autre part, on remarque qu'il y a une diminution du module d'élasticité des composites après le traitement.

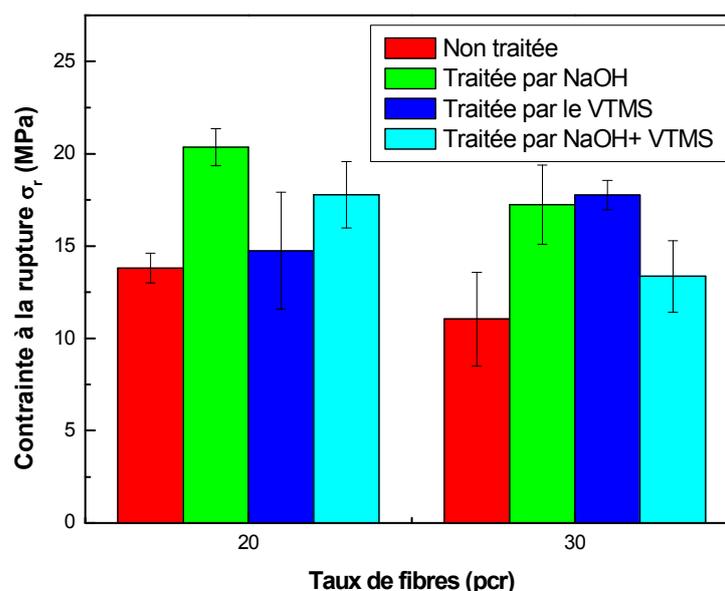


Figure VII.18. Variations de la contrainte à la rupture après biodégradation des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées.

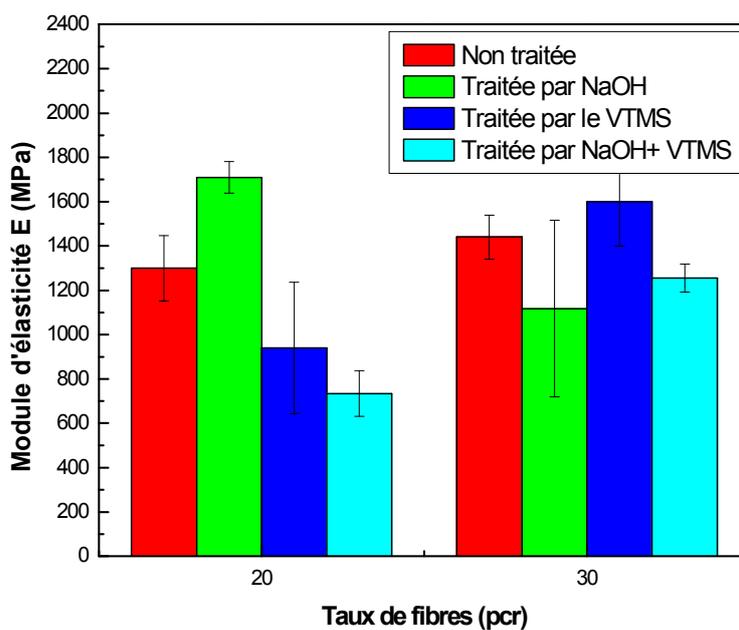


Figure VII.19. Variations du module d'élasticité après biodégradation des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées.

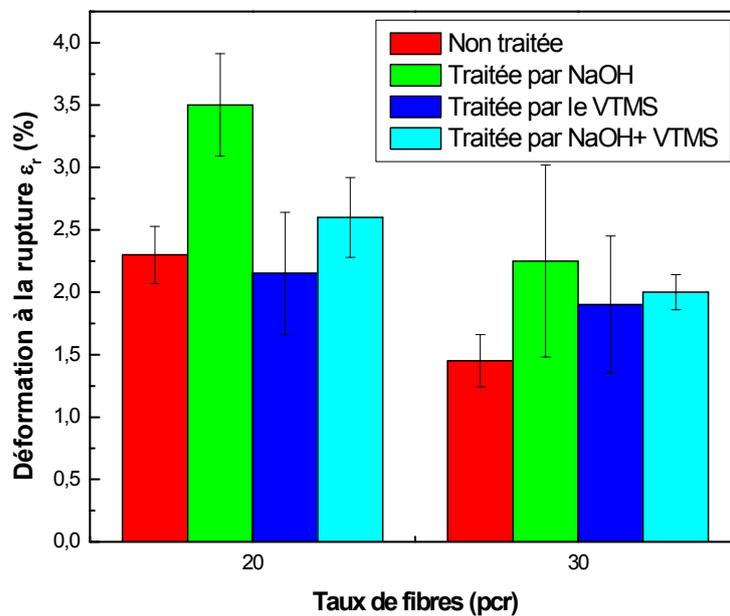


Figure VII.20. Variations de la déformation à la rupture après biodégradation des composites PVC/GE en fonction du taux de fibres traitées et non traitées.

VII.5. Analyse thermogravimétrique du PVC et des composites PVC/GE

Les figures VII.21, VII.22 et VII.23, représentent les thermogrammes TG et DTG du PVC et des composites PVC/GE à fibres non traitées et traitées, respectivement. Les caractéristiques thermiques correspondantes sont résumées dans les tableaux VII.3 et VII.4.

