

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE FERHAT ABBAS DE SETIF**

**THESE**

Présentée à

**LA FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**

Pour obtenir

**Le GRADE DE DOCTEUR D'ETAT**

Option: Génie des Polymères

Par

**Mme ZEBAR-NEKKA Soraya**

**ETUDE DES PROPRIETES D'UN NOUVEAU  
MATERIAU COMPOSITE À BASE DE  
POLYPROPYLENE RENFORCE PAR UNE FIBRE  
VEGETALE LOCALE LE GENÊT D'ESPAGNE**

Soutenue le: 21 / 04 / 2007  
Devant la Commission d'Examen

**Jury:**

**Président:** Pr. BENACHOUR Djafer, Université Ferhat ABBAS, Sétif

**Rapporteur:** Pr. HADDAOUI Nacerddine, Université Ferhat ABBAS, Sétif

**Examineurs:** Pr. BELHANECHÉ-BENSEMRA Naima, Ecole Nationale Polytechnique, Alger  
Dr. DJIDJELLI Hocine, Université Abderrahmane MIRA, Bejaia  
Dr. BENANIBA Med Tahar, Université Ferhat ABBAS, Sétif

## REMERCIEMENTS

Les recherches qui font l'objet de cette thèse ont été menées au Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénieur Université Ferhat Abbas de Sétif, dirigé par Monsieur le Professeur Nacerddine HADDAOUI.

Monsieur le Professeur Nacerddine HADDAOUI, je tiens à vous remercier chaleureusement et vous exprimer ma profonde reconnaissance pour toute l'attention et la confiance que vous m'avez accordées durant ces années de recherche. De m'avoir permis, par tous vos efforts et vos orientations de préparer mon doctorat d'état dans les meilleures conditions. Vos compétences et vos encouragements m'ont été particulièrement précieux.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Djafer BENACHOUR, professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury d'examen dans ce travail. Son enthousiasme permanent, son aide, ainsi que ses conseils qui m'ont soutenue à chaque instant tout au long de ces années.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Madame Naima BELHANECHÉ – BENSEMRA, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, El-Harrach, Alger, pour m'avoir fait l'honneur de rapporter cette thèse.

Je suis honorée de la présence au titre de rapporteurs de Monsieur Hocine DJIDJELLI, Maître de conférence à l'Université de Abderrahmane Mira de Bejaia et de Monsieur Med Tahar BENANIBA, Maître de conférence à l'Université Ferhat Abbas de Sétif.

Je remercie chaleureusement Madame Anne Cécile GERILLET, Maître de conférences à l'Université de Savoie, Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques, Bourget du Lac, pour l'intérêt qu'elle a porté à mes travaux et pour son soutien permanent notamment dans mes moments de séjour au LMOPS.

Je remercie aussi Monsieur Gérard MERLE, Professeur au LMPOS de m'avoir accueilli dans son laboratoire et me faire profiter des ses riches connaissances scientifiques.

Mes remerciements particuliers à Monsieur Fakhri CHEBIRA pour son soutien permanent et ses encouragements.

Enfin, toute ma gratitude à ma famille, notamment, ma mère, mon père et mes enfants Maroua et Med Anis.

Je tiens à dire particulièrement un grand merci à mon mari pour sa gentillesse, sa bonne humeur, son soutien inconditionnel et précieux.

# **SOMMAIRE**

# SOMMAIRE

# Pages

Liste des abréviations utilisées.....	i
Liste des tableaux.....	ii
Liste des figures .....	iii
Liste des schémas.....	x
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>PARTIE THEORIQUE</b>	
<b>I. Fibres végétales</b>	
I.1. Généralités .....	4
I.2. Genêt d'Espagne: " <i>Spartium Junceum</i> - Tertak".....	4
I.3. Composition chimique des fibres végétales.....	6
I.3.1. Cellulose .....	6
I.3.2. Les hémicelluloses .....	8
I.3.3. La lignine.....	9
I.3.4. Les pectines.....	9
I.3.5. La cire .....	10
I.4. Avantages et inconvénients des fibres végétales .....	10
I.5. Applications des fibres végétales .....	11
<b>II. Méthode de modification des fibres végétales</b>	
II.1. Introduction.....	13
II.2. Prétraitement des fibres.....	14
II.3. Traitement des fibres.....	14
II.3.1. Les méthodes physiques de modification de la surface des fibres .....	14
II.3.2. Méthodes chimiques .....	16
II.3.2.1. Changement de la tension superficielle.....	17
II.3.2.2. L'imprégnation des fibres.....	17
II.3.2.3. Les couplages Chimiques .....	17
II.3.2.3.1. Les agents de couplage organiques.....	17
II.3.2.3.2. Les agents de couplage inorganiques.....	20
II.3.2.3.3. Les agents de couplage hybrides organiques – inorganiques.....	20
II.4. Technologie de malaxage.....	25

II.4.1. Processus de malaxage.....	25
II.4.2. Rapport de malaxage.....	27
II.4.3. Additives.....	27
II.4.4. Conditions de malaxage.....	27

### **III. Matériaux composites à base de fibres végétales**

III.1. Généralités.....	29
III.2. Méthodes de fabrication des composites thermoplastiques renforcés par des fibres végétales.....	30
III.3. Les paramètres affectant les propriétés des matériaux composites renforcés par des fibres végétales .....	30
III.3.1. Dispersion de la fibre .....	31
III.3.2. Adhésion fibre-matrice.....	32
III.3.3. Facteur de forme du renfort longueur/ diamètre (L/D).....	37
III.3.4. Orientation des fibres.....	37
III.3.5. Effet de l'humidité .....	39

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **IV. Matériaux utilisés et techniques expérimentales**

IV.1. Matériaux utilisés.....	42
IV.1.1. Polypropylène.....	42
IV.1.2. Le Genêt d'Espagne « <i>Spartium Junceum-Tertak</i> ».....	43
IV.1.3. les agents de couplage.....	43
IV.1.3.1. Silane.....	43
IV.1.3.2. Acide stéarique.....	44
IV.2. La mise en œuvre des matériaux.....	44
IV.2.1. Préparation des fibres de Genêt d'Espagne .....	44
IV.2.1.1. La récolte de l'arbuste de Genêt d'Espagne.....	44
IV.2.1.2. Broyage.....	44
IV.2.1.3. Tamisage.....	44
IV.2.1.4. Extraction des fibres.....	45
IV.2.2. Modification chimique des fibres.....	45
IV.2.3. La préparation des composites.....	47
IV.2.4. Préparation des échantillons.....	47

IV.3. Techniques expérimentales.....	47
IV.3.1. Tests mécaniques.....	47
IV.3.1.1. Tests de traction.....	47
IV. 3.1.2. Tests de résistance au choc.....	48
IV.3.2. Caractérisations rhéologiques.....	49
IV.3.2.1. Détermination de l'indice de fluidité.....	49
IV.3.2.2. L'analyse dynamique mécanique.....	49
IV.3.3. Caractérisations thermiques.....	50
IV. 3.3.1.L'analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	50
IV.3.3.2. L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	50
IV.3.4. Caractérisations morphologiques par le microscope électronique à balayage (MEB).....	51
IV.3.5. Test d'absorption d'eau.....	51
IV.3.6. Caractérisation structurale par infrarouge a transformé de Fourier (IRTF)...	51
<b>V. Resultats et discussion</b>	
V.1. Propriétés mécaniques.....	52
V.1.1. Test de traction.....	52
a) Effet du taux de fibres.....	52
b) Effet du traitement.....	55
V.1.2. Test de choc.....	62
a) Effet du taux de fibres.....	62
b) Effet du traitement.....	63
V.2. Les propriétés rhéologiques.....	65
V.2.1. Indice de fluidité.....	65
a) Effet du taux de fibres.....	65
b) Effet du traitement.....	66
V.2.2. Propriétés dynamiques mécaniques (DMA).....	68
V.2.2.1. Polypropylène.....	68
V.2.2.2. Composites polypropylène/fibres de Genêt d'Espagne.....	71
a) Composites PP/GE à fibres non traitées.....	71
b) Composites PP/GE (70/30) à fibres traitées.....	72
c) Composites PP/GE à fibres traitées avec Z-6020.....	74
V.3. Les propriétés thermiques.....	79

V.3.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	79
a) Effet du taux de fibres.....	79
b) Effet du traitement.....	81
V.3.2. Etude thermique par thermogravimétrie (ATG).....	85
V.3.2.1. Cas du polypropylène.....	85
V.3.2.2. Etude thermique des fibres non traitées et traitées.....	85
V.3.2.3. Etude des propriétés thermiques des composites PP/GE à fibres non traitées.....	91
V.3.2.4. Etude des propriétés thermiques des composites PP/GE à fibres traitées par le Z-6020.....	93
V.3.2.5. Effet des différents traitements sur les propriétés thermiques des composites PP/GE (70/30).....	97
V.4. Etude morphologique de fibres de Genêt d'Espagne et les composites PP/GE	99
V.4.1. Etude de fibres non traitées.....	99
V.4.2. Etude de fibres traitées.....	101
V.4.3. Etude des composites PP/GE à fibres non traitées.....	102
V.4.4. Etude des composites PP/GE à fibres traitées.....	107
V.4.4.1. Fibres traitées par l'acide stéarique.....	107
V.4.4.2. Fibres traitées par Z-6020.....	108
V.5. Etude du caractère hydrophilique des composites polypropylène/fibres de Genêt d'Espagne par le test d'absorption d'eau.....	117
V.5.1. Etude du taux d'absorption d'eau des composites PP/GE.....	117
a) Effet du taux de fibres.....	117
b) Effet de la température.....	118
c) Effet du traitement.....	119
d) Cinétique d'absorption d'eau.....	121
V.5.2. Effet d'absorption d'eau sur les propriétés dynamiques mécaniques des composites PP/GE.....	124
V.5.3. Effet d'absorption d'eau sur les propriétés thermiques: Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	126
V.6. Analyse spectroscopique par infrarouge à transformé de Fourier.....	128
V.6.1. Fibres non traitées.....	128
V.6.2. Fibres traitées par Z-6020.....	129

V.6.3. Fibres traitées par l'acide stéarique.....	132
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>134</b>
<b>PERSPECTIVE.....</b>	<b>137</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>138</b>

## **LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES**

<b>AM:</b>	Anhydride maléique
<b>AS:</b>	Anhydride succinique
<b>ATG:</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>DMA:</b>	Analyse dynamique mécanique
<b>DSC:</b>	Analyse calorimétrique différentielle
<b>GE:</b>	Genêt d'Espagne
<b>IRTF:</b>	Infrarouge a transformée de Fourier
<b>MEB:</b>	Microscope électronique à balayage
<b>PP:</b>	Polypropylène
<b>PP/GE:</b>	Polypropylène/fibres de Genêt d' Espagne
<b>PP-g-AM:</b>	Polypropylène greffé par l'anhydride maléique
<b>UV:</b>	Lumière ultraviolette
<b>(%m):</b>	Pourcentage massique
<b>T<sub>f</sub>:</b>	Température de fusion
<b>T<sub>g</sub>:</b>	Température de transition vitreuse.
<b>T<sub>d</sub>:</b>	Température du début de décomposition
<b>T<sub>dmax</sub>:</b>	Température de décomposition maximale
<b>X<sub>c</sub> (%):</b>	Taux de cristallinité

<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>pages</b>
<b>Tableau I-1.</b> Caractéristiques générales des fibres végétales.....	6
<b>Tableau I-2.</b> Teneur en cellulose de quelques espèces végétales.....	7
<b>Tableau IV-1.</b> Caractéristiques du polypropylène.....	43
<b>Tableau V-1.</b> Comparaison de la température de fusion à différents passages et du taux de cristallinité du PP des composites PP/GE à fibres non traitées.....	81
<b>Tableau V-2.</b> Comparaison de la température de fusion à différents passages et du taux de cristallinité des composites PP/GE à fibres traitées par le Z-6020.....	84
<b>Tableau V-3.</b> Comparaison de la température de fusion à différents passages et du taux de cristallinité des composites PP/GE (70/30) à fibres traitées par l'acide stéarique.....	84
<b>Tableau V-4.</b> Les valeurs cinétiques de la dégradation thermique de fibres de Genêt d'Espagne.....	90
<b>Tableau V-5.</b> Les valeurs cinétiques de la dégradation thermique des composites PP/GE.....	98
<b>Tableau V-6.</b> Valeurs des constantes de la loi de Fick (K et n) des composites PP/GE.....	123
<b>Tableau V-7.</b> Comparaison des valeurs de température et les enthalpies pour différents passages.....	128

<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>Pages</b>
<b>Figure I-1.</b> (a) Image de l'arbuste du Genêt d'Espagne (Région de Sétif), (b) Image de l'organe des fleurs du Genêt 'Espagne.....	5
<b>Figure II-1.</b> Représentation des trois processus de malaxage : a) traitement durant le malaxage, b) et c) traitement avant le malaxage.....	26
<b>Figure III-1.</b> Goutte d'eau à l'équilibre sur une surface solide.....	33
<b>Figure III-2.</b> Représentation schématique du changement de l'orientation des fibres durant l'écoulement. a) Distribution initial aléatoire, b) Rotation avec cisaillement à l'écoulement, c) Alignement durant elongation à l'écoulement.....	38
<b>Figure IV-1.</b> Méthode d'extraction et de traitement des fibres de Genêt d'Espagne.....	46
<b>Figure V-1.</b> Variation de la contrainte à la rupture des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées.....	53
<b>Figure V-2.</b> Variation du module d'élasticité des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées.....	54
<b>Figure V-3.</b> Variation de la déformation à la rupture des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées.....	54
<b>Figure V-4.</b> Variation de la contrainte à la rupture des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées et traitées par le Z-6020.....	57
<b>Figure V-5.</b> Variation du module d'élasticité des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées et traitées par le Z-6020.....	58
<b>Figure V-6.</b> Variation de la déformation à la rupture des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées et traitées par le Z-6020.....	59
<b>Figure V-7.</b> Variation de la contrainte à la rupture des composites PP/GE (70/30) en fonction de la concentration des agents de couplage.....	60
<b>Figure V-8.</b> Variation du module d'élasticité des composites PP/GE (70/30) en fonction de la concentration des agents de couplage.....	60
<b>Figure V-9.</b> Variation de la déformation à la rupture des composites PP/GE (70/30) en fonction de la concentration des agents de couplage.....	61
<b>Figure V-10.</b> Variation de la résistance au choc des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées.....	62

<b>Figure V-11.</b> Variation de la résistance au choc des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées et traitées avec différentes concentrations de Z-6020.....	64
<b>Figure V-12.</b> Variation de la résistance au choc des composites PP/GE (70/30) fonction de la concentration des agents de couplage.....	64
<b>Figure V-13.</b> Variation de l'indice de fluidité des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées.....	65
<b>Figure V-14.</b> Variation de l'indice de fluidité des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées et traitées par le Z-6020.....	67
<b>Figure V-15.</b> Variation d'indice de fluidité des composites PP/GE (70/30) en fonction de la concentration des agents de couplage.....	67
<b>Figure V-16.</b> Variation du module de conservation $E'$ du polypropylène en fonction de la température et à différentes fréquences.....	69
<b>Figure V-17.</b> Variation du module de perte $E''$ du polypropylène en fonction de la température et à différentes fréquences.....	70
<b>Figure V-18.</b> Variation du facteur de perte $\tan \delta$ du polypropylène en fonction de la température et à différentes fréquences.....	70
<b>Figure V-19.</b> Variation du module de conservation $E'$ des composites PP/GE préparés à partir des fibres non traitées, en fonction de la température et à 0,1Hz.....	71
<b>Figure V-20.</b> Variation du facteur de perte $\tan \delta$ des composites PP/GE préparés à partir des fibres non traitées en fonction de la température et à 0,1Hz.....	72
<b>Figure V-21.</b> Variation du module de conservation $E'$ des composites PP/GE (70/30) préparés à partir des fibres traitées avec des agents de couplage, en fonction de la température et à 0,1 Hz.....	73
<b>Figure V-22.</b> Variation du facteur de perte $\tan \delta$ des composites PP/GE (70/30) préparés à partir des fibres traitées avec des agents de couplage en fonction de la température et à 0,1Hz.....	74
<b>Figure V-23.</b> Variation du module de conservation $E'$ des composites PP/GE préparés à partir des fibres traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020, en fonction de la température et à 0,1HZ.....	75
<b>Figure V-24.</b> Variation du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température des composites PP/GE préparés à partir des fibres traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020, à 0,1Hz.....	76

<b>Figure V-25.</b> Variation du module de conservation $E'$ du composite PP/GE/Z-6020 (70/30/1,5) en fonction de la température et à différentes fréquences.....	77
<b>Figure V-26.</b> Variation du facteur de perte $\tan \delta$ des composites PP/GE/Z-6020 (70/30/1,5) en fonction de la température et à différentes fréquences.....	78
<b>Figure V-27.</b> Variation du module de conservation $E'$ des composites PP/GE en fonction du taux de fibres à une température de 80°C et à différentes fréquences.....	79
<b>Figure V-28.</b> Thermogrammes DSC du PP et des composites PP/GE à fibres non traitées.....	80
<b>Figure V-29.</b> Thermogrammes DSC des composites PP/GE à fibres traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020.....	82
<b>Figure V-30.</b> Thermogrammes des composites PP/GE (70/30) à fibres traitées avec différentes concentrations de Z-6020.....	82
<b>Figure V-31.</b> Thermogrammes DSC des composites PP/GE (70/30) à fibres traitées avec différentes concentrations d'acide stéarique.....	83
<b>Figure V-32.</b> Thermogrammes DSC du PP et des composites PP/GE (70/30) avec différents traitements.....	83
<b>Figure V-33.</b> Thermogrammes TG et DTG du Polypropylène.....	85
<b>Figure V-34.</b> Thermogrammes TG des fibres de Genêt d'Espagne non traitées et traitées avec Z-6020 à différentes concentrations.....	87
<b>Figure V-35.</b> Thermogrammes DTG des fibres de Genêt d'Espagne non traitées et traitées avec Z-6020 à différentes concentrations.....	88
<b>Figure V-36.</b> Thermogrammes TG des fibres de Genêt d'Espagne non traitées et traitées avec 1,5 (% m) d'agents de couplage.....	89
<b>Figure V-37.</b> Thermogrammes DTG des fibres de Genêt d'Espagne non traitées et traitées avec 1,5 (% m) d'agents de couplage.....	90
<b>Figure V-38.</b> Thermogrammes TG du PP et des composites PP/GE préparés à partir de fibres non traitées.....	92
<b>Figure V-39.</b> Thermogrammes DTG du PP et des composites PP/GE préparés à partir de fibres non traitées.....	93
<b>Figure V-40.</b> Thermogrammes TG des composites PP/GE (90/10) à fibres non traitées et traitées avec Z-6020 à différentes concentrations .....	94