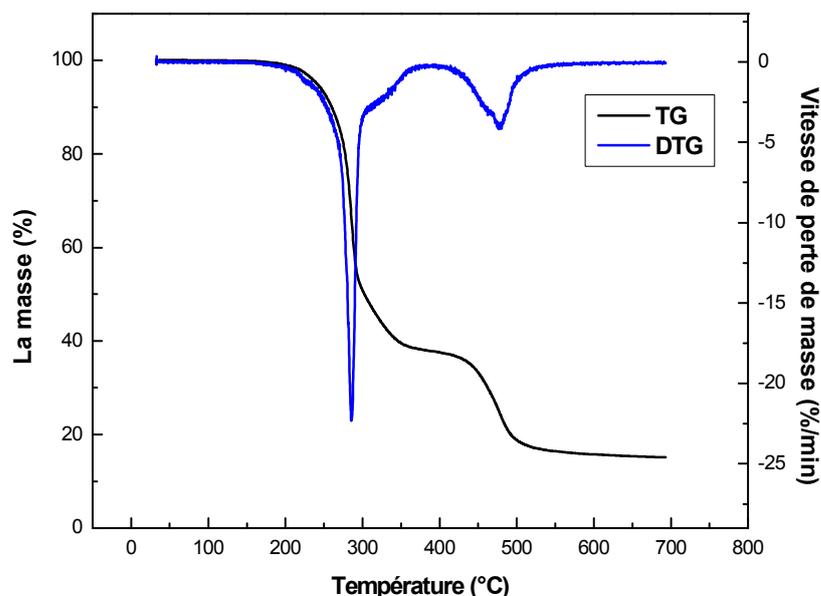


Figure VII.21. Thermogrammes TG et DTG du PVC.

Tableau VII.3. Valeurs des paramètres de dégradation thermique du PVC.

<i>1^{ère} stade</i> <i>Situé entre 205–365 °C</i>				<i>2^{ème} stade</i> <i>Situé entre 365–530 °C</i>			<i>Résidu</i> <i>à 650 °C (%)</i>
<i>T_d (°C)</i>	<i>Perte de masse (%)</i>	<i>T_{dmax} (°C)</i>	<i>Perte de masse à T_{dmax} (%)</i>	<i>Perte de masse (%)</i>	<i>T_{dmax} (°C)</i>	<i>Perte de masse à T_{dmax} (%)</i>	
264	61,43	285	32,34	83,08	476	74,63	15,38

Dans le cas du PVC, on observe qu'il y a deux stades de dégradation. Le premier stade de dégradation, est situé entre 205 et 365°C, et il apparaît un pic à environ 285°C. Au cours de ce stade de décomposition, la perte de masse de l'échantillon est d'environ 61,43% comme c'est illustré dans le tableau VII.3. Due principalement à la perte du plastifiant et au dégagement d'acide chlorhydrique (HCl), ce processus, induit la formation des doubles liaisons polyéniques conjuguées, qui donnent la naissance à un autre polymère qui est le polyacétylène, qui considère plus stable thermiquement que le PVC [22, 23].

Le deuxième stade se produit dans l'intervalle de 365 à 530°C, et présente un pic à 476°C correspondant au crackage (rupture des liaisons carbone-carbone) thermique du polyacétylène [24].

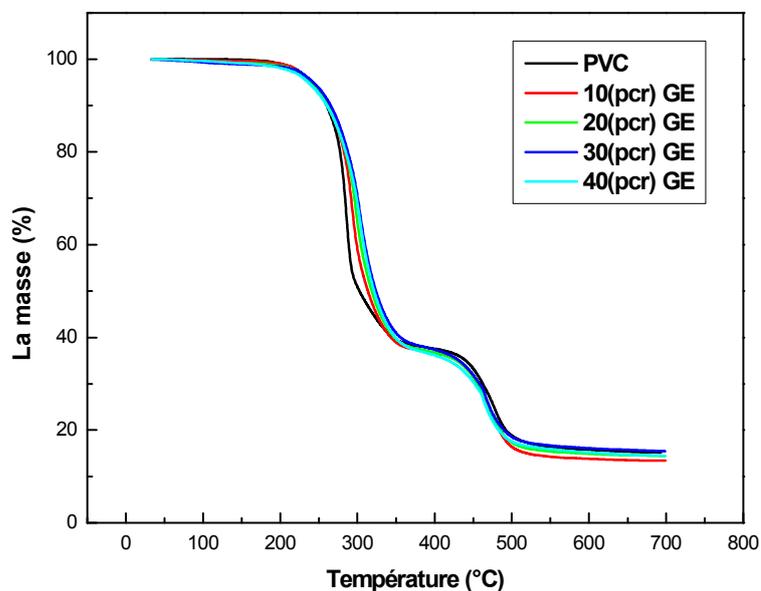


Figure VII.22.a. Thermogrammes TG du PVC et des composites PVC/GE non traités.