<b>Figure V-41.</b> Thermogrammes DTG des composites PP/GE (90/10) à fibres non traitées et traitées avec Z-6020 à différentes concentrations.....	94
<b>Figure V-42.</b> Thermogrammes TG des composites PP/GE (80/20) à fibres non traitées et traitées avec Z-6020 à différentes concentrations.....	95
<b>Figure V-43.</b> Thermogrammes DTG des composites PP/GE (80/20) à fibres non traitées et traitées avec Z-6020 à différentes concentrations.....	95
<b>Figure V-44.</b> Thermogrammes TG des composites PP/GE (70/30) à fibres non traitées et traitées avec Z-6020 à différentes concentrations.....	96
<b>Figure V-45.</b> Thermogrammes DTG des composites PP/GE (70/30) à fibres non traitées et traitées avec Z-6020 à différentes concentrations.....	96
<b>Figure V-46.</b> Thermogrammes TG des composites PP/GE (70/30) à fibres traitées avec 1,5 (% m) d'agents de couplage.....	97
<b>Figure V-47.</b> Thermogrammes DTG des composites PP/GE (70/30) à fibres traitées avec 1,5 (% m) d'agents de couplage.....	98
<b>Figure V-48.</b> Observation au microscope électronique à balayage de la fibre de Genêt d'Espagne non traitée, à différents agrandissements ((a) 1000X, (b) 2000X, (c) 3000X).....	100
<b>Figure V-49.</b> Observation au microscope électronique à balayage de la fibre de Genêt d'Espagne traitée avec 1,5 (% m) d'agent de couplage ((a) Z-6020, (b) acide stéarique).....	102
<b>Figure V-50.</b> Observation au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (90/10) à fibres non traitées, à différents agrandissements ((a) 1500X, (b) 2000X).....	103
<b>Figure V-51.</b> Observation au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (70/30) à fibres non traitées, à différents agrandissements( (a) 1500X, (b) 2000X, (c) 3000X et (d) 10000X).....	106
<b>Figure V-52.</b> Observation au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (70/30) à fibres traitées avec 1,5 (% m) d'acide stéarique, à différents agrandissements( (a) 300X et (b) 500X).....	108
<b>Figure V-53.</b> Observation au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (90/10) à fibres traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020, à différents agrandissements( (a) 600X, (b) 700X, (c) 1000X et (d) 2000X).....	110
<b>Figure V-54.</b> Observation au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (70/30) à fibres traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020, à différents agrandissements ((a) 500 X, (b) 1000 X et (c) 2000).....	112

<b>Figure V-55.</b> Observation au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (50/50) à fibres traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020, à différents agrandissements ((a) 500 X, (b) 1000 X).....	113
<b>Figure V-56.</b> Observation au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (90/10) à fibres: (a) non traitées et (b) traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020.....	114
<b>Figure V-57.</b> Observation au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (70/30) à fibres: (a) non traitées et (b) traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020.....	115
<b>Figure V-58.</b> Observation au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (50/50) à fibres: (a) non traitées et (b) traitées avec 1,5 (%(m) de Z-6020.....	116
<b>Figure V-59.</b> Variation du taux d'absorption d'eau des composites PP/GE à fibres non traitées en fonction du temps, à T = 23°C.....	118
<b>Figure V-60.</b> Variation du taux d'absorption d'eau des composites PP/GE (70/30) à fibres non traitées, en fonction du temps et à différentes températures.....	119
<b>Figure V-61.</b> Variation du taux d'absorption d'eau des composites PP/GE (70/30) à fibres traitées avec Z-6020 à différentes concentrations, en fonction du temps, à T = 23°C.....	120
<b>Figure V-62.</b> Variation du taux d'absorption d'eau des composites PP/GE (70/30) à fibres traitées avec l'acide stéarique à différentes concentrations, en fonction du temps, à T = 23°C.....	120
<b>Figure V-63.</b> Variation du taux d'absorption d'eau des composites PP/GE/Agent de couplage (70/30/1,5) en fonction du temps, à T = 23°C.....	121
<b>Figure V-64.</b> Tracé de Diffusion de la Loi de Fick pour les composites PP/GE à fibres non traitées et à fibres traitées avec Z-6020 à T = 23°C.....	123
<b>Figure V-65.</b> Effet d'absorption d'eau (T = 85°C, t = 48h) sur la variation du module de conservation E' du composite PP/GE (70/30) à fibres non traitées, à 0,1Hz.....	124
<b>Figure V-66.</b> Effet d'absorption d'eau (T = 85°C, t = 48h) sur la variation du module de conservation E' pour le composite PP/GE/Z-6020 (70/30/1,5), à 0,1Hz.....	125
<b>Figure V-67.</b> Effet d'absorption d'eau (T = 85°C, t = 48h) sur la variation du module de conservation E' du composite PP/GE/Acide stéarique (70/30/1,5), à 0,1Hz.....	125
<b>Figure V-68.</b> Effet d'absorption d'eau (T= 85°C, t = 48h) sur la variation du thermogramme de DSC pour le composite PP/GE/Z-6020 (70/30/1,5).....	127
<b>Figure V-69.</b> Effet d'absorption d'eau (T= 85°C, t = 48h) sur la variation du thermogramme de DSC pour le composite PP/GE/Acide stéarique (70/30/1,5).....	127

<b>Figure V-70.</b> Spectre IRTF des fibres de Genêt d'Espagne non traitées.....	129
<b>Figure V-71.</b> Spectre IRTF des fibres de Genêt d'Espagne traitées avec 0,5 (% m) de Z-6020.....	130
<b>Figure V-72.</b> Spectre IRTF des fibres de Genêt d'Espagne traitées avec 1 (% m) de Z-6020.....	131
<b>Figure V-73.</b> Spectre IRTF des fibres de Genêt d'Espagne traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020.....	131
<b>Figure V-74.</b> Spectre IRTF des fibres de Genêt d'Espagne traitée avec 2 (% m) de Z-6020.....	132
<b>Figure V-75.</b> Spectres IRTF des fibres de Genêt d'Espagne traitées avec l'Acide stéarique à différentes concentrations.....	133

<b>LISTE DES SCHEMAS</b>	<b>Pages</b>
<b>Schéma I-1.</b> Représentation de la chaîne de cellulose .....	7
<b>Schéma I-2.</b> Liaisons hydrogène inter et intramoléculaires au sein de la fibre de cellulose.....	8
<b>Schéma I-3.</b> Représentation des trois unités composants la lignine.....	9
<b>Schéma I-4.</b> Principales unités glucidiques constituant les pectines.....	10
<b>Schéma II-1.</b> Liaison chimique PP-g-AM/fibre cellulosique.....	19
<b>Schéma V-1.</b> Mécanisme de la réaction entre le silane et la fibre cellulosique.....	56
<b>Schéma V-2.</b> Mécanisme de la réaction entre l'acide stéarique et la fibre cellulosique.....	61

# **INTRODUCTION GENERALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

Les matériaux composites à matrice polymérique ont pris une croissance très importante durant ces dernières années. Ainsi de nouvelles générations de composites se développent à partir de différentes matrices polymériques (thermoplastiques ou thermodurcissables) auxquelles, on associe des renforts organiques ou inorganiques particuliers et/ou fibrillaires.

Le but initial recherché pour les matériaux composites de la première génération a été essentiellement une amélioration des propriétés mécaniques. Cependant, dans un souci de protection de l'environnement et de la santé publique, les matériaux composites de la deuxième génération tendent à intégrer un caractère écologique (ex: matières recyclables ou biodégradables). L'utilisation de fibres végétales comme le bois, le chanvre, le jute et le lin, en remplaçant les renforts synthétiques (fibres de verre, carbone...) dans les composites à matrices polymériques apparaît aujourd'hui comme une alternative fort intéressante. Elle permet d'associer aux propriétés mécaniques intrinsèques d'autres qualités et plus particulièrement [1-3]:

- Un maximum de légèreté lié à la faible densité de la fibre végétale;
- Un coût minimum (abondance des fibres);
- Une bonne compatibilité avec les exigences liées à l'environnement.

Les caractéristiques de structure et de composition chimique des fibres végétales varient d'une espèce à l'autre et avec l'âge de la plante. En effet, la composition des fibres est similaire à celle des parois cellulaires des végétaux dont elles sont extraites. En effet un assemblage:

- D'un biopolymère de structure ou de renfort qui joue le rôle d'armature: la cellulose;
- D'une matrice de nature polysaccharidique fortement associée avec la cellulose par des liaisons hydrogène: les hémicelluloses;
- D'un durcisseur ou d'un rigidifiant, associé à la matrice hémicellulose par des liaisons covalentes: la lignine.

Il est nécessaire de souligner que, selon la plante et l'organe dont elles proviennent, ces matières fibreuses natives présentent une grande variété, non seulement de répartition cellulose-

hémicellulose-lignine, mais, aussi de structure de ces biopolymères; comme par exemple le degré de polymérisation, taux de cristallinité de la cellulose et les ramifications des hémicelluloses. Ces différences de composition et de structure se traduisent en particulier par des différences de morphologie très spectaculaires pour certaines fibres extraites [4].

La mise en valeur des richesses végétales produites par le sol Algérien a largement contribué au développement économique de ce pays. En effet l'alfa, le crin végétal et le liège se trouvent abondants en Algérie. Leurs récoltes et leurs industrialisations sont une source de revenus considérable pour des populations entières. Mais, il reste aussi des sources végétales qui ne sont pas encore utilisées dans l'industrie. La wilaya de Sétif est un espace privilégié pour la mise en place de nouvelles valorisations industrielles des agro-ressources, car il dispose d'une végétation abondante et variée dont: le Genêt d'Espagne.

Le Genêt d'Espagne est intéressant du point de vue économique, car l'arbrisseau est facile à récolter. Cette plante ne nécessite pas beaucoup d'eau et supporte la chaleur. Ces deux conditions sont généralement réunies dans plusieurs régions du pays. L'abondance du Genêt d'Espagne nous permet d'envisager leur possible utilisation pour la production de matériaux composites à base de matrice polymérique et de fibres végétales.

Les fibres végétales, bien qu'elles possèdent de nombreuses qualités, présentent aussi certains inconvénients majeurs lorsqu'il s'agit de les associer aux polymères thermoplastiques. En effet, la présence des groupements hydroxyles à la surface de la fibre lui donne un caractère hydrophile qui les rend non compatibles avec la matrice polymérique à caractère fortement hydrophobe. La modification de la surface des fibres est généralement nécessaire pour créer des liaisons entre la fibre et la matrice [5].

L'objectif de cette thèse est l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau composite à base de polypropylène comme matrice polymérique renforcé par les fibres de Genêt d'Espagne obtenus à partir des tiges de l'arbuste. Les fibres ont été traitées avec le silane

N[3-(-Triméthoxysilyl) propyl] éthylène diamine "Z-6020" et avec l'acide stéarique afin d'améliorer l'affinité et l'adhésion avec le polypropylène. Les composites de polypropylène/fibres de Genêt d'Espagne avec différents taux de fibres et différentes concentrations d'agents de couplage ont été préparés sur mélangeur à deux cylindres. Les composites obtenus ont été soumis à plusieurs techniques de caractérisations à savoir les tests

mécaniques (traction et choc), rhéologiques (indice de fluidité et l'analyse dynamique mécanique (DMA)), thermiques (l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG)), la microscope électronique à balayage (MEB), test d'absorption d'eau et une caractérisation structurale par infrarouge à transformée de fourier (IRTF).

Pour une étude détaillée et approfondie de cette problématique, ce manuscrit est divisé en cinq chapitres.

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

La modification de la surface des fibres végétales peut se faire par des méthodes physiques ou chimiques, ceci est détaillé dans le deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre nous présentons les matériaux composites, les méthodes de fabrication des matériaux composites à base des fibres végétales et les paramètres qui affectent les propriétés des matériaux composites.

Le quatrième chapitre, comprend dans un premier temps les matériaux utilisés, à savoir la matrice du polypropylène, la fibre de Genêt d'Espagne et les agents de couplage. En deuxième lieu les techniques expérimentales utilisés.

Le cinquième chapitre est consacré à la discussion de l'ensemble des résultats obtenus à partir des différents tests effectués.

Enfin, dans la conclusion, nous faisons le bilan des acquis de cette étude et nous en traçons les principales perspectives.

# **CHAPITRE UN**

## **FIBRES VEGETALES**

## Fibres végétales

### I.1. Généralités

Les fibres naturelles sont d'origine végétale (fibres cellulosiques) ou animale (poils et soie). En particulier les fibres végétales possèdent une structure biologique ou la quantité de cellulose est plus élevée dans sa structure. Toutes les fibres végétales et le bois en particulier ont une densité plus faible que celle des fibres synthétiques, par conséquent, leur rigidité relative ou leur contrainte à la rupture est élevée. L'application des fibres végétales dans divers secteurs de l'industrie est bénéfique du fait de leur biocompatibilité et biodégradabilité.

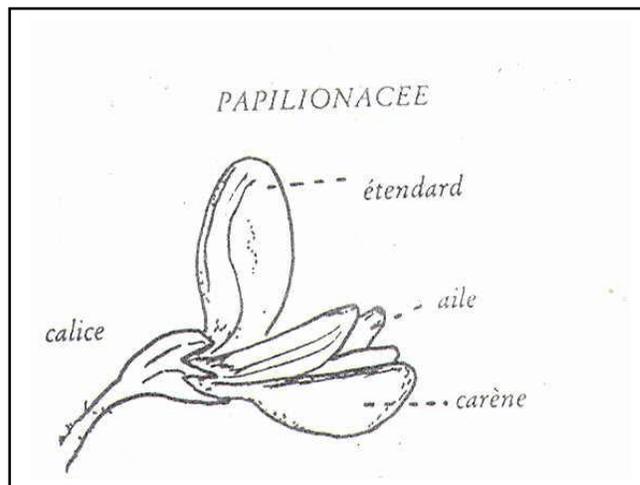
Les fibres végétales ont fait une percée importante dans le domaine de l'automobile. Outre le critère de légèreté auquel répondent idéalement les fibres végétales, ces dernières participent à l'amélioration de la recyclabilité des véhicules et représentent un atout majeur à valoriser dans les démarches d'éco-conception. De nos jours, plusieurs types de fibres végétales sont utilisées dans l'industrie automobile: le lin, le chanvre, le jute, le sisal, le kenaf, le bois où les charges céréales et même le Genêt d'Espagne [3].

### I.2. 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 (figure I-1) [6].



(a)



(b)

**Figure I-1.** (a) Image de l'arbuste du Genêt d'Espagne (Région de Sétif)

(b) Image de l'organe des fleurs du Genêt d'Espagne [6].

Les tiges de genêt d'Espagne sont utilisées en vannerie et produisent des fibres pour la fabrication des cordages et toiles grossières [7]. Le tableau I-1 présente les principales caractéristiques des fibres végétales.

**Tableau I-1.** Caractéristiques générales des fibres végétales [7-9].

Fibres	Longueur de la fibre technique (mm)	Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	Module de traction (GPa)	Déformation maximale (%)
Genêt d'Espagne	50 - 120	5 - 10	22	2,5 - 12
Coton	25	12 - 25	6 - 10	5 - 8
Lin	4 - 8,5	12 - 30	50 - 70	1,3 - 3,3
Chanvre	5 - 40	16 - 50	30 - 60	1,7 - 2,7
Kenaf	2,5 - 4,5	12 - 33	60	1,7 - 2,1
Sisal	100 - 125	100 - 400	9 - 22	3- 14
Banane	4,5 - 10	50 - 250	7 - 20	1,8 - 3,5
Abaca	60	50 - 280	/	2,1 - 2,4
Bois	/	35	10-14,6	/

### I.3. Composition chimique des fibres végétales

Les fibres végétales sont principalement composées de cellulose, d'hémicellulose et de la lignine. La proportion d'holocellulose (cellulose, hémicellulose) et de la lignine varie selon la nature des fibres (Genêt d'Espagne, kenaf, sisal etc...).

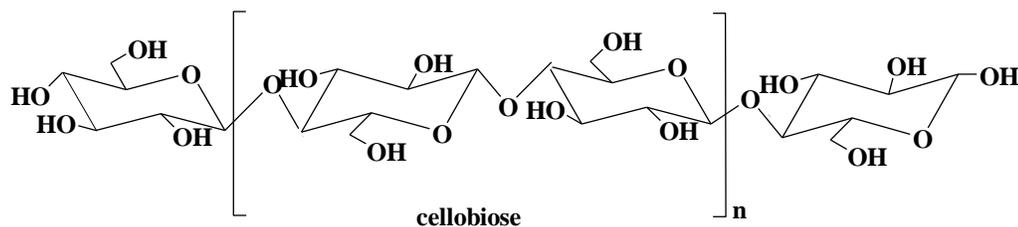
#### I.3.1. Cellulose

La cellulose est le constituant principal de toutes les fibres végétales, son taux varie de 17% à 99%. C'est la molécule organique naturelle la plus abondante sur la terre [8, 10]. Le tableau I-2 présente la teneur en cellulose de quelques espèces végétales.