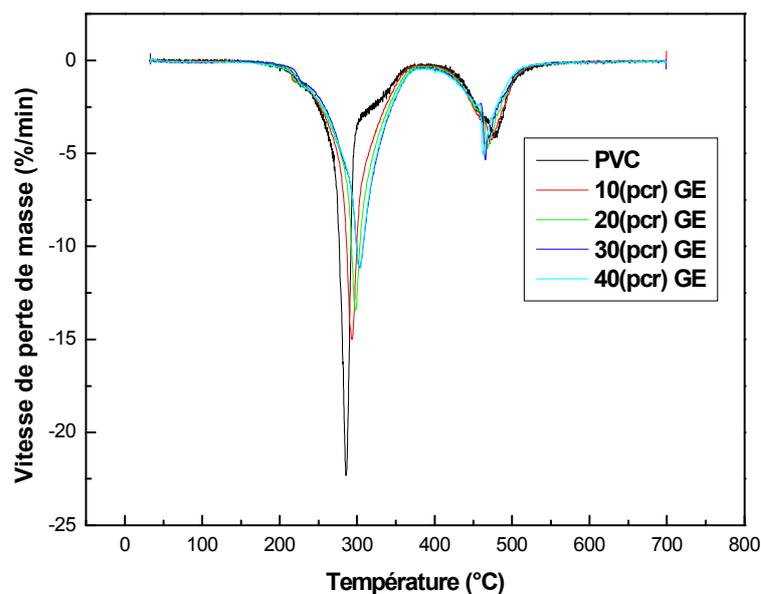


Figure VII.22.b. Thermogrammes DTG du PVC et des composites PVC/GE non traités.

Tableau VII.4. Valeurs des paramètres de dégradation thermique des composites PVC/GE.

<i>Traitement</i>	<i>Taux de fibre (pcr)</i>	<i>1^{ère} stade</i>			<i>2^{ème} stade</i>		<i>Résidus à 650 °C (%)</i>
		<i>T_d (°C)</i>	<i>T_{dmax} (°C)</i>	<i>Perte de masse à T_{dmax} (%)</i>	<i>T_{dmax} (°C)</i>	<i>Perte de masse à T_{dmax} (%)</i>	
<i>Non traitée</i>	10	263	293	32,02	471	75,23	13,55
	20	265	298	32,74	468	73,93	14,62
	30	263	303	32,89	465	72,23	15,74
	40	265	303	34,53	462	72,9	14,73
<i>NaOH</i>	20	267	296	31,24	472	75,39	14,35
<i>VTMS</i>	20	265	299	31,96	466	73,54	14,44
<i>NaOH+VTMS</i>	20	266	297	30,09	467	72,32	16,15

La dégradation thermique des composites PVC/GE est similaire à celle de la matrice PVC, où les thermogrammes indiquent deux stades de dégradation. Cependant, la température où la vitesse de dégradation est maximale (T_{dmax}) du premier stade de dégradation des composites PVC/GE est plus élevée que celle du PVC pur. Ceci est compatible avec les résultats des autres études [24-27]. On note également que la T_{dmax} du premier stade augmente avec l'augmentation du taux de fibres. Ceci peut être attribué à l'interaction du HCl avec la cellulose et l'hémicellulose résultant du fait que le premier stade de décomposition de PVC se produit dans la même gamme de la température de dégradation d'hémicellulose et de la cellulose de la fibre de GE [24, 26]. On note Aussi, que T_{dmax} du deuxième stade a diminué avec l'augmentation du taux de fibres. Cependant, la modification de surface des fibres n'a pas d'effet significatif sur la dégradation des composites PVC/GE.

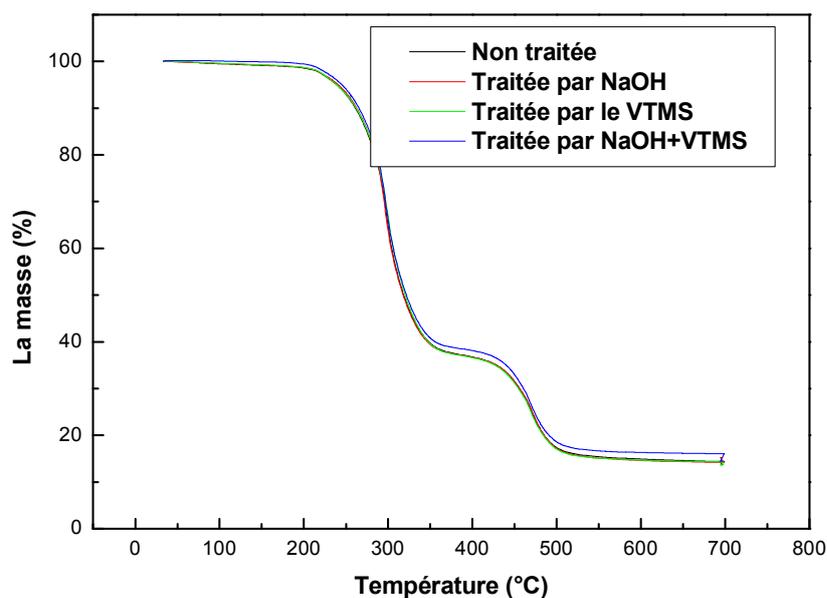


Figure VII.23.a. Thermogrammes TG des composites PVC/GE à 20 per traitées et non traitées.

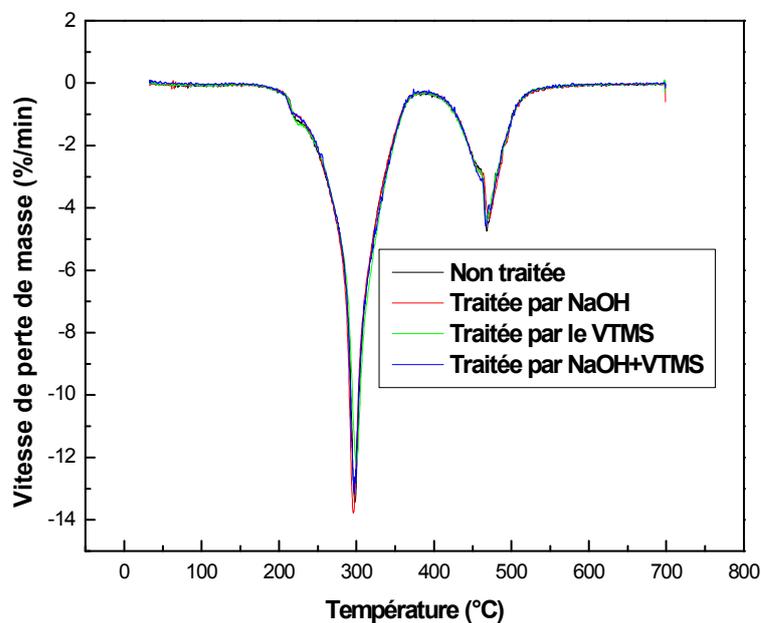


Figure VII.23.b. Thermogrammes DTG des composites PVC/GE à 20 per traitées et non traitées.

VII.6. Caractérisation morphologique des composites PVC/GE par la microscopie à force atomique (AFM)

Les images de l'AFM de la morphologie de surface des composites à fibres non traitées et traitées, contenant 30 per de fibres de GE sont présentés sur les figures VII.24 et VII.25 (a,b), respectivement. L'examen de la surface des composites PVC/GE à fibres non traitées (image. VII.24) montre une topographie irrégulière et des vides entre la fibre et la matrice. Aussi, les fibres apparaissent sous forme des tâches claires sur un fond sombre formant la matrice, ce qui crée plus d'irrégularités sur la surface. Ceci est principalement lié à un mauvais enchevêtrement, provoquant un faible degré d'adhésion entre les fibres de GE et la matrice PVC [28]. Ces observations sont en accord avec ceux observés par **Mylsamy et al.** [29]. En plus, on note que les composites à fibres de GE non traitées donnent à la surface une rugosité plus élevée que les composites à fibres traitées. Cependant, les images AFM illustrent une réduction de la rugosité de surface sous l'effet du traitement de surface des fibres de GE. Les composites à fibres non traitées présentent une valeur de rugosité de 70,78 nm. Cette valeur est de 46,90 et 56,35 nm pour les composites à fibres traitées par NaOH et NaOH+VTMS, respectivement. D'après ces résultats, il est clair que le traitement de surface diminue la rugosité de surface des composites. Ceci peut être attribué à l'augmentation de l'adhérence interfaciale fibre-matrice après la modification de surface.

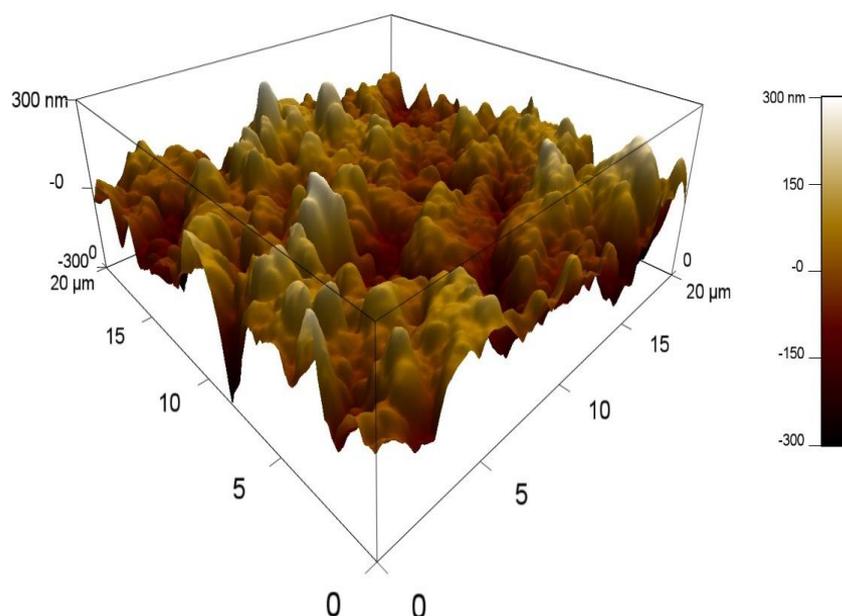


Figure VII.24. Micrographies AFM des composites PVC/GE à 30 per non traitées.