**Tableau I-2.** Teneur en cellulose de quelques espèces végétales [8, 11].

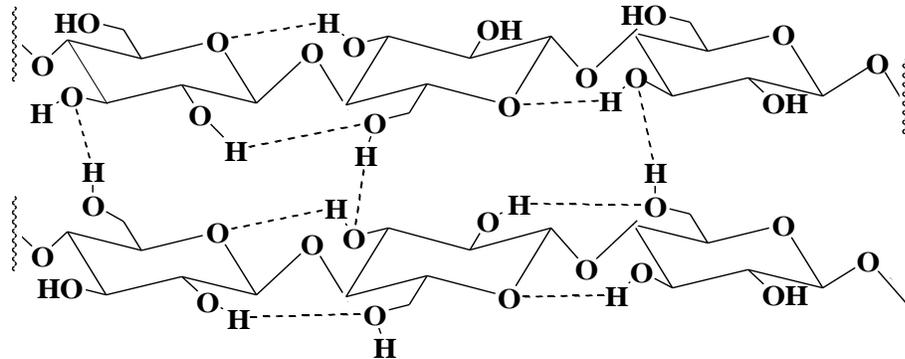
Espèce végétale	Teneur en cellulose (%)
Genêt d'Espagne	52
Coton	95 - 99
Lin	70 - 75
Bambon, Blé (paille)	40 - 50
Mais	17 - 20
Jute	64,4
Flax	64,1
Sisal	65,8
Ramie	68,6
Bois	45

La cellulose est une macromolécule à très longue chaîne stéréorégulière formée de maillons de glucose. Ce polymère est renouvelable, de ce fait, représente un grand intérêt du point de vue industriel. La cellulose est un polysaccharide de la série des  $\beta$ -D glucanes. Son motif répétitif est le cellobiose (schéma I-1). Il est constitué de deux  $\beta$ -D- glucopyranoses dans leur conformation chaise  ${}^4C_1$  et lié par une liaison glycosidrique  $\beta$  [8].

**Schéma I-1.** Représentation de la chaîne de cellulose [8].

Les nombreux groupements hydroxyyles sont responsables du comportement physico-chimique de la cellulose. Ils sont capables de former deux types de liaisons hydrogène selon la

position de l'unité glucose. Elles existent entre deux fonctions hydroxyles adjacentes présentes dans la même chaîne de cellulose (liaisons intramoléculaires) et entre celles issues de chaîne adjacentes (liaisons intermoléculaires) (schéma I-2) [12]. Ces derniers sont responsables de la formation des microfibrilles. Toutes ces contraintes font de la cellulose une molécule fibrillaire et partiellement cristalline [11].



**Schéma I-2.** Liaisons hydrogène inter et intramoléculaires au sein de la fibre de cellulose [12].

La cellulose cristalline est l'un des polymères ayant le module d'élasticité le plus élevé, soit environ 136 GPa à comparer au 75 GPa de la fibre de verre. Cette rigidité provient de la structure cristalline qui suit un agencement supramoléculaire hélicoïdal très ordonné [13, 14].

### I.3.2. Les hémicelluloses

Sont des polysaccharides complexes de faible poids moléculaire soluble en milieu alcalin [11].

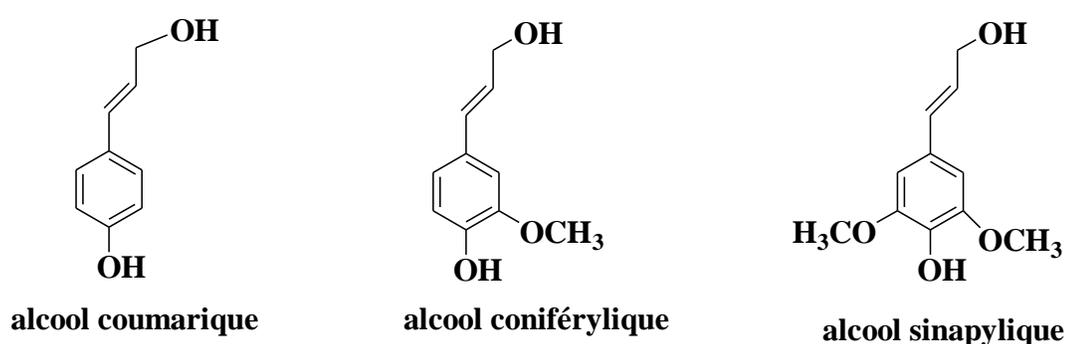
L'hémicellulose diffère de la cellulose en trois aspects importants:

- L'hémicellulose contient plusieurs unités de sucres différentes, alors que la cellulose ne contient que l'unité de 1,4-  $\beta$ -D glucopyranose;
- Elle présente un débranchement considérable de la chaîne, par contre la cellulose est un polymère linéaire;
- Le degré de polymérisation de la cellulose native est de 10 à 100 fois supérieur à celui de l'hémicellulose [8].

### I.3.3. La lignine

La lignine est la matière organique renouvelable la plus abondante à la surface de la terre après la cellulose. Elle est constituée de polymères phénoliques tridimensionnels, amorphes possédant trois unités différentes: l'alcool coumarique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (schéma I-3) [11].

A l'inverse de la cellulose, la lignine ne comporte pas des motifs répétitifs et possède une grande diversité de liaisons intermonomériques.



**Schéma I-3.** Représentation des trois unités composants la lignine [11].

La composition de la lignine change selon la nature des espèces végétales. Pour le même végétal, elle varie selon qu'il s'agit de lignine de la lamelle ou de celle des parois des fibres. La structure complexe de la lignine comprenant de nombreuses fonctions phénoliques, hydroxyles et éthers explique sa grande réactivité. Cependant, leur accessibilité est limitée par la conformation tridimensionnelle du réseau moléculaire mais aussi par la distribution de ce polymère parmi les autres constituants de la paroi cellulaire de la matière. Par exemple, avec les hémicelluloses, la lignine forme des complexes à l'aide de liaisons covalentes et hydrogène [15].

### I.3.4. Les pectines

Les pectines sont des macromolécules glucidiques composés essentiellement de l'acide galacturonique. Cependant, d'autres sucres sont également présents tels que le  $\beta$ -D – galactose, le  $\beta$ -D–glucose, le  $\alpha$ -L–arabinose, le  $\beta$ -D–xylose, le  $\alpha$ -D–fucose et le  $\beta$ -L–rhamnose (schéma I-4) [11].

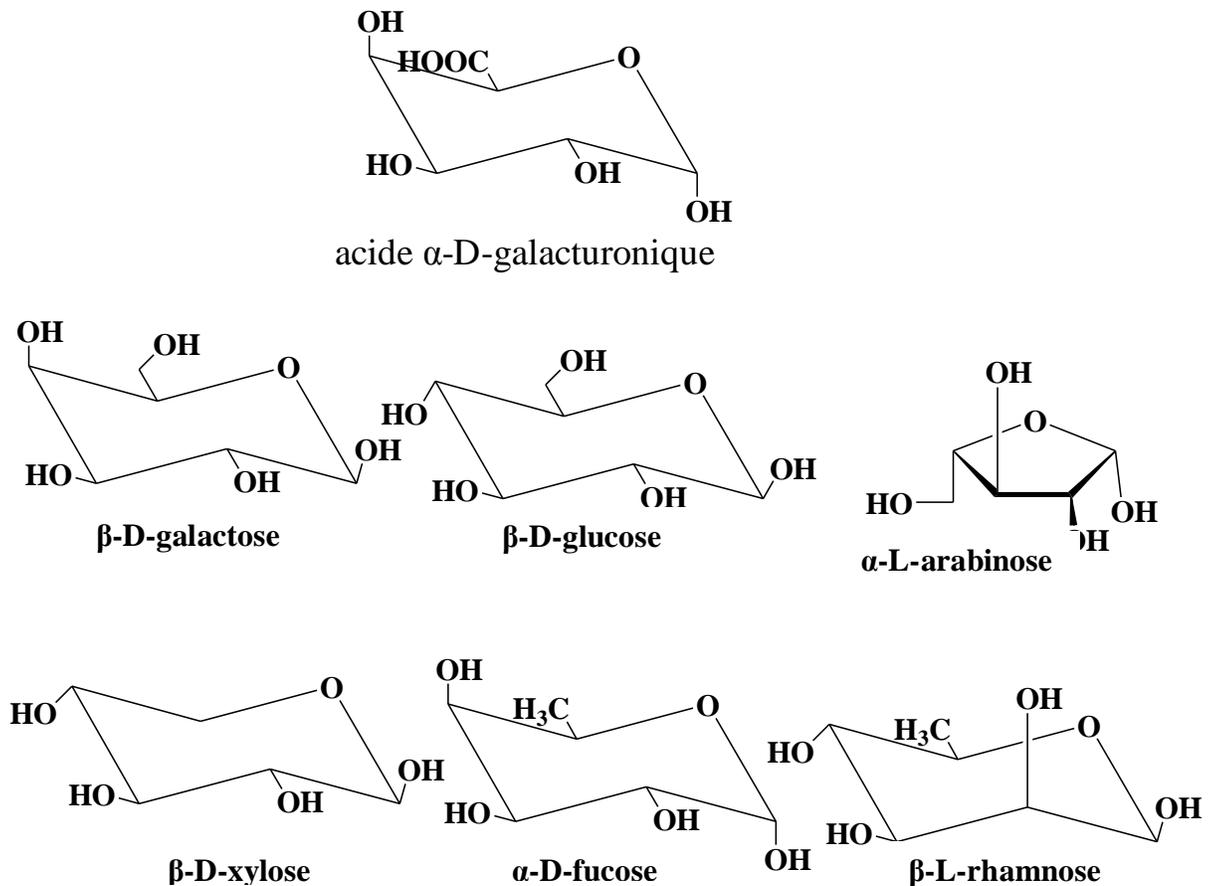


Schéma I-4. Principales unités glucidiques constituant les pectines [11].

### I.3.5. La cire

La cire est une partie des fibres qui peut être extraite avec une solution organique. Elle est constituée de différents types d'alcools, lesquels sont insolubles dans l'eau et se gonflent dans plusieurs acides [8].

## I.4. Avantages et inconvénients des fibres végétales

Les principaux avantages des fibres végétales sont les suivants [16-19]:

- Faible densité;
- Faible coût ou coût modéré;
- Fibres renouvelables par culture;

- Faible consommation d'énergie pour leur production;
- Fibres biodégradables;
- Stock disponible important;
- Découpage et usinage faciles.

Grâce à un compromis idéal rigidité/résistance/légèreté, les composites renforcés par des fibres végétales concurrencent efficacement les matériaux traditionnels incorporant des charges ou fibres minérales.

Par contre, à ces avantages sont associés les inconvénients suivants [16, 17]:

- Fibres hydrophiles;
- Stabilité thermique limitée;
- Gonflement de fibres;
- Propriétés non constantes des fibres, elles dépendent des conditions climatiques.

## **I.5. Applications des fibres végétales**

L'utilisation des fibres végétales dans les matériaux composites est de plus en plus courante, notamment dans l'industrie d'automobile. Ces principales applications sont les suivantes [20]:

- Garnissage des coffres;
- Revêtement pour plancher;
- Revêtement pour parois intérieures;
- Revêtement pour passage des roues;
- Revêtement de garnissage pour plage arrière;
- Habillage des sièges;
- Garnitures;
- Housses;
- Rembourrages en mousse;

- Filtre à huile (pour la transmission);
- Moquette de garnissage des panneaux de portières,
- Capitonnage des panneaux de portières routières et ferroviaires;
- Tableaux de bord (injection de granulés).

La firme Mercedes-Benz utilise des composites renforcés par des fibres de lin et de sisal pour les garnitures intérieures des portières de la Mercedes classe A.

Les constructeurs français; Renault et Citroën présentent la tablette arrière de la Mégane et les panneaux de portes de l'habillage du coffre de la Xantia respectivement.

## **CHAPITRE DEUX**

# **METHODE DE MODIFICATION DES FIBRES VEGETALES**

## Méthode de modification des fibres végétales

### II.1. Introduction

Les composites polymère/fibres végétales sont produits par mélangeage des fibres avec le polymère, ou par l'addition des fibres végétales comme renfort à la matrice polymérique. L'interface fibre/matrice joue un rôle essentiel sur les propriétés des matériaux composites. Une des caractéristiques importantes de l'interface entre les fibres cellulosiques et la matrice polymérique, provient de la nature même du constituant cellulosique [21]. La présence de groupements hydroxyles à la surface des fibres rend les fibres végétales très hydrophiles. Ainsi, les matériaux composites obtenus sont très sensibles à l'humidité [22].

D'autres part, les fibres végétales ont à la surface des substances peu compatibles avec la matrice (graisses, cires ...). Les fibres sont généralement associées les unes aux autres par la lignine, sous forme de faisceaux, qui empêche l'enrobage complet de la fibre par la matrice.

Pour pallier à cet inconvénient et parvenir à une parfaite dispersion de la fibre dans la matrice polymérique et une amélioration de l'adhésion entre les fibres végétales et les matrices thermoplastiques, il est apparu intéressant de modifier les fibres végétales en les traitants au moyen des agents de couplage [23, 24].

Les agents de couplage sont des molécules hybrides qui forment des ponts moléculaires à l'interface de deux substrats qui sont habituellement mais pas exclusivement une fibre organique et une matrice polymérique organique [25].

En général, les mécanismes de couplage dépendent du type de l'agent de couplage, du substrat, du solvant ainsi que du liant. En fait les mécanismes suivants ont été proposés: liaisons covalentes, enchevêtrements entre les chaînes du polymère et interactions secondaires fortes comme dans le cas des liaisons hydrogène [26]. Le polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-AM), styrène-éthylène-butylène styrène fonctionnalisé par l'anhydride maléique (SEBS-g-MA) et le styrène-anhydride maléique (SMA) agissent comme des compatibilisants pour les composites PP/fibres cellulosiques [27].

D'autres substances à activité superficielle sont utilisées comme agent de traitement des fibres végétales pour modifier la tension interfaciale à la séparation des phases et favoriser les interactions renfort-matrice. Un excellent exemple est fourni par l'acide stéarique et ses sels métalliques: leur effet peut être décrit tout simplement par l'accroissement de la mouillabilité des fibres au sein du polymère.

Le traitement de surface comporte deux étapes qui sont: le prétraitement qui a pour rôle de nettoyer la surface des fibres et le traitement qui a pour but de modifier la surface des fibres afin d'améliorer l'adhésion avec la matrice.

## **II.2. Prétraitement des fibres**

Les fibres végétales présentent une surface recouverte de graisses, de ciments pectoligneux, de cires et d'autres composés organiques. En vue de les utiliser comme renfort pour les matériaux composites, ces fibres doivent subir un prétraitement dont le rôle est de nettoyer la surface des fibres et d'améliorer la surface d'accrochage en augmentant le degré de fibrillation.

## **II.3. Traitement des fibres**

La qualité d'interface fibre-matrice est significative pour l'application des fibres végétales comme agent de renforcement des matrices polymériques. 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 [8].

Ces modifications ont pour objectif de:

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

### **II.3.1. Les méthodes physiques de modification de la surface des fibres**

Les méthodes physiques tels que le calandrage, l'étirement, les traitements thermiques et autres techniques n'entraînent pas de modification chimique. Cependant, les traitements physiques induisent un changement des propriétés structurales et surfaciques de la fibre cellulosique ou de la matrice polymérique [8].

Les agents dispersifs (cires, paraffines) sont largement utilisés 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).

Les traitements par décharges électriques (corona, plasma froid) sont très efficaces pour les polymères non polaires comme les polyoléfines. Le traitement corona est une technique d'activation de surface par oxydation. Cela se traduit par une augmentation de la concentration des groupements aldéhydes lors de l'activation de la surface des fibres. On obtient sensiblement le même type d'activation avec les plasmas froids [8, 28]. Cependant, d'après le type et de la nature du gaz utilisé, une variété de modifications possibles peut être atteinte. L'oxygène entraînera la formation de groupes plutôt acides (accepteurs d'électrons), alors que l'azote ou l'ammoniac entraînera la formation de groupes plutôt basiques (donneurs d'électrons) [8, 28, 29].

**Gassan** et **Gutowski** [30] ont étudié l'effet du traitement par décharge électrique et lumière ultraviolette (UV) sur les propriétés des composites époxyde/fibres de jute. Les résultats ont montré que les fibres traitées par corona augmentent légèrement l'énergie libre de surface des constituants polaires avec l'augmentation de l'énergie de traitement, ceci est dû à la difficulté du traitement avec corona.

Pour améliorer les propriétés mécaniques des composites époxyde/fibres de jute, un compromis doit être obtenu entre l'augmentation de la polarité de la surface des fibres et la diminution de leur rigidité causée par une oxydation excessive de la surface des fibres lors du traitement (corona, UV). Aux conditions de traitement optimales, une augmentation de 30 % est obtenue pour la contrainte en flexion des composites.

La mercerisation, bien que ce ne soit pas vraiment une technique " physique ", c'est une ancienne technique de modification chimique. Elle est largement utilisée dans l'industrie de textile et de coton. En effet, c'est un traitement alcalin pratiqué sur les fibres cellulosiques [8, 31 - 33].

Par ailleurs **Bledzki** et ses collaborateurs [34] se sont intéressés à l'étude de l'effet de mercerisation et l'application de l'agent de couplage polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-AM) sur les propriétés des composites unidirectionnels. Dans ce travail, deux types de fibres et de matrices sont utilisés, les fibres de flax et hemp et les matrices: résine époxyde et polypropylène. Les propriétés mécaniques (la résistance à la traction, module d'Young et la déformation à la rupture) sont affectées par les conditions de mercerisation tels que la concentration de NaOH, la température et le temps de traitement.

L'application des fibres de hemp traitées par mercerisation, utilisées dans le sens unidirectionnel d'époxyde, influence significativement les propriétés de ces composites. Avec l'utilisation des conditions optimales de mercerisation (22 % NaOH, temps 60 min, température de 4°C), le module en flexion a augmenté de 100 %.

L'utilisation des fibres de flax traitées par mercerisation et PP-g-AM dans les composites de polypropylène montre une augmentation significative de la contrainte en flexion.

### II.3.2. Méthodes chimiques

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. Le couplage réalisé permet l'association des fibres cellulosiques fortement hydrophiles avec les polymères hydrophobes. **Bledzki** et **Gassan** [8] ont classé les mécanismes de couplage dans les matériaux comme suit:

- Aux faibles épaisseurs: les agents de couplage éliminent les couches superficielles;
- Les couches déformables: les agents de couplage produisent des couches solides et flexibles;
- Les couches contraintes: les agents de couplage développent une région à l'interphase fortement réticulée. Le module de l'interphase est intermédiaire entre le polymère et le substrat.
- Le mouillage: les agents de couplage améliorent la mouillabilité entre le polymère et le substrat par diminution de l'angle de contact entre les deux matériaux.