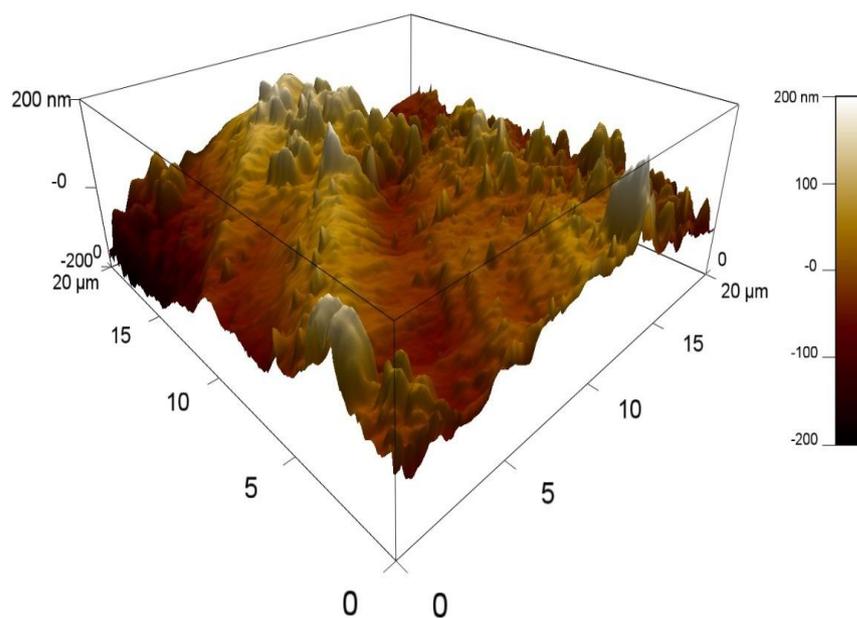


Figure VII.25.a. Micrographies AFM des composites PVC/GE à 30 per traitées par NaOH.

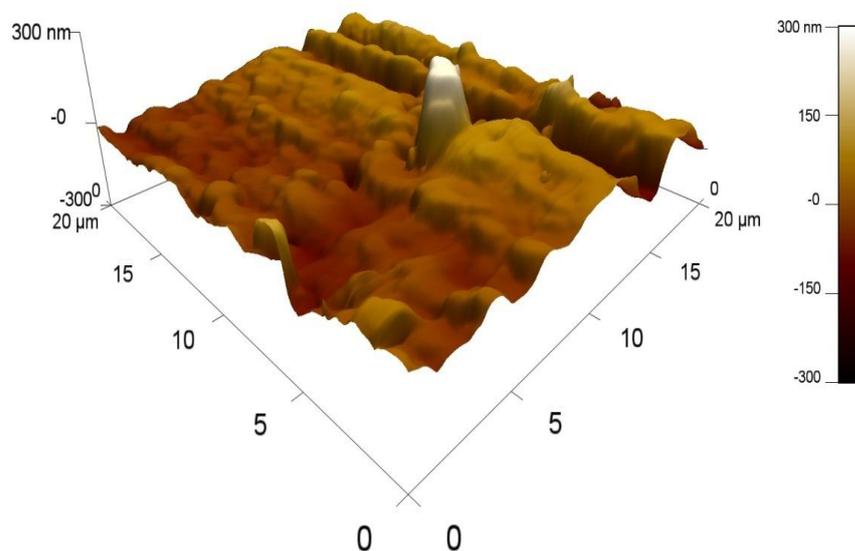


Figure VII.25.b. Micrographies AFM des composites PVC/GE à 30 per traitées par NaOH+VTMS.

VII.7. Conclusions

L'ensemble des travaux que nous avons présentés dans ce chapitre concerne l'étude du vieillissement des composites PVC/GE. Ce chapitre constitue une étude du comportement

d'absorption d'eau des composites, et des effets de l'absorption d'eau et de la détérioration par les microorganismes sur les propriétés mécaniques et la dégradation thermique des composites.

Le taux d'absorption d'eau dépend du temps et du taux de fibres de Genêt d'Espagne dans le matériau composite. Le traitement des fibres a contribué à une diminution du taux d'absorption d'eau. Les résultats obtenus ont montré aussi que la cinétique d'absorption d'eau des composites PVC/GE approche la loi de Fick (Cas I), et les valeurs de coefficient de diffusion, le coefficient de sorption et le coefficient de perméabilité ont montré une diminution importante sous l'effet du traitement. La résistance au choc, la contrainte à la rupture et le module ont diminué après absorption d'eau. Cependant, la déformation à la rupture a montré une légère augmentation.

L'étude de la détérioration des composites PVC/GE a montré une diminution de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité des composites à fibres non traitées. Cependant, le traitement des fibres a montré une certaine amélioration de la contrainte et la déformation à la rupture des composites.

L'analyse thermogravimétrique de la matrice PVC et des composites PVC/GE a révélé deux stades de dégradation. La température où la vitesse de dégradation est maximale (T_{dmax}) des composites est affectée par l'addition des fibres de GE au PVC. Cependant aucun effet significatif sur la dégradation thermique des composites sous l'effet du traitement est observé.

Les résultats de la microscopie à force atomique AFM ont montré une réduction de la rugosité de surface des composites avec une meilleure adhérence fibre-matrice sous l'effet du traitement de surface des fibres de GE.

Références

- [1] D. Hammiche, « **Effet d'un nouvel agent compatibilisant PVC-g-MA sur les performances des Composites polychlorures de vinyle /Alfa** ». Thèse de doctorat, Université de Bejaia, Algérie, (2013), 163 p.
- [2] A. K. Bledzki, V. E. Sperber et O. Faruk, « **Natural and wood fibre reinforcement in polymers** ». Rapra Review Reports: Expert overviews covering the science and technology of rubber and plastics, ISSN: 0889-3144, (2002), Vol. 13, pp. 1-144.

- [3] S. Nekkaa, « **Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de polypropylène renforcé par une fibre végétale locale** ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2007), 148 p.
- [4] A. Fadel, « **Influence des diverses modifications du Genêt d'Espagne sur les propriétés mécaniques, rhéologiques et thermiques de composites à matrice thermoplastique** ». Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2014), 106 p.
- [5] H. N. Dhakal, Z. Y. Zhang et M.O.W. Richardson, « **Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites** ». Composites Science and Technology, (2007), Vol. 67, pp. 1674–1683.
- [6] H. Alamri et I. M. Low, « **Mechanical properties and water absorption behaviour of recycled cellulose fibre reinforced epoxy composites** ». Polymer Testing, (2012), Vol.31, pp. 620–628.
- [7] A. R. Kakroodi, Y. Kazemi et D. Rodrigue, « **Mechanical, rheological, morphological and water absorption properties of maleated polyethylene/hemp composites: Effect of ground tire rubber addition** ». Composites Part B: Engineering, (2013), Vol.51, pp. 337–344.
- [8] S. Nekkaa, M. Guessoum et N. Haddaoui, « **Water absorption behavior and impact properties of spartium junceum fiber composites** ». International Journal of Polymeric Materials, (2009), Vol. 58, pp. 468–481.
- [9] Md. M. Haque, Md. N. Islam, Md. M. Huque, M. Hasan et Md. S. Islam, « **Coir fiber reinforced polypropylene composites: physical and mechanical properties** ». Advanced Composite Materials, (2010), Vol.19, pp. 91–106.
- [10] P. A. Sreekumar, P. T. Selvin, M. S. Jean, J. Kuruvilla, G. Unnikrishnan et T. Sabu, « **Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2009), Vol. 40, pp. 1777–1784.
- [11] R. Aparna, C. Sumit, P. K. Sarada, K. B. Ratan, B. M. Subhasish et A. Basudam, « **Improvement in mechanical properties of jute fibres through mild alkali treatment as demonstrated by utilisation of the Weibull distribution model** ». Bioresource Technology, (2012), Vol. 107, pp. 222–228.

- [12] R. Narendar et K. P. Dasan, « **Chemical treatments of coir pith: Morphology, chemical composition, thermal and water retention behaviour** ». Composites Part B: Engineering, (2014), Vol. 56, pp. 770–779.
- [13] S. Hemsri, K. Grieco, A. D. Asandei et R. S. Parnas, « **Wheat gluten composites reinforced with coconut fiber** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2012), Vol. 43, pp. 1160–1168.
- [14] A. Espert, F. Vilaplana et S. Karlsson, « **Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2004), Vol. 35, pp.1267–1276.
- [15] E. Franco-Marquès, J. A. Méndez, M. A. Pèlach, F. Vilaseca, J. Bayer et P. Mutjé, « **Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers** ». Chemical Engineering Journal, (2011), Vol. 166, pp. 1170–1178.
- [16] T. P. Mohan et K. Kanny, « **Chemical treatment of sisal fiber using alkali and clay method** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2012), Vol. 43, pp. 1989–1998.
- [17] M. S. Sreekala et S. Thomas, « **Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres** ». Composites Science and Technology, (2003), Vol. 63, pp. 861–869.
- [18] A. K. Bledzki et O. Faruk, « **Creep and impact properties of wood fibre–polypropylene composites: influence of temperature and moisture content** ». Composites Science and Technology, (2004), Vol. 64, pp. 693–700.
- [19] A. Arbelaiz, B. Fernandez, J. A. Ramos, A. Retegi, R. Llano-Ponte et I. Mondragon, « **Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling** ». Composites Science and Technology, (2005), Vol. 65, pp. 1582–1592.
- [20] H. N. Rabetafika, M. Paqot et P. Dubois, « **Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique** ». Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement, (2006), Vol. 10, pp. 187-188.
- [21] B. F. Abu-Sharkh et H. Hamid, « **Degradation study of date palm fibre/polypropylene composites in natural and artificial weathering: mechanical and thermal analysis** ». Polymer Degradation and Stability, (2004), Vol. 85, pp. 967-973.