- Les liaisons chimiques: les agents de couplage créent des liaisons covalentes entre le polymère et le substrat.
- Effet acide-base: les agents de couplage affectent l'acidité de la surface du substrat.

### **II.3.2.1. Changement de la tension superficielle**

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 insaturé/fibres de jute modifiées avec l'acétate de polyvinyle présentent de meilleures propriétés mécaniques et une résistance à l'humidité [8].

### **II.3.2.2. L'imprégnation des fibres**

Une bonne adhésion entre les fibres et le polymère est obtenue par l'imprégnation des fibres dans une matrice de polymère compatible avec le polymère du composite. Pour cela, on utilise des solutions de polymère où on disperse un polymère de faible viscosité. Le nombre réduit de solvants dans lesquels les polymères sont solubles limite l'utilisation de l'imprégnation par les solutions [8, 35].

### **II.3.2.3. Les couplages chimiques**

La méthode de couplage chimique est la méthode la plus importante des techniques de modification chimique, laquelle améliore l'adhésion interfaciale. La surface des fibres est traitée avec un composé qui forme des ponts chimiques entre les fibres cellulosiques et le polymère.

Les agents de couplages se divisent en trois grandes catégories: les composés organiques, les inorganiques et les hybrides organiques- inorganiques.

#### **II.3.2.3.1. Les agents de couplage organiques**

Ils sont les plus utilisés pour les composites formulées à partir des fibres cellulosiques. Ils contiennent dans leurs structures moléculaires des groupes bi ou multifonctionnels. Ces groupes fonctionnels tel que (-N=C=O) d'isocyanates, [-(CO)<sub>2</sub>O-] de l'anhydride maléique et (-Cl) des dérivés de dichlorotriazine interagissent avec les groupes polaires (-OH) de la cellulose et de la lignine pour former des liaisons covalentes ou hydrogène [36].

Lu et ses collaborateurs [37] ont présenté un travail concernant l'effet des couplages chimiques sur les propriétés du composite polymère/fibres de bois. Les résultats ont montré que le traitement avec un composé contenant des groupes méthylols ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) aboutit à la formation de liaisons covalentes stables et de liaisons hydrogène avec les fibres cellulosiques.

Les traitements aux isocyanates sont les plus étudiés [26, 35, 38-42]. Ils permettent une amélioration des propriétés physico-mécaniques soit par modification des fibres cellulosiques ou soit de la matrice polymérique (polychlorure de vinyle (PVC) ou polystyrène (PS)).

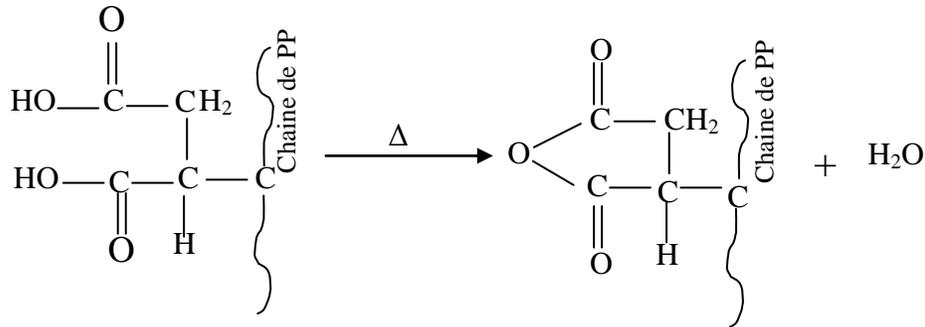
Les traitements aux anhydrides comme l'anhydride maléique (AM), l'anhydride succinique (AS) [43, 44] sont très utilisés dans les composites à base de fibres cellulosiques. Les anhydrides possèdent deux groupes fonctionnels. Les deux groupes carboxyles peuvent se lier à la surface de la fibre cellulosique par estérification ou par liaison hydrogène. L'anhydride maléique, en plus des carboxyles, contient une double liaison ( $\text{C}=\text{C}$ ). Cette structure conjuguée augmente beaucoup la réactivité de greffage de la double liaison carbone-carbone sur le noyau hétérocyclique avec la matrice polymérique par l'addition conjugué d'un radical initiateur [23].

Cependant, la chaîne hydrocarbonée de l'AM est plus courte que celle de la matrice polymérique et la fibre cellulosique. Cette chaîne réduite de l'AM atténue les améliorations d'adhésion et conduit à son utilisation dans les copolymères greffés [45, 46].

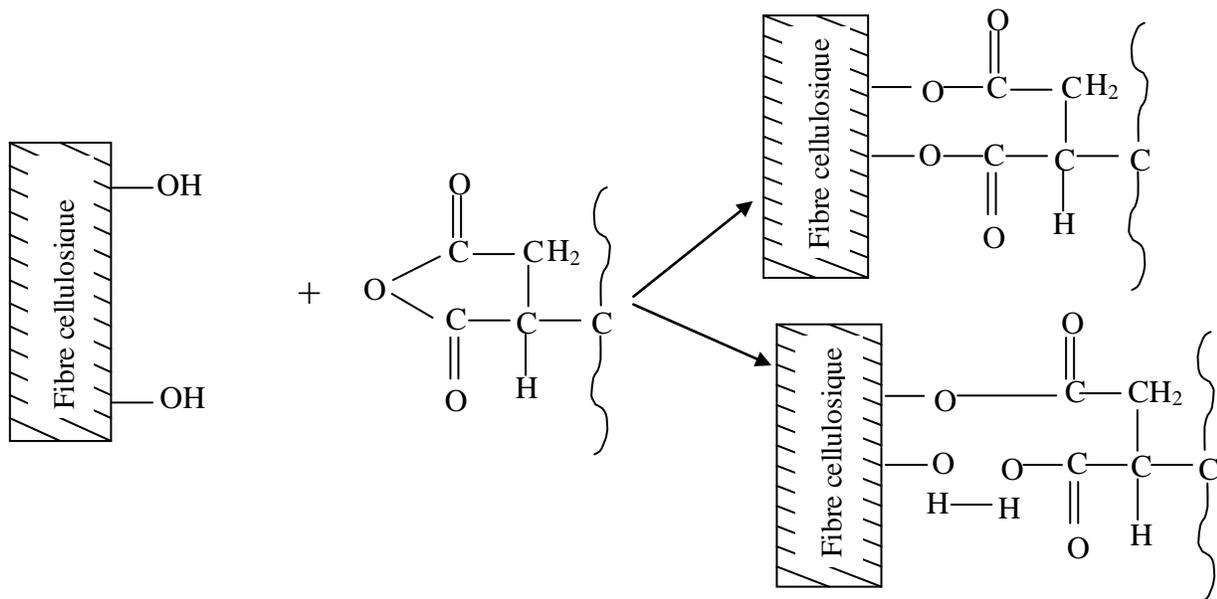
Les applications du greffage de l'AM se font sur plusieurs polymères (polystyrène (PS), polyéthylène (PE), polypropylène (PP) et styrène-éthylène-butylène styrène (SEBS)). Le polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-AM) est le copolymère greffé le plus largement utilisé dans les composites à base de fibres végétales [23, 47].

Le processus de liaison de (PP-g-AM) avec la fibre cellulosique est représenté sur le schéma II-1 [8]. Le mécanisme de la réaction peut être divisé en deux étapes:

a- Activation du copolymère par chauffage (à T= 170°C)



b- Estérification de la cellulose



**Schéma II-1.** Liaison chimique PP-g-AM/fibre cellulosique [8].

Les copolymères greffés sont produits de deux façons: L'agent de couplage réticule une partie de la matrice polymérique à la surface de la fibre cellulosique et il y'a formation d'un copolymère non polaire. Où, il modifie la polarité de la matrice en la greffant avec des monomères polaires et dans ce cas forme un copolymère greffé.

Ils existent plusieurs méthodes de greffage; la malénisation, l'acétylation et le greffage par le méthacrylate ou d'autres agents de couplage [37].

Un nombre important de travaux a été consacré aux composites contenant du polypropylène greffé par l'anhydride maléique qui est l'agent de couplage le plus efficace [23, 48, 49]. Il est à noter que les polymères maléatés sont habituellement enrobés sur les fibres cellulosiques avant leur mélange avec la matrice polymérique ou tout simplement incorporés au mélange sous forme de poudre.

Le nombre d'acidité, qui représente la quantité de fonctionnalité dans l'agent de couplage et la masse moléculaire sont les deux propriétés importantes qui influencent l'efficacité du (PP-g-AM) dans le matériau composite. Généralement, le (PP-g-AM) avec une masse moléculaire et un nombre d'acidité élevés améliore efficacement les propriétés mécaniques du matériau composite.

Les acides acryliques et méthacrylates présentent une structure qui, à cause de ses similitudes avec l'anhydride maléique, favorise une forte adhésion interfaciale [44].

La triazine et ses dérivées réagissent avec les groupes polaires des fibres cellulosiques, grâce à la formation de liens covalents (remplacement d'un chlore -Cl). La réduction du nombre de groupes hydroxyles, du caractère hydrophile de la surface et la création d'un réseau entremêlé limitent la prise d'humidité et le gonflement des fibres cellulosiques [47].

L'acétylation et la stéaration sont des procédés assez similaires qui permettent un gain de poids polymérique plus ou moins important, en modifiant la surface (énergie libre, capacité d'interaction polaire). L'acétylation est souvent présentée comme un moyen simple pour améliorer la stabilité dimensionnelle et la résistance à l'eau des matériaux composites [21, 48].

#### **II.3.2.3.2. Les agents de couplage inorganiques**

Les silicates permettent la création d'une certaine compatibilité entre la fibre cellulosique et le polymère. Ce type d'agent de couplage agit plutôt comme un agent dispersif qui contrebalancerait la polarité de la surface des fibres [49- 51].

#### **II.3.2.3.3. Les agents de couplage hybrides organiques – inorganiques**

Les agents de couplage hybrides organiques–inorganiques sont des composés à structure hybride. Par exemple les titanates, contiennent du titane au centre et une partie organique qui entoure cet atome inorganique dont la fonctionnalité organique régit l'efficacité du couplage. Les silanes et les titanates ont été employés dans les matériaux composites. En particulier, les silanes, qui sont généralement dévolus aux composites renforcés avec des fibres de verre, agissent

comme un agent dispersif mais leur couplage permet aussi d'améliorer la stabilité thermique ou dimensionnelle de certains composites [52, 53].

Les traitements réalisés par des titanates ont abouti à des résultats intéressants par la mise en évidence d'une faible reprise d'eau et par l'augmentation de certaines propriétés mécaniques [23, 54].

Les silanes de formule générale  $R-Si(OR')_3$ , sont des agents de couplage organiques-inorganiques qui donnent de bonnes performances et sont utilisés dans les matériaux composites à base de fibres cellulosiques. L'attachement du silane aux groupes hydroxyles de la cellulose ou de la lignine est effectué directement aux groupes alkoxy ( $-OR'$ ) attachés au silicium ou par son produit hydrolysé (silanol) par des liaisons hydrogène ou par des liaisons d'éthers [25, 55]. Le groupe fonctionnel R dans le silane aussi influence l'action du couplage.

Les dichlorotriazines et ses dérivés ont des groupes multifonctionnels dans leur structure moléculaire. Ces groupes ont différentes fonctions dans la réaction de couplages. Sur le noyau hétérocyclique, les chlorines réactives réagissent avec les groupes hydroxyles ( $-OH$ ) des fibres cellulosiques et forment des liaisons d'éther entre la phase cellulosique et l'agent de couplage.

L'électronégativité de l'azote lie le groupe hydroxyle à travers la liaison hydrogène. Sur la chaîne alkyle, les doubles liaisons ( $C=N$ ) forment des liaisons covalentes avec la matrice polymérique par greffage. Au même moment, l'électronégativité de l'azote dans les groupes amines et d'oxygène dans les groupes carboxylates lient la phase cellulosique travers la liaison hydrogène.

Les études menées par **Mani** et **Satynarayana** [56] ont montré une amélioration de 30 % de la contrainte à la rupture et de 9 % du module, dû au traitement des fibres de sisal par le 3-aminopropyltriéthoxysilane.

Les études réalisées par **Lee** et **Ohkita** [57] sur les composites polycaprolactone (PCL)/farine de bois et polybutylène succinate-butylène-carbonate (PBSC)/farine de bois ont montré que les propriétés en traction sont améliorées par l'addition du compatibilisant (PCL-g-AM) aux composites. La résistance à la traction et le module d'Young ont augmenté de 13 à 27 MPa et de 581 à 1011 MPa pour PCL/farine de bois (50/50) respectivement et de 17 à 28 MPa et 814 à 1007 MPa pour les composites PBSC/Farine de bois (50/50), avec l'incorporation de 5 % de (PCL-g-AM). La déformation à la rupture a aussi augmenté de 4 à 7 % et de 3 à 6 % pour les deux matériaux respectivement.

**Ray** et ses collaborateurs [58] se sont intéressés à l'étude des propriétés mécaniques des composites vinylester renforcés par les fibres de jute qui ont subi un traitement alcalin. Les fibres de jute traitées avec 5 (% m) de NaOH à la température ambiante pour différents temps, montre une amélioration des propriétés des composites. Les fibres traitées ont une faible quantité d'hémicellulose, une cristallinité élevée et une réduction des défauts. Les résultats ont montré une amélioration des propriétés des fibres à des temps de traitement de 6-8 heures; alors que les composites ont des meilleures propriétés à un taux de fibres de 35 (% m) traitées pendant 4 heures.

**Zhou** et ses collaborateurs [59] par une étude systématique révèlent la présence d'une adhésion interfaciale remarquable dans un système constitué d'une matrice polypropylène et des fibres de sisal greffé avec le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

**Zafeiropoulos** et ses collaborateurs [60] ont essayé d'établir des corrélations entre les caractéristiques mécaniques des composites polypropylène/fibres de flax traitées par l'acide stéarique ou modifiées par acétylation. Les auteurs ont mis en évidence des modifications engendrées par les traitements appliqués au domaine interfacial séparant les fibres et la matrice polypropylène. Ainsi, ils observent une amélioration importante du transfert de contrainte à l'interface surtout lorsque le temps du traitement est réduit. Ils indiquent que l'augmentation du temps d'imprégnation des fibres par l'acide stéarique pourrait conduire à une détérioration de la résistance des fibres.

**Fung** et ses collaborateurs [61] ont présenté l'effet de la modification de l'interface sur les propriétés des composites polypropylène/fibres de sisal. Les effets de malénisation de la matrice et du taux de fibres sur la transformation, les propriétés mécaniques et morphologiques des composites polypropylène/fibres de sisal ont été étudiés. Il a été trouvé que (PP-g-AM)/fibres de sisal présentent une faible viscosité par rapport au polypropylène/fibres de sisal pour un même taux de fibres. L'étude avance aussi une amélioration de la résistance à la traction, due à l'existence des liaisons interfaciales avec le PP-g-AM.

**Herrera** et **Conzalèz** [62] ont étudié le comportement mécanique du polyéthylène à haute densité (PEHD) renforcé par les fibres cellulosiques. L'adhésion fibre-matrice est améliorée par la modification de la surface des fibres en utilisant un traitement alcalin et la préimprégnation du mélange (matrice/fibres) avec le silane. L'utilisation du silane comme agent de couplage pour

développer des interactions chimiques, améliore l'adhésion fibre–matrice. Cependant, il a été trouvé que la résistance et la rigidité des composites dépendent de la quantité de silane déposée sur la surface des fibres. Dans le sens longitudinal des fibres, on obtient une augmentation des propriétés mécaniques (traction et flexion) de 3 à 43 %, alors que dans le sens transversal l'augmentation est supérieure à 50 % par rapport aux propriétés des composites préparés à partir des fibres non traitées.

**Abdul Khalil** et **Ismail** [63] ont présenté un travail concernant l'effet du traitement par acétylation et par silanisation sur la dégradation biologique des composites polyesters renforcés par des fibres naturelles (l'huile de palme), à un taux de 45 (% m) de fibres. Les mats de fibres ont été modifiés par acétylation ou traités avec 5 (% m) de 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane dans une solution de méthanol. Les tests ont été effectués pendant 3, 6 et 12 mois d'exposition souterraine pour évaluer l'effet des micro-organismes sur les propriétés des composites. Selon les tests effectués, la variation des propriétés en traction dépend du traitement de la fibre. Avec les fibres non traitées, une diminution des propriétés en traction a été observée. Les composites avec les fibres ayant subi acétylation n'ont pas présenté de pertes des propriétés durant ces tests. Le traitement par le silane montre aussi une protection efficace des composites.

**Mishra** et ses collaborateurs [64] ont étudié les propriétés mécaniques des composites époxyde/fibres de jute non traitées et traitées avec 0,7 (% m) de solution de textone ( $\text{NaClO}_2$ ), 1 (% m) d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) et acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) pendant deux heures. Les résultats ont montré que les composites avec 50 (% m) de fibres traitées présentent de bonnes caractéristiques en flexion et aux chocs en comparaison avec les composites à fibres non traitées. Ceci, est attribué à la bonne adhésion entre les fibres traitées et la matrice polymérique. Les composites deviennent plus hydrophobique et résistant dû à la diminution de la lignine. Ainsi, après délignification la résine joue le rôle de la lignine dans la fibre.

**Metin** et ses collaborateurs [65] se sont penchés sur l'effet des interactions interfaciales sur les propriétés mécaniques des composites polypropylène/zéolite naturel dans le milieu sec et humide. Le traitement de surface de zéolite avec 3 % de polyéthylène glycol (PEG) et trois types d'agents de couplage 3-aminopropyltriéthoxysilane (AMPTES), méthyltriéthoxysilane (MTES) et 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS), pour différentes concentrations 0,5 à 2 (% m)

sont utilisés dont le but d'améliorer les propriétés mécaniques des composites. Des mélanges de polypropylène contenant de 2 à 6 (% m) de zéolite ont été préparés par extrusion. Leurs propriétés en traction ont été déterminées en fonction du taux de la charge et de la concentration de l'agent de couplage. Le traitement par le silane a montré une amélioration significative de ces propriétés dans les différents milieux (sec et humide).