- [22] N. Djilali, « **Etude et valorisation du grignon d'Olive dans le domaine des composites** ». Mémoire de magister, Université de Bejaia, Algérie, (2008), 92 p.
- [23] H. Djidjelli, « **Etude des propriétés thermiques, mécaniques et diélectriques de nouvelles formulations à base de polychlorure de vinyle (PVC)** ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2003), 88 p.
- [24] Y. Fang, Q. Wang, X. Bai, W. Wang et P. A. Cooper, « **Thermal and burning properties of wood flour poly(vinyl chloride) composite** ». Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (2012), Vol. 109, pp. 1577–1585.
- [25] H. Djidjelli, J.J. Martinez-Vega, J. Farenc et D. Benachour, « **Effect of wood flour content on the thermal, mechanical and dielectric properties of poly(vinyl chloride)** ». Macromolecular Materials and Engineering, (2002), Vol. 287, pp. 611–618.
- [26] Y. Fang, Q. Wang, C. Guo, Y. Song et P. A. Cooper, « **Effect of zinc borate and wood flour on thermal degradation and fire retardancy of Polyvinyl chloride (PVC) composites** ». Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, (2013), Vol. 100, pp. 230–236.
- [27] M. Beztout, A. Boukerrou, H. Djidjelli, C. Barres et F. Fenouillot, « **Effects of acetylation process and cellulose content on the mechanical, thermal, morphological and rheological properties of poly (vinyl chloride)/cellulose composites** ». Cellulose chemistry and technology, (2015), Vol. 49, pp. 517-528.
- [28] N. Rocha, A. Kazlauciuonas, M. H. Gil et J.T. Guthrie, « **Poly(vinyl chloride)–wood flour press mould composites: The influence of raw materials on performance properties** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, (2009), Vol. 40, pp. 653–661.
- [29] K. Mysamy et I. Rajendran, « **Influence of alkali treatment and fibre length on mechanical properties of short Agave fibre reinforced epoxy composites** ». Materials and Design, (2011), Vol. 32, pp. 4629–4640.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le but des travaux présentés dans cette thèse était d'étudier et de développer de nouvelles formulations des composites à base de polychlorure de vinyle renforcé par des fibres de Genêt d'Espagne PVC/GE. Pour cela, notre travail a été réparti en trois parties :

- ✓ Caractérisations des fibres de Genêt d'Espagne: Etudier de l'effet du traitement sur leurs propriétés structurales, physiques, thermiques et morphologique du Genêt d'Espagne.
- ✓ Caractérisations des composites élaborés (PVC/GE): Les propriétés mécaniques, morphologiques, structurale, et physique des composites PVC/GE ont été évaluées en fonction du taux de fibres et du traitement.
- ✓ Etude du vieillissement hydrique et biologique des composites : Le comportement mécanique de nos composites sous l'effet du vieillissement hydrique et biologique avec une étude approfondie de la cinétique d'absorption d'eau ont été étudiés dans cette partie.

Les résultats de la composition chimique des fibres de Genêt d'Espagne ont montré que la cellulose et l'hémicellulose sont les constituants principaux dans le Genêt d'Espagne par un ordre de 40.84 et 33.40 % respectivement.

Les résultats obtenus en infrarouge ont montré que la structure de la fibre de Genêt d'Espagne a changé après le processus de traitement.

Le traitement alcalin des fibres végétales permet d'éliminer des constituants pariétaux. Ceci permet un rapprochement des microfibrilles de cellulose conduisant à une meilleure compacité et une augmentation de la densité. Ceci a été confirmé par des observations par microscope optique de la fibre de Genêt d'Espagne avant et après les processus des traitements.

Le taux d'humidité a diminué après le processus du traitement. Ce comportement est clairement dû à la diminution des groupements hydroxyles, et l'élimination de quelques composants amorphes.

Les résultats de l'analyse par la diffraction des rayons X ont montré une augmentation de l'indice de cristallinité et la taille des cristallites de la fibre de GE après toutes les

modifications mentionnées. Les résultats ont aussi montré que la fibre traitée par NaOH exhibe un indice de cristallinité plus élevé par rapport aux les autres traitements.

L'analyse thermogravimétrique des fibres non traitées et traitées a montré trois stades de dégradation. Une légère augmentation de la température de début de décomposition (Td) de la fibre GE après les modifications chimiques a été observée.

L'étude des propriétés mécaniques de nos composites a montré que la résistance au choc, la contrainte et la déformation à la rupture diminuent avec l'augmentation du taux de fibres (GE), alors que le module d'élasticité croît progressivement. Par ailleurs, une certaine amélioration des propriétés mécaniques des composites après la modification des fibres a été observée. Ceci confirme une amélioration de l'adhésion entre la matrice polymérique et les fibres GE avec le traitement.

L'analyse par la diffraction des rayons X a montré une augmentation du taux de cristallinité des composites avec l'augmentation du taux de fibres. Cependant, une légère augmentation de la cristallinité des composites a été observée avec la modification des fibres.

Les résultats de la densité des composites ont montré une faible diminution de la densité des composites avec l'augmentation du taux de fibres. Cependant, il n'y a pas d'influence du traitement sur la densité des composites.

Le taux d'absorption d'eau dépend du temps et du taux de fibres de Genêt d'Espagne dans le matériau composite. Le traitement des fibres a contribué à une diminution du taux d'absorption d'eau. Les résultats obtenus ont montré aussi que la cinétique d'absorption d'eau des composites PVC/GE approche la loi de Fick (Cas I), alors que les valeurs de coefficient de diffusion, le coefficient de sorption et le coefficient de perméabilité ont diminué sous l'effet du traitement.