**Rozman** et ses collaborateurs [66] ont travaillé sur l'effet de la modification chimique de la surface de charge d'huile de palme sur les propriétés en flexion et aux chocs des composites de polypropylène/huile de palme. 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 du polypropylène.

**Bledzki** et **Faruk** [67] ont étudié l'effet de la géométrie des fibres et l'utilisation des agents de couplage sur les propriétés physico-mécaniques des composites de polypropylène renforcé avec les fibres de bois à un taux de 50 (% m). Ils ont utilisé différents types de fibres de bois (fibre dure, fibre douce, fibre longue et fibre de chips). Ces fibres ont été traitées avec 5 (% m) de (PP-g-AM). Les résultats trouvés ont montré que les composites PP/fibres de chips présentent de bonnes propriétés en traction et en flexion comparées aux autres composites. Ceux avec les fibres dures ont montré des valeurs de résistance aux chocs élevées. La résistance au choc Charpy a augmenté de 60 % pour les composites PP/fibres longues. Une faible hygroscopicité a été observée pour les composites PP/fibres de chips et fibres longues comparativement aux autres composites préparés à partir des fibres dures et douces.

**Baiardo** et ses collaborateurs [68] ont travaillé sur les composites de polyester aliphatique/fibres de flax. Leur objectif été d'étudier l'effet des conditions de transformation sur la distribution des fibres et la dépendance des propriétés mécaniques des composites en fonction du taux de fibres. Les résultats de ce travail ont montré que l'acétylation des fibres augmente remarquablement la résistance des composites par l'amélioration de la résistance interfaciale.

**Takatani** et ses collaborateurs [69] ont étudié l'effet de la farine de bois sur les propriétés des composites polymère/farine bois. Leur principal travail consiste à utiliser, farine de bois douce de 20 mesh et farine de bois gonflée par la vapeur de 120 mesh et deux types de

thermoplastiques; le polychlorure de vinyle et le polystyrène. Les résultats ont montré que la farine de bois gonflée par la vapeur a un effet efficace sur la résistance à la fracture et à l'humidité des composites polymère/farine de bois. Les propriétés des composites dépendent de la taille des particules de la farine de bois. Les particules de 120 mesh présentent de bons résultats par rapport à ceux avec 20 mesh.

**Doufnoune** [70] s'est intéressée aux corrélations entre les propriétés mécaniques, rhéologiques et thermiques des composites à charge particulaire et la présence d'agents de traitement superficiel sur le minéral. Son étude a porté sur des composites à base de polypropylène et de carbonate de calcium traité avec des agents de couplage organométalliques bipolaires. Les résultats des propriétés mécaniques ont montré des comportements typiques des matériaux hybrides organique-inorganique: Forte diminution de la déformation, accroissement du module d'Young et de la contrainte à la rupture. L'étude rhéologique a permis de montrer que la mise en œuvre de ces composites présente un caractère pseudoplastique plus marqué que celui de la matrice pure. Les données de l'analyse thermique différentielle permettent de démontrer une faible sensibilité de la température de fusion et de cristallisation à la présence des particules de charge ou à l'agent de traitement.

## **II.4. Technologie de malaxage**

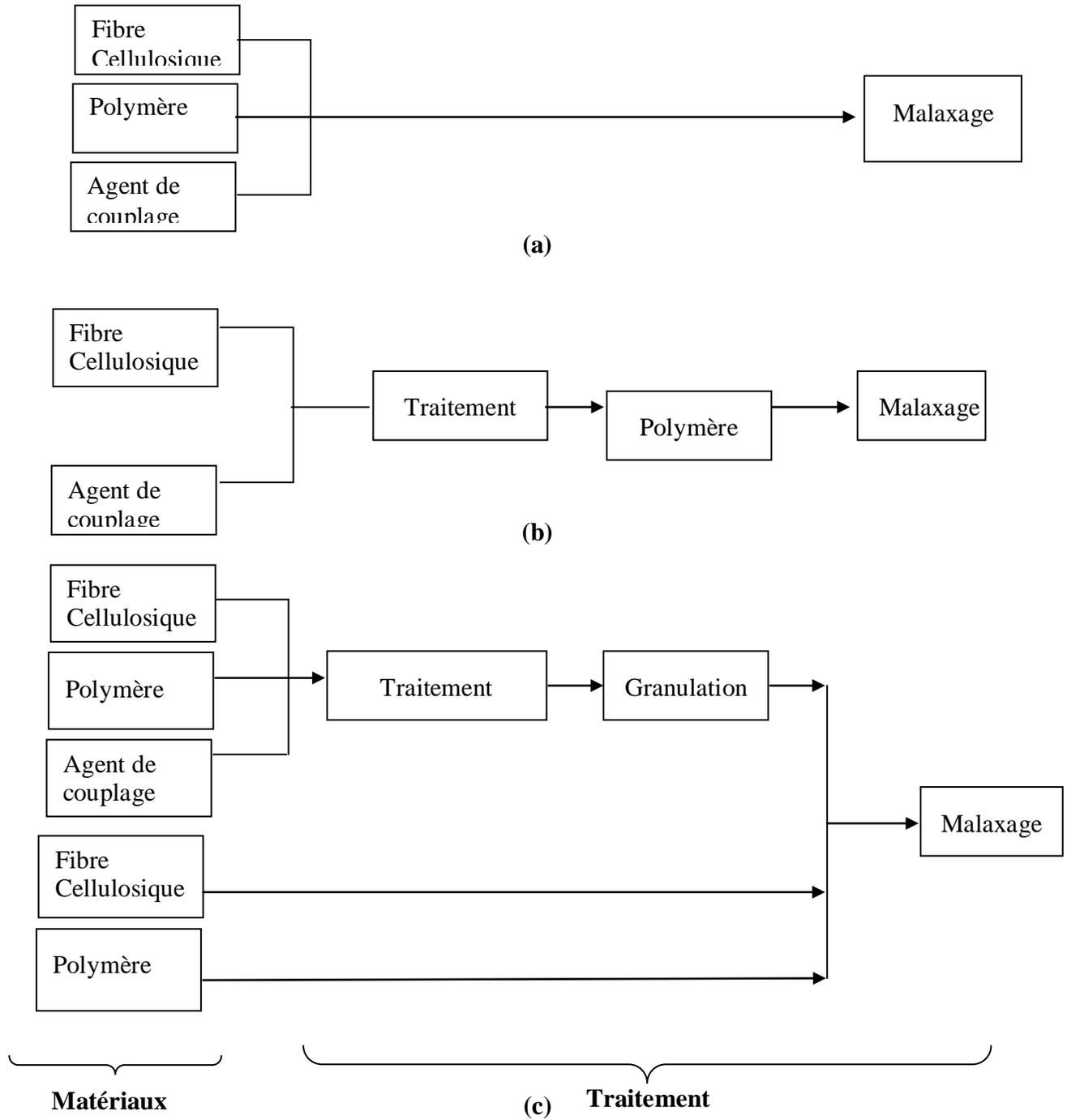
### **II.4.1. Processus de malaxage**

En se basant sur le traitement de surface et les méthodes de greffage utilisés dans les matériaux composites à base de fibres végétales. Le procédé de transformation se divise en trois étapes. En premier lieu, les fibres cellulosiques sont modifiées par les agents de couplage, on leur ajoute le polymère et on mélange (malaxage). Ce processus se fait en une seule étape (figure II-1-a) [71].

Dans le deuxième processus, le traitement de surface des fibres ou le greffage sont fait avant malaxage (figure II-1-b). L'addition des agents de couplage sur la surface des fibres cellulosiques, polymères ou les deux se fait avant malaxage [72].

Dans le troisième processus, une partie du polymère et la fibre est traitée avec l'agent de couplage; puis on les mélange avec le reste de la fibre non traitée et du polymère (figure II-1-c).

Il a été suggéré que le processus (b) est le meilleur [25].



**Figure II-1.** Représentation des trois processus de malaxage : a) traitement durant le malaxage, b) et c) traitement avant le malaxage [71,72].

#### II.4.2. Rapport de malaxage

La concentration en agents de couplage détermine l'efficacité de la compatibilité dans le composite. Généralement, les propriétés mécaniques augmentent avec la quantité d'agent de couplage, jusqu'à une certaine limite, puis diminue pour des concentrations plus élevées. Ceci est dû à:

- La formation de différents produits;
- L'excès de concentration d'agent de couplage qui n'a pas réagi et qui peut agir comme un inhibiteur plutôt qu'un promoteur d'adhésion;
- Interférence avec la réaction du couplage [73].

#### II.4.3. Additives

Les initiateurs sont généralement nécessaires avec les agents de couplage durant le traitement, spécialement pour la copolymérisation par greffage. Les initiateurs les plus utilisés sont les peroxydes organiques, tels que peroxyde de dicumyl (DCP), peroxyde de benzoyle (BPO). Dans les réactions de greffage, la concentration en peroxyde est entre 0,2-1 (% m). Un excès de peroxyde peut inversement affecter les propriétés mécaniques du composite car la scission de la chaîne moléculaire du polymère et la cellulose se présentent quand le peroxyde est en excès [42].

Les solvants organiques peuvent être nécessaires avec certains agents de couplage. Par exemple, le tétrachlorure de carbone, le méthanol, le dichlorométhane et l'éthanol.

#### II.4.4. Conditions de malaxage

Les conditions de malaxage, la température, le temps et la vitesse de rotation influencent directement la qualité du traitement et la performance de l'agent de couplage. Généralement, la température de mélangeage doit être inférieure à 200°C et cela pour éviter la décomposition et la dégradation des fibres cellulosiques et certaines matrices thermoplastiques [23].

**Coutinho** et ses collaborateurs [74] ont étudié l'effet du traitement et les conditions du mélangeage sur les propriétés mécaniques des composites polypropylène/fibres de bois. Le mélangeage du PP et des fibres de bois est fait dans un plastographe. D'après les résultats

obtenus, les conditions de mélangeage ont été optimisées à une température ( $T= 180^{\circ}\text{C}$ ) et un temps de malaxage ( $t=10$  min). L'amélioration des propriétés mécaniques est trouvée pour les fibres traitées avec 4 (% m) de vinyltri-2-méthoxydiéthoxysilane et avec 2 (% m) de (PP-g-AM). Cependant l'utilisation de la matrice (PP-g-AM) avec les fibres non traitées développe une adhésion entre la matrice et les fibres et le traitement par le silane montre une amélioration efficace. Dans un autre travail [48], ils ont étudié la performance des composites polypropylène/fibres de bois. Les composites ont été préparés dans des conditions optimales de malaxage ( $180^{\circ}\text{C}$ , 60 tours et 10 min). Les tests de traction, de choc et de flexion en trois points ont été performé pour évaluer l'adhésion entre la matrice et les fibres de bois. D'autres conditions tels que la température, le traitement des fibres sont des facteurs importants pour obtenir de bonnes performances des composites. Les résultats montrent qu'il y a une augmentation de la résistance à la traction comparée à celle du polymère pur, ce qui confirme qu'une adhésion interfaciale est développée entre la matrice et les fibres. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les composites préparés avec (PP-g-AM) comme matrice et sont dus aux caractéristiques polaires de ce polymère.

## **CHAPITRE TROIS**

# **MATERIAUX COMPOSITES A BASE DE FIBRES VEGETALES**

## Matériaux composites à base de fibres végétales

### III.1. Généralités

Un matériau composite est par définition l'association de plusieurs composants élémentaires de natures différentes conférant un ensemble de propriétés qu'aucun des composants pris seul ne possède. C'est donc un produit hétérogène dont les propriétés sont un dépassement des caractères originels. Les composites plastiques sont composés de [75]:

- La matrice, qui lie les fibres renforts, répartit les efforts (résistance à la flexion ou à la compression) et assure la protection chimique, en donnant de plus la forme du produit réalisé. C'est par définition un polymère ou une résine organique.

- Le renfort, qui constitue l'armature, ou le squelette, assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité). Il est par définition de nature filamentaire, généralement de fibres verre, de carbone, d'aramide ou de fibres naturelles (lin, chanvre, jute, sisal, flax, bois).

- Les additifs, nécessaires pour assurer une adhérence suffisante entre le renfort fibreux et la matrice, mais n'interviennent pratiquement jamais dans le calcul de structure du composite.

En fonction de la matrice, les matériaux composites sont classés en trois grandes classes: composites à matrice organique, composites à matrice métallique et composites à matrice céramique.

Les matériaux composites disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels: légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite et liberté de formes. Ils offrent une meilleure isolation thermique ou phonique et pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique.

Cependant, pour faire valoir de ces atouts et atteindre ses objectifs, l'industrie des matériaux composites doit intégrer dans sa stratégie de croissance la composante environnementale du développement durable. Dans ce contexte, les matériaux composites à base de fibres végétales et matrice polymère présentent un intérêt croissant dans cette dernière décennie, grâce à l'abondance, le caractère renouvelable de la cellulose et sa faible densité [76].

### **III.2. Méthodes de fabrication des composites thermoplastiques renforcés par des fibres végétales**

Trois types de procédés permettent de fabriquer des matériaux composites constitués de fibres cellulosiques et d'un polymère thermoplastique: le mélange par fusion, le mélange à froid et la polymérisation in situ.

Dans le procédé de mélange par fusion, le polymère thermoplastique fondu est mélangé avec le renfort cellulosique dans une extrudeuse ou un broyeur préchauffé, on obtient un matériau capable d'être thermoformé [77].

Généralement, le principe de fabrication des composites thermoplastiques à fibres courtes est l'extrusion. L'extrusion d'un mélange de fibres végétales et d'un thermoplastique est une technique qui permet la réalisation complète du composite. Les fibres sont incorporées au thermoplastique fondu à l'aide d'un système de vis. L'ensemble ressort de l'extrudeuse sous forme d'un profilé.

Dans le procédé de mélange à froid, le polymère thermoplastique est mélangé par un courant d'air à froid avec les fibres végétales. On obtient un lit homogène. L'incorporation du polymère aux fibres végétales est réalisée par pressage à chaud [77]. Les matériaux obtenus présentent de meilleures propriétés mécaniques. Ils sont utilisés dans la fabrication de conteneurs, de filtres, de pièces d'ameublement et d'automobiles [78].

Lors de la polymérisation in situ, les monomères liquides sont directement mélangés par aspiration avec les fibres végétales avant de procéder au moulage. Les monomères les plus utilisés sont: le styrène, les dérivés acryliques et vinyliques [79, 80].

### **III.3. Paramètres affectant les propriétés des matériaux composites renforcés par des fibres végétales**

Le renforcement des matériaux thermoplastiques par les fibres cellulosiques est gouverné par les paramètres suivants: dispersion de la fibre, adhésion fibre-matrice, facteur de forme L/D, orientation des fibres et l'effet d'humidité.

### III.3.1. Dispersion de la fibre

La première exigence pour l'obtention de la performance des composites à partir des fibres cellulosiques courtes est la bonne dispersion de la fibre dans la matrice polymérique. Une bonne dispersion des fibres implique que les fibres sont séparées et ne sont pas agglomérées, et chaque fibre est entourée par la matrice. L'insuffisance de dispersion des fibres conduit à un mélange non homogène ce qui provoque la formation des microfissures. Il y a deux facteurs qui affectent la dispersion des fibres: l'interaction fibre-fibre comme les liaisons hydrogène entre les fibres et la longueur des fibres. Il est à noter, que la fibre très longue, peut être enchevêtrée l'une à l'autre; ceci provoque un problème de dispersion des fibres. Par contre, si la fibre est courte, l'aire de transfert de contrainte peut être très court pour que les fibres donnent un renforcement efficace [81].

La bonne dispersion des fibres est l'objectif des processus de malaxage. Divers processus de mélangeage sont utilisés pour les thermoplastiques/fibres cellulosiques courtes tel que l'extrusion, le plastographe et le moulage par injection.

**Ichazo** et ses collaborateurs [18] se sont intéressés à l'effet de la modification chimique de la surface de la farine de bois sur les propriétés mécaniques, morphologiques, thermiques et sur l'indice de fluidité du composite PP/farine de bois. La farine de bois a été traitée avec l'hydroxyde de sodium à différents temps d'immersion et avec le vinyltri-2-méthoxyéthoxy silane. Les polypropylènes fonctionnalisés avec l'anhydride maléique ont aussi été utilisés comme des agents de comptabilisation. Les résultats ont montré que le polypropylène fonctionnalisé et l'utilisation de la farine de bois traitée améliore l'adhésion et la dispersion des particules. Ces composites ont un taux d'absorption d'eau faible comparé aux composites avec la farine de bois non traitée. Cependant, le traitement alcalin améliore seulement la dispersion des particules mais n'affecte pas leur adhésion au polymère, due à la présence des groupements hydroxyles à la surface des particules, lesquelles favorisent l'absorption d'eau et ainsi le gonflement du composite. Le traitement de la farine de bois et l'utilisation du PMMA n'affecte pas l'indice de fluidité de ces composites, d'où sont appropriés pour la transformation par les méthodes conventionnelles.

**Raj** et ses collaborateurs [82] ont étudié l'influence du traitement de la surface du renfort fibreux par l'acide stéarique et l'huile minérale (agent mouillant) et d'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 (% m) durant la transformation. L'acide stéarique a montré une meilleure amélioration de la dispersion des fibres dans les composites comparé à l'huile minérale.

**Woodhams** et ses collaborateurs [83] ont utilisé un mélange thermocinétique pour mélanger les fibres avec les thermoplastiques. Les résultats trouvés ont montré que la technique de mélangeage est efficace pour la dispersion des fibres cellulosiques dans la matrice. Cette efficacité de la technique de mélangeage a été aussi confirmée par **Sanadi** et ses collaborateurs [84]. Ces derniers se sont intéressés à l'effet de plusieurs techniques de transformation sur les propriétés de polypropylène renforcé avec les fibres de sisal courtes. Les équipements utilisés étaient la presse, l'injection, mélangeur à deux cylindres et l'extrudeuse à double vis. Les fibres de sisal ont été traitées avec les silanes pour assurer une bonne compatibilité avec la matrice. Les résultats obtenus ont montré que la technique de transformation a eu beaucoup d'influence sur les propriétés des composites. La meilleure méthode de transformation est l'extrudeuse à double vis. La bonne dispersion des fibres est généralement l'objectif ultime des processus de mélangeage. Les différentes techniques de mélangeage ne produisent pas des composites avec le même degré de dispersion de fibre.