La résistance au choc, la contrainte à la rupture et le module ont diminué après absorption d'eau. Cependant, la déformation à la rupture a montré une légère augmentation.

L'étude de la détérioration des composites PVC/GE a montré une diminution de la contrainte à la rupture et le module d'élasticité des composites à fibres non traitées. Cependant, le traitement des fibres a montré une certaine amélioration de la contrainte et la déformation à la rupture des composites.

L'analyse thermogravimétrique de la matrice PVC et des composites PVC/GE a montré deux stades de dégradation. La température de dégradation maximale (T_{dmax}) des composites est affectée par l'addition des fibres de GE en PVC. Cependant, aucun effet significatif sur la dégradation thermique des composites sous l'effet du traitement est observé.

Les résultats de la microscopie à force atomique AFM ont montré une réduction de la rugosité de surface des composites avec une meilleure adhérence fibre-matrice sous l'effet du traitement de surface des fibres de GE.

Perspectives

Perspectives

En termes de perspectives, il serait donc indispensable de compléter ces travaux par les études suivantes:

- ✓ Effectuer une caractérisation rhéologique des composites PVC/GE par l'analyse dynamique mécanique (DMA).
- ✓ Il serait aussi intéressant d'ajouter un agent compatibilisant le polychlorure de vinyle greffé par l'anhydride maléique (PVC -g-AM) pour améliorer l'adhésion fibre/matrice.
- ✓ Enfin et pour améliorer les propriétés de nos composites, nous proposons comme suite à ce travail de thèse, l'addition d'une charge minérale nanométrique (macro-nanocomposites) pour améliorer les propriétés de nos composites.

Résumé

L'utilisation de fibres végétales dans l'élaboration des composites présente de nombreux atouts tels que les impacts environnementaux faibles et les bonnes propriétés mécaniques spécifiques. L'objectif principal poursuivi au cours de cette thèse était de développer et de caractériser un nouveau matériau composite à base de polychlorure de vinyle renforcé par les fibres de Genêt d'Espagne. Le problème de l'incompatibilité d'interface fibre végétale/matrice polymérique a été remédié par un traitement alcalin (NaOH) et un par l'utilisation d'un agent de couplage le vinyltriméthoxysilane.

Dans la première partie de la thèse nous avons étudié l'effet du traitement de surface fibres de Genêt d'Espagne sur leurs propriétés structurale, physique et thermique. L'analyse par la diffraction des rayons X a montré une augmentation de l'indice de cristallinité et la taille des cristallites des fibres après modification. La deuxième partie a été consacrée à l'étude des effets du taux des fibres et de leurs traitements sur les propriétés structurales, mécaniques, thermiques et morphologiques des composites PVC/GE. En outre, les traitements ont amélioré, notamment les propriétés des matériaux composites.

Mots Clés: Composites, Genêt d'Espagne, Polychlorure de vinyle, Traitement de surface.

Abstract

The use of vegetable fibers in the preparation of the composite has many advantages such as low environmental impact and good specific mechanical properties. The main objective in this thesis was to develop and characterize a new composite material based on *Spartium junceum* SJ reinforced poly (vinyl chloride) (PVC). The problem of incompatibility vegetable fiber / polymer matrix has been remedied by an alkaline treatment (NaOH) and by the use of a coupling agent vinyltrimethoxysilane.

In the first part of the thesis, we investigated the effect of surface treatment of *Spartium junceum* (SJ) fibers on their structural, physical and thermal properties. The analysis by X-ray diffraction indicated an improvement in the crystallinity index and the crystallite size of the fibers after modification. The second part was devoted to the study of the effects of fibers content and their treatments on the structural, mechanical, thermal and morphological properties of PVC/SJ composites. Also, the treatments improved notably the properties of the composites.

Keywords: Composites, *Spartium junceum*, Poly (vinyl chloride), Surface treatment.

ملخص

استخدام الألياف النباتية في إعداد المواد المركبة له العديد من المزايا مثل تأثير منخفض على البيئة والخواص الميكانيكية محددة جيدة. الهدف الرئيسي في هذه الأطروحة هو تطوير وإنشاء جيل جديد من المواد المركبة القائمة على البولي فينيل كلورايد عززتها ألياف نبتة الطرطاق. وقد تم تدارك مشكلة عدم التجانس بين الألياف النباتية/البوليمر بعلاج القلوية (هيدروكسيد الصوديوم)، واستخدام vinyltrimethoxysilane.

في الجزء الأول من هذه الرسالة أجرينا درسا تأثير المعالجة السطحية لألياف الطرطاق على خصائصهم الهيكلية، الفيزيائية والحرارية. وأظهر التحليل الأشعة السينية زيادة في مؤشر التبلور وحجم الكريستال للألياف بعد التعديل. وخصص الجزء الثاني لدراسة الآثار المترتبة على كمية الألياف والتعديل على الخصائص الهيكلية، الميكانيكية، الحرارية و المورفولوجية للمواد المركبة (PVC/GE). أيضا المعالجة أظهرت تحسنا في الخصائص المواد المركبة.

كلمات مفتاحية: مواد مركبة، الطرطاق، البولي فينيل كلورايد، المعالجة السطحية.