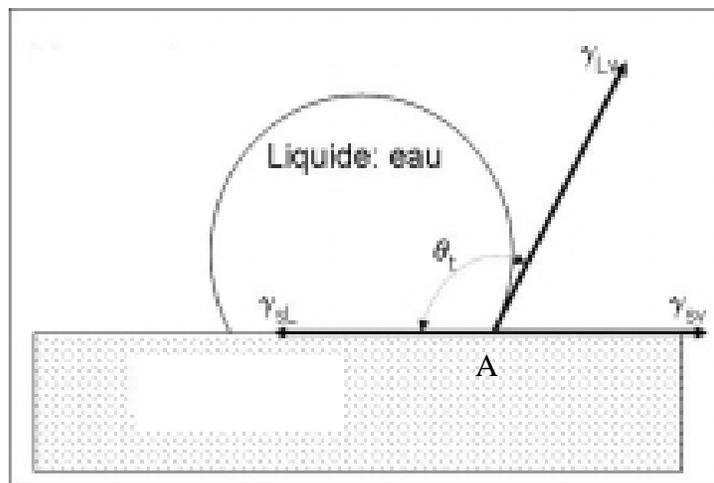
### III.3.2. Adhésion fibre-matrice

L'adhésion fibre-matrice joue un rôle très important pour le renforcement des composites à fibres cellulosiques. Si une force est exercée, les contraintes ne sont pas appliquées directement aux fibres mais à la matrice. Pour avoir des composites avec d'excellentes propriétés mécaniques, la contrainte doit être transférée de la matrice aux fibres. Ceci, nécessite une bonne interaction et adhésion entre les fibres et la matrice.

Une bonne adhésion fibre-matrice dépend d'une bonne mouillabilité de la fibre par la matrice. La mouillabilité (ou mouillage caractérise la relation physique d'un liquide en contact avec un solide [16].

Rappelons que l'étude des interactions entre un solide et un liquide est une des méthodes qui permette de caractériser la surface du solide et de prévoir ainsi son aptitude à établir des liaisons avec d'autres matériaux.

Dans le cas où une goutte d'eau est déposée à la surface du solide, on peut évaluer le caractère polaire ou hydrophobe de ce dernier selon la forme de la goutte d'eau à l'état d'équilibre. En effet, celle-ci tend naturellement à réduire sa surface libre pour atteindre l'équilibre thermodynamique où l'énergie libre est minimale. La tangente à l'extrémité de la goutte, avec la surface plane du solide, forme un angle  $\theta_t$  appelé angle de contact à l'équilibre. L'angle  $\theta_t$  et l'énergie de surface sont reliés par une relation semi-empirique valable pour des systèmes en équilibre thermodynamique [15]. Elle est basée sur la représentation vectorielle des forces agissantes au point triple A (figure III-1).



**Figure III-1.** Goutte d'eau à l'équilibre sur une surface solide.

Un composite plus hydrophobe aura un angle de contact avec une goutte d'eau plus important qu'un matériau hydrophile.

A l'équilibre, les tensions qui s'exercent au point A s'écrivent:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta_t \quad (\text{III-1})$$

- $\gamma_{sv}$ : L'énergie de surface du solide en équilibre avec la vapeur du liquide
- $\gamma_{sl}$ : La tension interfaciale entre liquide et solide
- $\gamma_{lv}$ : La tension superficielle du liquide
- $\theta_t$ : L'angle de contact à l'équilibre.

Les propriétés du matériau composite dépendent de ces constituants. **Colom** et ses collaborateurs [85] ont réalisés des composites PEHD/fibres cellulosiques en présence et en absence d'agents de couplage. L'étude de la morphologie d'interface et les réactions d'estérification entre les fibres et les agents de couplage ont été analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) et la microscope électronique à balayage (MEB). Les résultats ont montré que la bande d'absorption ( $1635 \text{ cm}^{-1}$ ) est intense pour les composites à fibres non traitées; d'ou l'agent de couplage a un effet de protection de la pénétration de l'eau dans les composites. Les groupements hydroxyles de la cellulose ( $1332 \text{ cm}^{-1}$ ) réagissent avec les groupements hydroxyles des silanols (formés à partir de l'hydrolyse de silane) et avec les groupements hydroxyles produits par l'hydrolyse des groupes anhydrides. Le traitement par le silane a montré une grande capacité à former des liaisons covalentes et ainsi, les composites préparés à partir des fibres traitées avec le silane ont les propriétés mécaniques les plus élevées. Les micrographes des surfaces fracturées ont montré que l'addition des agents de couplage augmente la dispersion des fibres dans la phase matrice.

**Mohanty** et ses collaborateurs [86] 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, 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 (% m) présente des propriétés mécaniques optimales.

**Canché-Escamilla** et ses collaborateurs [87] ont étudié la résistance en flexion et au choc des matrices de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et polystyrène-co-acrylonitrile (SAN) renforcées avec les fibres cellulosiques. Les résultats ont montré que les composites (PMMA-g-Cellulose) présentent une bonne résistance en flexion comparée avec la cellulose non greffée,

suggérant une bonne compatibilité de (PMMA-g-Cellulose) avec les matrices utilisées PMMA et SAN. Dans le cas du polybutylacrylate-g-cellulose, la présence de phase élastomérique affecte le module et la résistance en flexion de ces composites, spécialement à un taux de fibres élevé. Il est aussi à noter que la phase élastomérique agit comme modificateur de contrainte car les propriétés aux chocs de ces composites s'améliorent à de taux de fibres élevé.

**Abdelmouleh** et ses collaborateurs [88] ont travaillé sur la modification chimique de la surface des fibres celluloses avec les silanes organofonctionnels dans un milieu liquide (éthanol/eau), suivi par un traitement à chaud. Les fibres modifiées ont été caractérisées par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) et par la mesure de l'angle de contact. La présence des liaisons Si-O-Cellulose et Si-O-Si sur la surface des fibres celluloses confirme que le silane adhère efficacement à la surface des fibres celluloses par condensation avec les groupes hydroxyles de la cellulose et la condensation entre les groupes silanols. Les résultats de mesure de l'angle de contact ont montré que le caractère hydrophile des fibres celluloses a diminué après le traitement par silane.

**Balasuriya** et ses collaborateurs [89] ont étudié l'influence des interfaces et/ou interphases sur les propriétés des composites à base de PEHD renforcé par les pailles de bois. Dans ce travail, le PEHD est modifié par l'anhydride maléique (AM) et la surface des pailles de bois est modifiée par le silane. Les résultats ont montré que les propriétés des composites PEHD/pailles de bois peuvent être améliorées par la modification de la matrice polymérique par l'anhydride maléique et la surface des pailles du bois par le silane Z-6032 dans le méthanol. Il a été observé une amélioration significative de la résistance à la traction et de la déformation à la rupture. Ceci a été attribué à l'amélioration de l'adhésion interfaciale résultant de la présence des compatibilisants. Les résultats ont montré que la modification de la surface des pailles de bois par 1-2 (% m) de AM et 1-3 (% m) de silane donne des propriétés optimales du matériau composite.

**Robin** et ses collaborateurs [90] se sont intéressés au renforcement du polyéthylène recyclé avec les fibres de bois ayant subi un traitement thermique dans une atmosphère contrôlée. Les matériaux composites présentent des propriétés améliorées lorsque le taux de fibres augmente et surtout dans le cas où les fibres sont traitées. Les propriétés telles que la résistance en flexion, la résilience et l'adhésion entre la matrice et les fibres sont élevées en comparaison aux composites avec les fibres de bois non traitées.

**Razid** et ses collaborateurs [91] ont étudié l'influence des différents agents de couplage et la modification chimique de la surface de fibres de bois sur les liaisons d'interface polyéthylène/fibres. L'hydroxyde de sodium et l'acide sulfurique ont été utilisés comme des modificateurs de la surface de bois. Les agents de couplage utilisés sont le vinyltriméthoxy silane, le 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane et le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane. L'hydroxyde de sodium a amélioré l'adhésion interfaciale, tandis que les agents de couplage ont augmenté les liaisons d'interface et le meilleur effet est obtenu avec le vinyltriméthoxysilane.

**Nogellova** et ses collaborateurs [92] ont travaillé sur les composites à base de polyéthylène à basse densité renforcé avec la farine de bois. Les résultats obtenus ont montré que pour les composites non greffés, il est observé une diminution de la déformation à la rupture et une légère augmentation du module avec l'augmentation du taux de la charge. Tandis que pour les composites greffés, une augmentation de l'adhésion entre la matrice et la fibre due au greffage qui est initié par le peroxyde. Aussi, une augmentation de la résistance à la traction et du module avec l'augmentation du taux de la farine de bois et de la concentration en peroxyde. La formation des liaisons covalentes entre la surface de la charge et les chaînes du polymère est le résultat de l'effet de réticulation.

**Liao** et ses collaborateurs [19] ont étudié l'influence des fibres de bois modifiées chimiquement sur les propriétés des composites de polyéthylène à basse densité/fibres de bois. La modification des fibres a été effectuée soit par un traitement avec un agent de couplage qui est le titanate, soit greffée par l'acrylonitrile. Les deux traitements ont montré une amélioration des propriétés mécaniques comparés aux composites à fibres de bois non traitées. Le greffage améliore efficacement les propriétés mécaniques que le traitement par l'agent de couplage. Ceci est attribué à la destruction de la structure cristalline des fibres de bois par le greffage d'acrylonitrile. Ainsi, la partie amorphe des fibres est facilement déformée afin augmenter l'adhésion avec la matrice du PEBD.

**Martinez Urreaga** et ses collaborateurs [5] ont étudié l'effet des agents de couplage sur l'oxydation et le changement de couleur des matériaux cellulosiques à des températures proches de celles utilisées pour la transformation des thermoplastiques renforcés par des fibres cellulosiques. Les agents de couplage utilisés: le N-2 aminoéthyl-3-aminopropyl triméthoxy silane (AAPS) et le méthyltriéthoxysilane (MTES), ont montré que pour des temps de chauffage courts,

ils retardent la formation des groupements carbonyles et carboxyles durant l'oxydation des matériaux cellulosiques. Ceci a été expliqué, par le fait que l'agent de couplage silane réagit avec les groupements réactifs de la cellulose.

Le silane (AAPS) produit une forte décoloration des échantillons, probablement dû à la réaction chimique qui produit de nouveaux chromophores contenant les liaisons C=N.

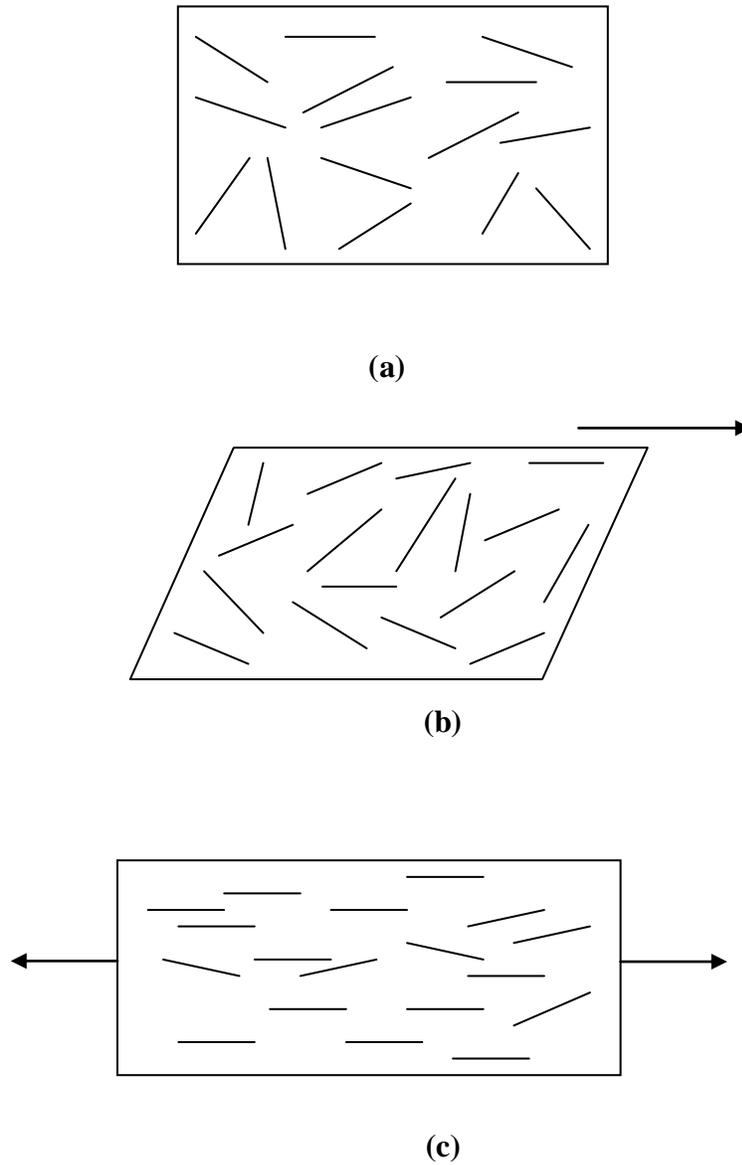
### **III.3.3. Facteur de forme du renfort longueur/ diamètre (L/D)**

Le rapport longueur/diamètre des fibres (L/D) est un paramètre critique pour les matériaux composites. Un moyen d'obtenir un facteur de forme élevé, consiste à varier les dimensions du diamètre et/ou sur la longueur de la fibre. Plus la taille de la fibre est petite, plus le facteur de forme est élevé, conduisant à un meilleur transfert de contraintes si l'adhésion à l'interface est forte. Par ailleurs, un taux de fibres élevé pose des problèmes d'adhésion et de dispersion.

Si le rapport L/D est inférieur à sa valeur critique, il y a insuffisance de transfert de contrainte et le renforcement par les fibres est alors inefficace, les fibres ne sont pas soumises à leurs contraintes maximales. Si L/D est très élevé, les fibres peuvent être enchevêtrées durant le malaxage causant ainsi un problème de dispersion [93].

### **III.3.4. Orientation des fibres**

L'orientation des fibres est un autre facteur important qui influe sur le comportement des composites. Car les fibres sont rarement orientées dans les matériaux composites en une seule direction, laquelle est nécessaire pour que les fibres donnent un effet de renforcement maximal. Le degré de renforcement dans les composites à base des fibres courtes, dépend beaucoup de l'orientation individuelle de chaque fibre par rapport à l'axe d'étirement. Le changement de l'orientation des fibres se fait continuellement et progressivement durant la transformation du matériau composite à fibres courtes. Elle est reliée aux propriétés géométriques des fibres, les propriétés viscoélastiques de la matrice et la variation de la forme du matériau qui est produit par l'opération de transformation. Ces effets sont présentés sur la figure III-2 [81].



**Figure III-2.** Représentation schématique du changement de l'orientation des fibres durant l'écoulement, a) Distribution initial aléatoire, b) Rotation avec cisaillement à l'écoulement, c) Alignement durant élongation à l'écoulement [81].

### III.3.5. 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 [69, 94-96].

**Bisanda** et ses collaborateurs [97] ont étudié l'effet du traitement chimique de la surface des fibres de sisal par le silane ou par la méthode de mercerisation, sur l'évolution des propriétés mécaniques et physiques des composites époxyde/fibres de sisal. Les résultats ont montré que les deux traitements montrent une amélioration de la résistance à l'absorption d'eau des composites. Un taux d'absorption d'eau élevé, réduit considérablement les propriétés mécaniques des composites.

**Bledzki** et **Faruk** [98] se sont intéressés à l'influence de la température et de l'humidité sur les propriétés au fluage et au choc des composites polypropylène/fibres de bois. Ces composites ont été préparés avec différents taux des fibres 40, 50 et 60 (% m) et avec l'utilisation de 5 (% m) de (PP-g-AM) comme compatibilisant dont le but d'augmenter l'adhésion interfaciale (fibre-matrice), d'améliorer la dispersion des particules et de diminuer le taux d'absorption d'eau des composites. Les résultats obtenus ont montré que le taux d'absorption d'eau dans les composites augmente avec l'augmentation du taux de fibres. Les propriétés au choc sont affectées par le taux d'absorption d'eau. Le module au fluage des composites PP/fibres de bois a augmenté de 165 % avec l'augmentation du taux de fibres de 40 à 60 (% m), le module et la résistance au fluage diminuent avec l'augmentation de la température.

**Gassan** et **Bledzki** [99] ont étudié l'effet du taux d'humidité sur les propriétés des composites époxyde/fibres de jute traitées par le silane. Les résultats ont montré que l'application de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane comme agent de couplage augmente l'adhésion fibre-matrice car les liaisons silanols et les liaisons d'hydrogène sont formées.

L'augmentation de l'adhésion améliore les propriétés dynamiques mécaniques, le module dynamique a augmenté de 100 %. La résistance à la traction est indépendante de l'humidité. Le

module d'Young dépend de l'humidité car la résistance et le module des fibres diminuent avec l'accroissement du taux d'humidité.

**Costa** et ses collaborateurs [100] ont étudié l'effet d'absorption d'eau sur les propriétés mécaniques des composites à base de fibres de sisal et de fibres de jute. La variation de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité des composites à savoir polyester/fibres de jute, polyester/fibres de sisal, époxyde/fibres de jute et époxyde/fibres de sisal, ont été évaluées en fonction du vieillissement de ces composites dans l'eau distillée. Le coefficient de diffusion et le taux d'absorption d'eau ont été déterminés par l'application du modèle de diffusion de Fick. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que les fibres de sisal sont plus affectées par l'humidité que les fibres de jute. Les composites époxyde/fibres de jute ont montré de bonnes propriétés mécaniques et sont peu affectées par l'exposition de ces composites dans l'eau distillée. Ce comportement peut être attribué au développement d'une adhésion interfaciale remarquable fibre-matrice dans ces composites et la bonne résistance à l'humidité des fibres de jute.

**Espert** et ses collaborateurs [101] se sont intéressés à l'effet de la température sur le taux d'absorption d'eau par l'immersion des composites polypropylène/fibres de bois dans l'eau distillée à différentes températures 23°C, 50°C et 70°C. Les résultats obtenus ont montré que le processus d'absorption d'eau suit la loi cinétique de Fick (cas I) et que le coefficient de diffusion dépend de la température et peut être estimé par la loi d'Arrhenius. Les propriétés mécaniques ont été dramatiquement affectées par l'absorption d'eau. Les échantillons saturés en eau ont présenté de mauvaises propriétés mécaniques tel que le module d'Young. Les résultats ont aussi montré qu'à faible taux de fibres, l'eau agit comme un plastifiant, d'où les valeurs de déformation sont élevées. Cependant cet effet disparaît avec l'augmentation de la température ou du taux de fibres.

**Cantero** et ses collaborateurs [102] ont étudié l'effet du traitement de la surface des fibres sur le taux d'humidité et le comportement mécanique des composites polypropylène/fibres de flax. Les effets des différents traitements sur la compatibilité fibre-matrice ont été étudiés en terme de l'énergie de surface et les propriétés mécaniques des composites. Les agents de traitement utilisés sont l'anhydride maléique (AM), le PP-g-AM et le vinyltriméthoxysilane. Les effets du traitement des fibres ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée

de Fourier et par la méthode de l'angle de contact. Les résultats obtenus de ce travail ont montré que le taux d'humidité des composites est amélioré par l'action des traitements chimiques due à la diminution des constituants polaire de leur énergie de surface. Les composites à fibres traitées avec 10 (% m) de PP-g-AM ont montré une résistance en flexion et à la traction élevée.

## **CHAPITRE QUATRE**

# **MATERIAUX UTILISES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## Matériaux utilisés et techniques expérimentales

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau composite à base de polypropylène renforcé par les fibres de Genêt d'Espagne à différents taux variant de 10 à 50 (% m). Ces fibres peuvent être utilisées au même titre que les charges minérales, grâce à leur abondance, leur caractère renouvelable et leur faible densité. Néanmoins, l'inconvénient majeur que l'on rencontre pour ce type de système est l'incompatibilité entre la fibre de nature polaire hydrophylque et le polypropylène non polaire hydrophobique. Pour pallier cet inconvénient, la surface de la fibre de Genêt d'Espagne a été modifiée chimiquement par des agents de couplage; le N [3-(-Triméthoxysilyl) propyl] éthylène diamine "Z-6020" et l'acide stéarique, à différentes concentrations à savoir 0,5, 1, 1,5 et 2 (% m), afin d'améliorer l'adhésion fibre-matrice.

### IV.1. Matériaux utilisés

#### IV.1.1. Polypropylène

Le polypropylène utilisé au cours de cette étude est un produit commercialisé sous la marque PP, BUP ,123 (Exon Mobil Chemical), sous forme de granulés transparent. C'est un thermoplastique semi-cristallin obtenu par polymérisation en suspension. Les caractéristiques les plus générales du polypropylène sont regroupées dans le tableau IV-1.

**Tableau IV-1.** Caractéristiques du polypropylène.

Caractéristiques	Valeur	Unité	Méthode
Masse volumique	0,905	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D-1505
Indice de fluidité	8,7	g/10min	ASTM D-1238
Masse moléculaire <u>Mn</u>	27127	-	Méthode de Sparti et Franta
Taux de cristallinité	55	%	DSC
Température de fusion	168	°C	DSC

#### IV.1.2. Le Genêt d'Espagne « *Spartium Junceum-Tertak* »

C'est un Arbuste atteignant environ 3m de haut, à rameaux dressés, flexibles, cylindriques et striés, petites feuilles simples, fleurs mesurant jusqu'à 3 cm de long [6].

Habitat: côteaux, montagnes, terrains argileux, relativement commun par endroit dans le Tell.

#### IV.1.3. les agents de couplage

##### IV.1.3.1. Silane

Le silane Z-6020 est un agent de couplage vendu par la société Aldrich.

Les caractéristiques de Z-6020 sont les suivantes :

- Nom: N [3(-Triméthoxysilyl) propyl] éthylène diamine
- Formule:  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- Etat et couleur: Liquide jaune très pâle
- Densité à 25°C: 1,03
- Point éclair °C: 49
- Solubilité: Très soluble dans l'eau

### IV.1.3.2. Acide stéarique

L'acide stéarique est un produit fourni par le service de vente des matières premières « Henkel KGOAD-4000 Düsseldorf ».

Les caractéristiques de l'acide stéarique sont les suivantes:

- Formule:  $C_{17}H_{35}COOH$
- Point de saponification, °C: 54/55
- Point de flamme, °C: > 100
- Poids spécifique à 80, °C: 0,840-0,850
- Indice d'acidité: 207-201
- Indice d'Iode: < 1

## IV.2. La mise en œuvre des matériaux

### IV.2.1. Préparation des fibres de Genêt d'Espagne

#### IV. 2.1.1. La 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 lieu dit Kef Rend.

#### IV.2.1.2. Broyage

Après la récolte, les tiges du Genêt d'Espagne ont été laissées à l'air libre pour quelques jours afin de réduire leur taux d'humidité. Ensuite, ont été coupées en petit morceau, étuvés à une température de 80°C pendant 24 heures, enfin ont subi un broyage mécanique.

#### IV.2.1.3. Tamisage

Les tiges ainsi broyées ont été tamisées afin de séparer la farine de Genêt d'Espagne des fibres, d'où l'obtention d'une fibre ayant une longueur moyenne comprise entre 2 et 4 mm.

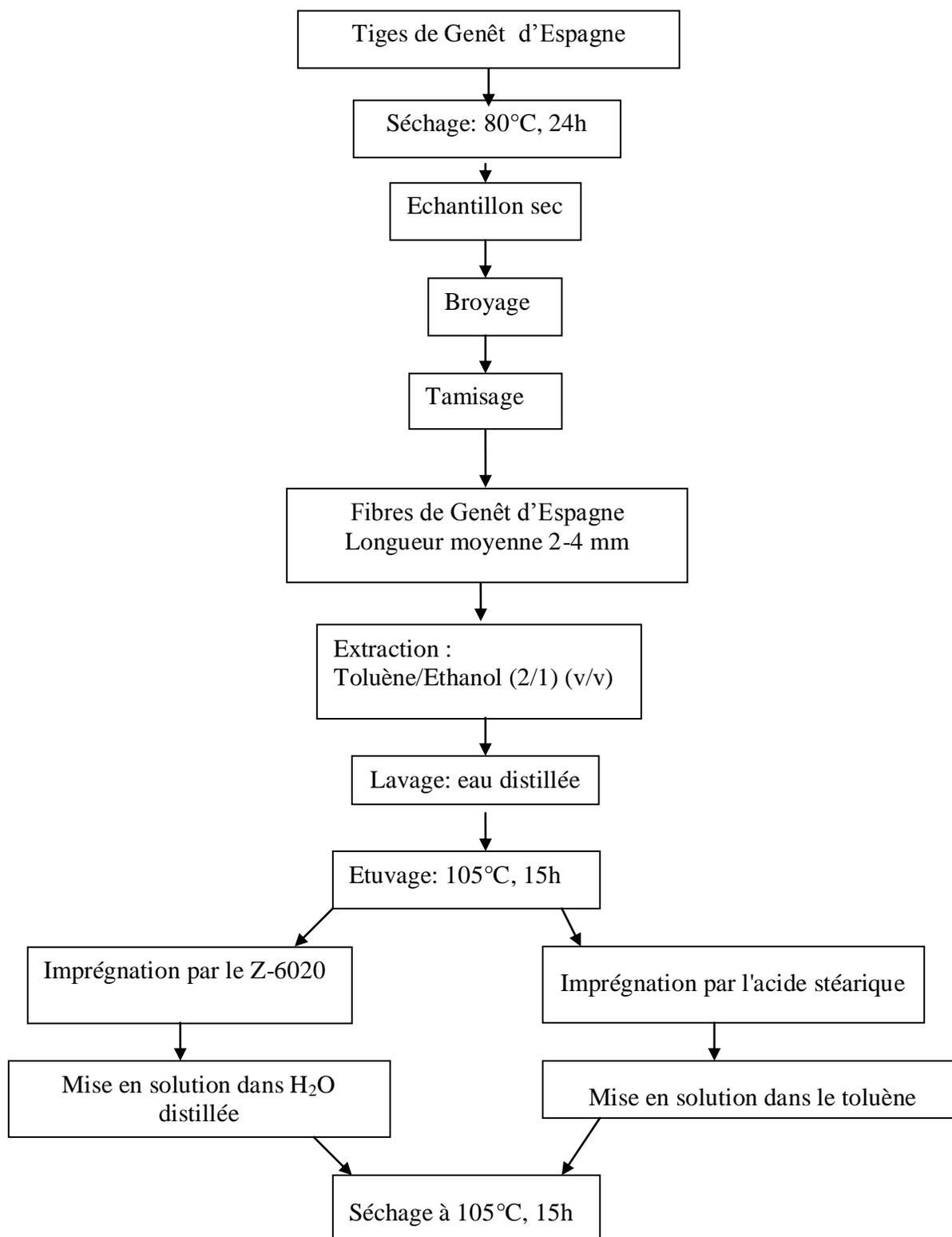
#### IV.2.1.4. Extraction des fibres

L'extraction des fibres a été faite par lavage en utilisant comme solvant une solution de toluène/éthanol:volume (2/1), avec agitation pendant 24 heures à la température ambiante. Après filtration, ces fibres ont été lavées avec de l'eau distillée, puis séchées dans une étuve à 105°C pendant 15 heures.

#### IV.2.2. Modification chimique des fibres

La modification chimique de la surface de la fibre a été faite par deux agents de couplage: Le silane : N [3 – (Triméthoxysilyl) propyl] éthylène diamine (Z-6020) et l'acide stéarique.

Dans le cas du traitement par le Z-6020, les fibres extraites et sèches ont été immergées dans l'eau distillée contenant l'agent de couplage à différent taux à savoir 0,5, 1, 1,5 et 2 (% m). La solution contenant les fibres a été agitée à la température ambiante pendant 15 heures. Après filtration et évaporation, les fibres ont été maintenues à 105°C pendant 15 heures. Pour le traitement par l'acide stéarique, l'imprégnation a été faite par une solution de toluène. La figure IV-1 montre la méthode d'extraction et de traitement des fibres de Genêt d'Espagne.



**Figure IV-1.** Méthode d'extraction et de traitement des fibres de Genêt d'Espagne

### IV.2.3. La préparation des composites

Les mélanges polypropylène/fibres ont été préparés sur mélangeur à deux cylindres du type "SHWABENTHAN" modèle "F 25" avec une vitesse de rotation de 20 tr/min à la température de mise en œuvre la mieux adaptée au polypropylène (180°C) et de temps de mélangeage de 10 min. Les feuilles obtenues ont été découpées en petit morceaux, puis ont subi un broyage mécanique.

### IV.2.4. Préparation des échantillons

A partir des différents composites à fibres non traitées et traitées, préalablement étuvés, on a fabriqué des plaques à l'aide d'une presse hydraulique de Marque "DAVENPORT 25 T" sous une pression de 250 Kg/cm<sup>2</sup>, une température de 190°C et un temps (préchauffage: 10 min, dégazage: 3 min et compression: 5 min). Ces plaques ont été découpées suivant les normes prescrites des tests mécaniques (traction, choc), du taux d'humidité et de l'analyse dynamique mécanique (DMA).

## IV.3. Techniques expérimentales

Les différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail sont:

- Les caractérisations mécaniques: test de traction et de choc;
- Les caractérisations rhéologiques: indice de fluidité et l'analyse dynamique mécanique (DMA);
- Les caractérisations thermiques: analyse calorimétrique différentielle (DSC), analyse thermogravimétrique (ATG);
- Les caractérisations morphologiques: microscope électronique à balayage (MEB);
- Le taux d'humidité;
- Les caractérisations structurales par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

### IV.3.1. Tests mécaniques

#### IV.3.1.1. Tests de traction

Les essais de traction ont été effectués avec des éprouvettes obtenues selon la norme ASTM D-638 sur une machine du type "ADAMEL LHOMARGY DY 22 ". Les éprouvettes ont été testées à la température ambiante à la vitesse de déplacement de 50 mm/min. Les propriétés

en traction (module d'élasticité (E), contrainte à la rupture  $\sigma_r$ , déformation à la rupture  $\varepsilon_r$ ) sont évaluées à partir des courbes contrainte- déformation.

Module d'élasticité: C'est le rapport de la contrainte de traction à la déformation correspondante dans la limite de contrainte maximale qu'une matière peut supporter. Il représente un critère de rigidité, il s'exprime comme suit:

$$E = \sigma/\varepsilon \quad (\text{N/m}^2) \quad (\text{IV-1})$$

**E:** Module d'élasticité;

**$\sigma$ :** Contrainte ( $\text{N/m}^2$ );

**$\varepsilon$ :** Déformation

Contrainte à la rupture: C'est la charge de traction supportée par l'éprouvette à l'instant de sa rupture par unité de surface, elle est donnée par l'expression suivante:

$$\sigma_r = F/S \quad (\text{N/m}^2) \quad (\text{IV-2})$$

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

**S:** Section initiale ( $\text{m}^2$ ).

La déformation à la rupture: Est indiqué en pourcentage sous la forme suivante:

$$\varepsilon_r = \Delta l/l_0 \quad (\%) \quad (\text{IV-3})$$

**$\varepsilon_r$ :** Déformation à la rupture;

**$\Delta l = l - l_0$ :** Allongement ;

**$l_0$ :** Longueur initiale de l'éprouvette;

**l:** Longueur finale de l'éprouvette.

#### IV. 3.1.2. Test de résistance au choc

Le test a été réalisé à l'aide d'un appareil de marque "CEAST" modèle "6546/000", avec un marteau de 7,5 Kg. L'éprouvette préparée selon la norme ASTM D 256-73 est encastrée à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité.

Calcul de la résilience: La résistance au choc (résilience) est exprimée par la relation:

$$a_n = A_n / b \cdot h \quad (\text{KJ/m}^2) \quad (\text{IV-4})$$

**a<sub>n</sub>**: Résilience de l'éprouvette sans entaille;

**A<sub>n</sub>**: Energie cinétique pour rompre l'éprouvette sans entaille (KJ);

**b**: Epaisseur de l'éprouvette (m);

**h**: Largeur de l'éprouvette (m).

### IV.3.2. Caractérisations rhéologiques

#### IV.3.2.1. Détermination de l'indice de fluidité

Le test a été réalisé au moyen d'un appareil type "MELT-INDEXER modèle 5", qui consiste en un cylindre C d'axe vertical placé dans un four et se termine à son extrémité par une filière standard de longueur 8 mm et de diamètre 2,09 mm. Les essais ont été effectués selon la norme ASTM D-1238 sous une charge de 2,16 Kg.

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

$$\mathbf{IF} = 600\mathbf{m/t} \quad (\mathbf{g/10min}) \quad (\text{IV-5})$$

**IF**: Indice de fluidité;

**m**: Poids moyen de l'extrudât (g);

**t**: Temps (s).

#### IV. 3.2.2. L'analyse dynamique mécanique

Elle consiste à appliquer à l'échantillon une déformation sinusoïdale de très faible amplitude dans un intervalle de température. Le rhéomètre utilisé est de marque "Scientific" type "DMTA MK III". Cet appareil permet de mesurer le module de stockage E' et de perte E'', ainsi que le coefficient d'amortissement (facteur de perte)  $\tan \delta = E''/E'$ . Les propriétés ont été obtenues en utilisant une déformation de 5%, pour des températures allant de -50 à 170°C à 1°C/min et à différentes fréquences 0,1, 1 et 10 Hz. Les dimensions des échantillons sont de 20 mm X 8 mm x 1 mm.

### IV.3.3. Caractérisations thermiques

#### IV. 3.3.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Analyse calorimétrique différentielle permet de déterminer et de quantifier les phénomènes thermiques accompagnant un changement d'état physique d'un matériau telle qu'une évolution structurale ou une réaction chimique.

Le principe de mesure consiste à déterminer la quantité d'énergie à apporter au matériau pour que la température de l'échantillon soit identique à celle de l'échantillon de référence. Le signal enregistré est proportionnel à la différence de chaleur fournie à l'échantillon. Les mesures ont été effectuées au moyen d'un calorimètre différentiel à balayage de marque "DSC 2920 Modulated, TA instrument" dans la gamme de température allant de  $-50^{\circ}\text{C}$  à  $230^{\circ}\text{C}$ , pour une vitesse de chauffage de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Les enthalpies de fusion  $\Delta H_m$  ont été évaluées à partir de l'aire des pics de fusion. Le taux de cristallinité ( $X_c$ ) est alors déterminé par la relation:

$$X_c (\%) = (\Delta H_m / \Delta H_{\infty}) \cdot 100 \quad (\text{IV-6})$$

$X_c$  (%): Taux de cristallinité;

$\Delta H_m$ : Enthalpie de fusion expérimentale;

$\Delta H_{\infty}$ : Enthalpie de fusion d'un échantillon de PP 100% cristallin.

#### IV.3.3.2. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer la perte de masse ou les variations de phase lorsque le matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde. L'appareil utilisé est un analyseur thermogravimétrique "TA Instruments de type TGA 2050 CE".

Un balayage de gaz inerte est assuré dans le compartiment balance, afin de protéger le mécanisme effectuant les pesées de tout risque d'oxydation. Le four contrôle l'atmosphère et la température de l'échantillon.

Dans cette étude, les mesures ont été réalisées avec un balayage en température allant de l'ambiante jusqu'à 600°C, à une vitesse de 10°C / min, sous atmosphère inerte (azote).

#### **IV.3.4. Caractérisations morphologiques par le microscope électronique à balayage (MEB)**

Les observations des surfaces fracturées des échantillons des composites ont été faites par un microscope électronique à balayage de marque Leica Stéréoscan 440. Les échantillons ont été préalablement traités en or. Les images obtenues ont été enregistrées à différentes magnitudes.

#### **IV. 3.5. Test d'absorption d'eau**

Les échantillons ont été séchés à 80°C pendant 24 heures avant l'immersion dans l'eau à différentes températures ( 23°C et 85°C) puis, ils ont été tiré au fur et à mesure de l'eau, essuyer soigneusement avec du papier, ensuite la masse des échantillons a été mesuré .

Le taux d'absorption d'eau a été calculé suivant la formule:

$$\text{Taux d'absorption d'eau (\%)} = [(M_e - M_o) / M_o] \cdot 100 \quad (\text{IV-7})$$

$M_o$ : La masse de l'échantillon avant l'immersion (g);

$M_e$ : La masse de l'échantillon après l'immersion (g).

#### **IV.3.6. Caractérisation par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

L'appareil utilisé est un spectromètre de marque Perkin Elmer, assisté par un micro ordinateur. Les différents spectres montrant la transmittance (%) en fonction du nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) ont été obtenus à partir des pastilles préparées par le KBr et les fibres traitées et non traitées.

## **CHAPITRE CINQ**

### **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

## Résultats et discussions

Les résultats obtenus des différents tests effectués, sont présentés et discutés dans ce chapitre. Nous avons étudié l'évolution des caractéristiques mécaniques, rhéologiques, thermiques, taux d'absorption d'eau, morphologiques et la caractérisation structurale par IRTF en fonction du taux de fibres non traitées et traitées par le silane Z-6020 et par l'acide stéarique.

### V.1. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des matériaux (traction et choc) ont été déterminées en fonction du taux d'incorporation du renfort et de son traitement de surface par le Z-6020 et par l'acide stéarique.

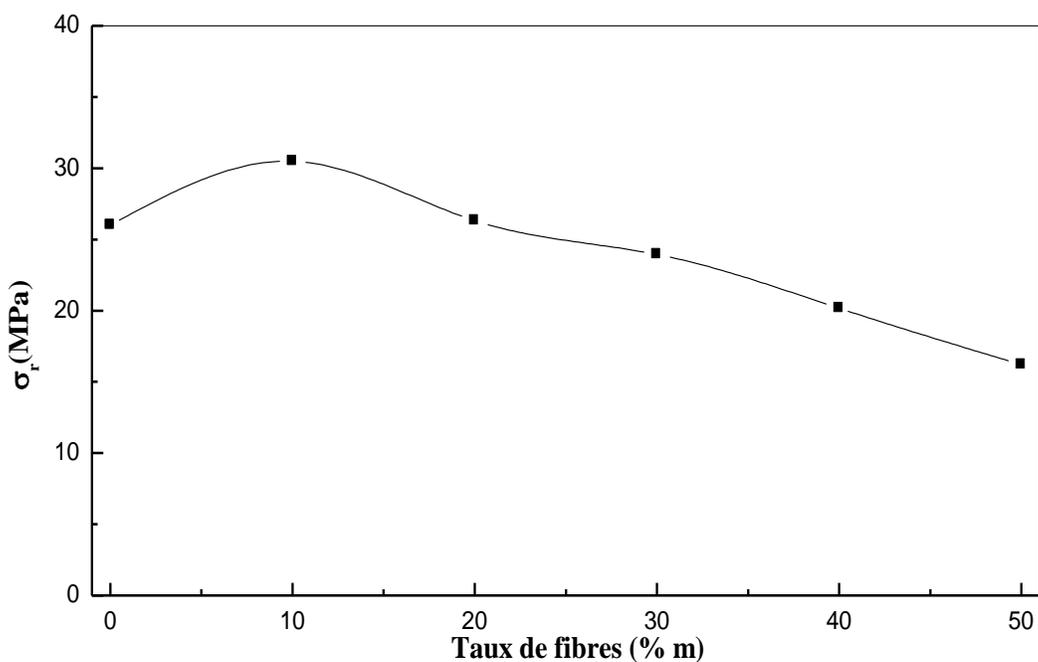
#### V.1.1. Test de traction

##### a) Effet du taux de fibres

L'effet du taux de fibres sur la variation de la contrainte à la rupture des composites polypropylène/fibres de Genêt d'Espagne (PP/GE) est représenté par la figure V-1. On constate une certaine amélioration de la contrainte à la rupture pour des taux de fibres égale à 10 et 20 (% m). Au delà de cette concentration, une chute importante est observée.

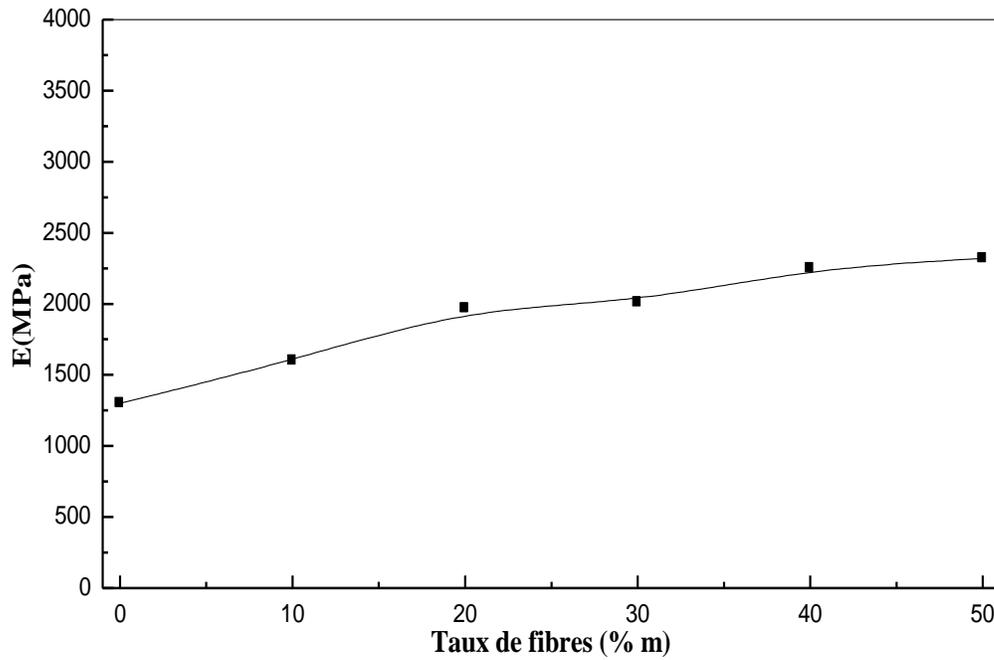
L'augmentation de la contrainte à la rupture pour des faibles taux de fibres est attribuée à la bonne répartition des fibres dans la matrice du polypropylène qui est la phase dominante; ce qui lui permet de bien jouer son rôle de liant. A des taux élevés de fibres, l'incompatibilité entre la matrice et les fibres diminue l'adhésion entre les deux phases, ce qui fragilise le système et provoque une diminution de la contrainte à la rupture des composites [103]. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Balasuriya** et ses collaborateurs [104].

Le polypropylène, qui a une structure non polaire (caractère hydrophobe) est incompatible avec les fibres cellulosiques de structure polaire (caractère hydrophile) [36, 81, 105].

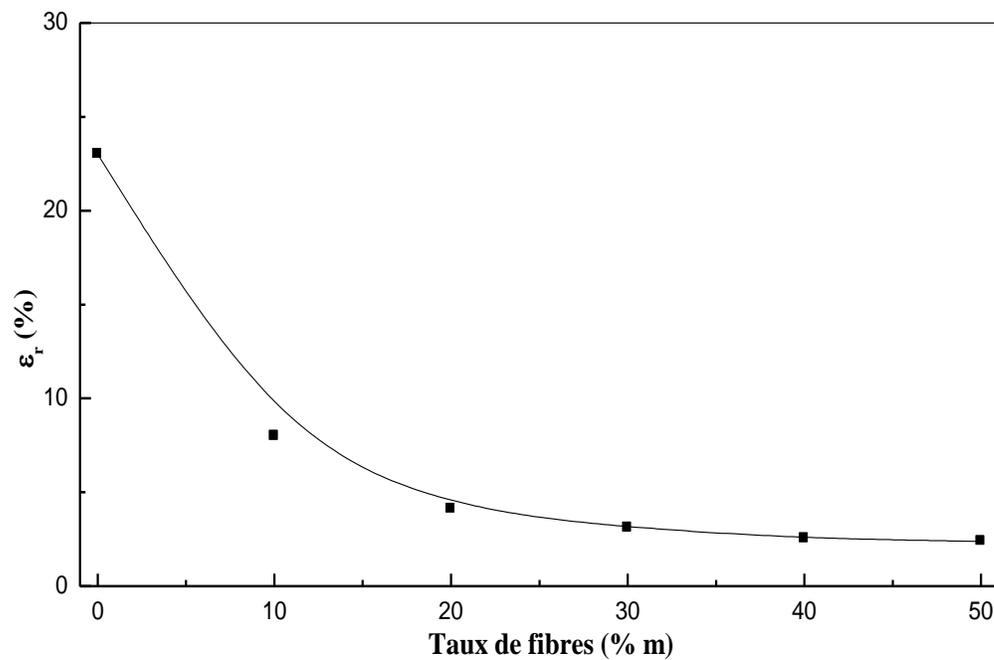


**Figure V-1.** Variation de la contrainte à la rupture des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées.

L'effet du taux de fibres non traitées sur la variation du module d'élasticité des composites PP/GE est montré par la figure V-2. On constate une augmentation du module avec l'accroissement du taux de fibres. Cette propriété mécanique dépend de la rigidité des différents constituants présents dans le composite [106]. La fibre de Genêt d'Espagne qui a une rigidité supérieure à celle du polypropylène, augmente considérablement la rigidité du matériau composite. Mais, elle provoque également une réduction de leur capacité de déformation, comme c'est illustré par la figure V-3. Cette diminution est associée à une variation ductile-fragile dans le comportement du matériau composite [85, 104, 107].



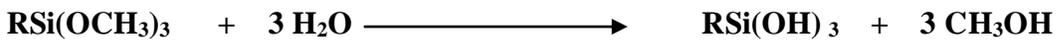
**Figure V-2.** Variation du module d'élasticité des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées.



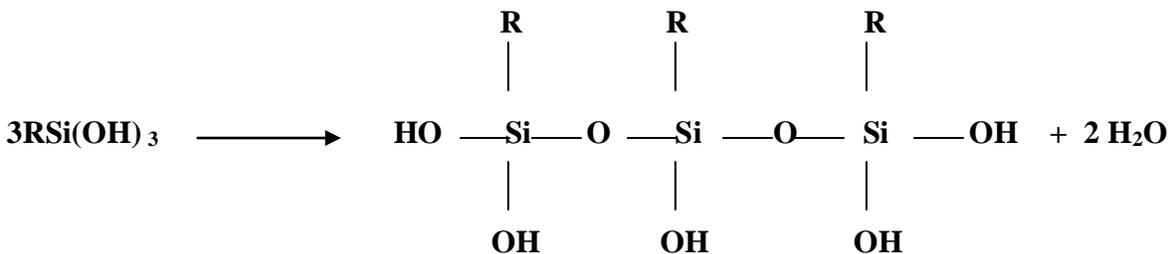
**Figure V-3.** Variation de la déformation à la rupture des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées.

**b) Effet du traitement**

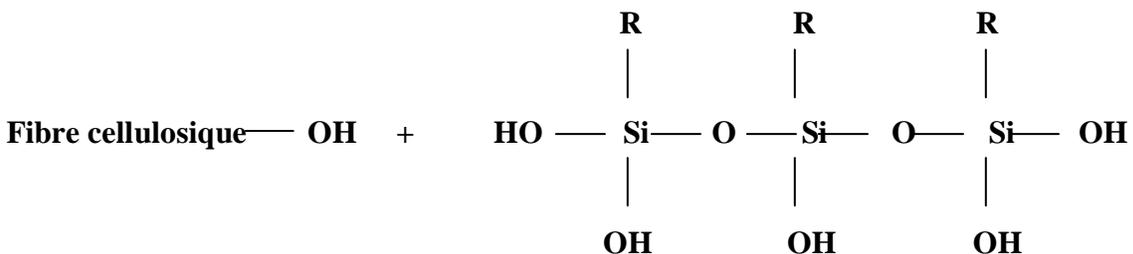
La figure V-4 met en évidence la variation de la contrainte à la rupture des composites PP/GE avec le taux de fibres traitées par le silane Z-6020 à différentes concentrations. On observe que les composites à fibres traitées ont une meilleure contrainte à la rupture que ceux avec les fibres non traitées. Le traitement chimique de la surface de la fibre, permet une meilleure dispersion des fibres dans la matrice et la formation d'une certaine adhésion interfaciale entre les deux phases [37, 105, 108]. Le silane permet d'établir des liaisons chimiques avec les fibres de Genêt d'Espagne. Les groupes méthoxy (-OCH<sub>3</sub>) du silane, peuvent facilement s'hydrolyser en groupes hydroxyles (silanols) qui réagissent avec les groupements hydroxyles de la fibre [109]. On peut établir le mécanisme de la réaction entre le silane et la fibre cellulosique comme suit (schéma V-1):

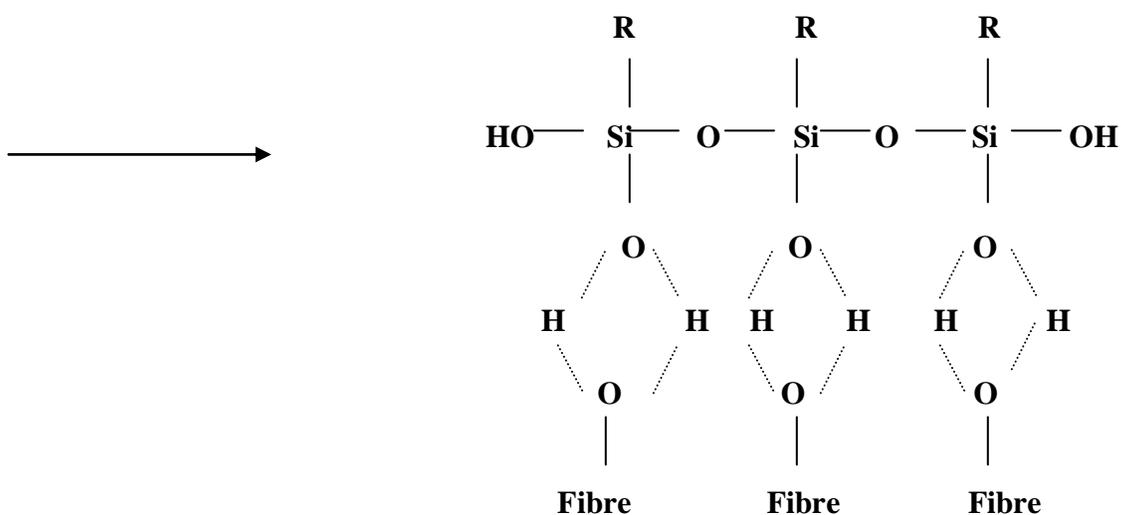


Condensation



Liaisons hydrogène





Surface de greffage

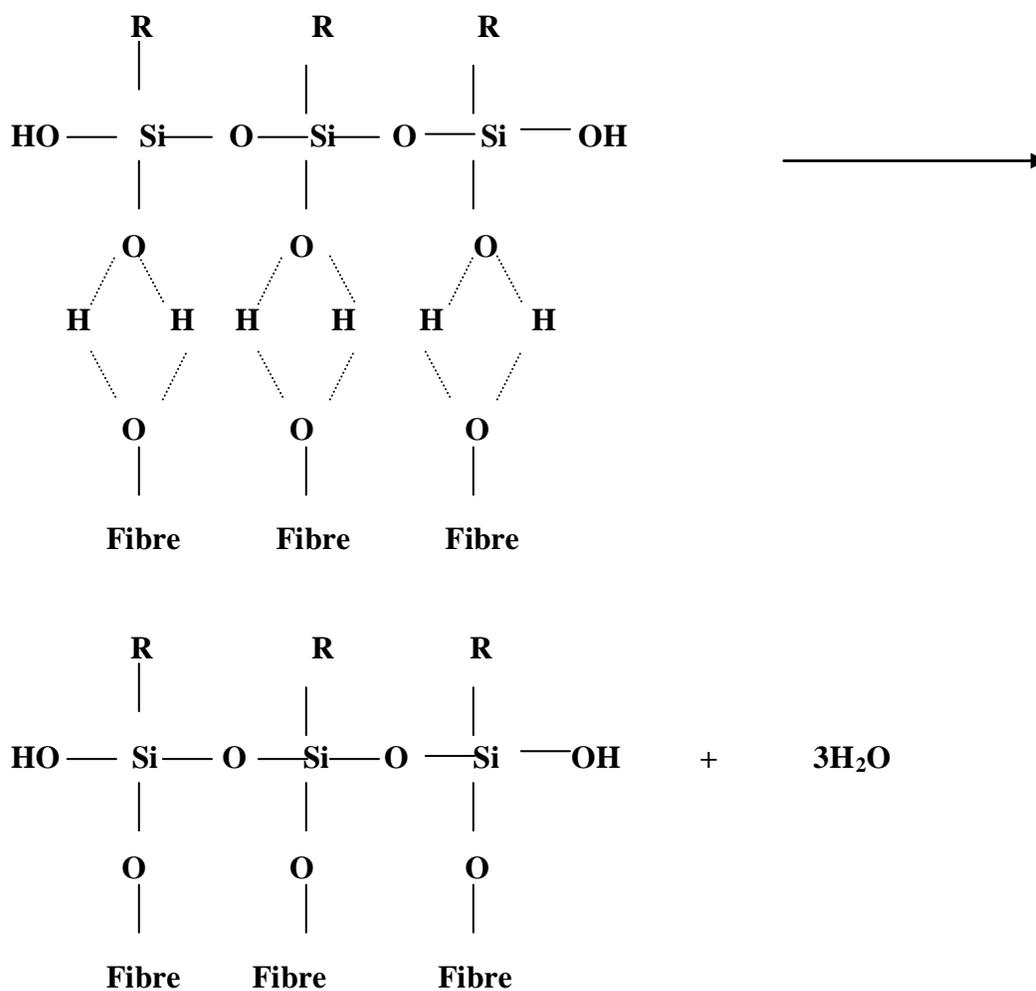
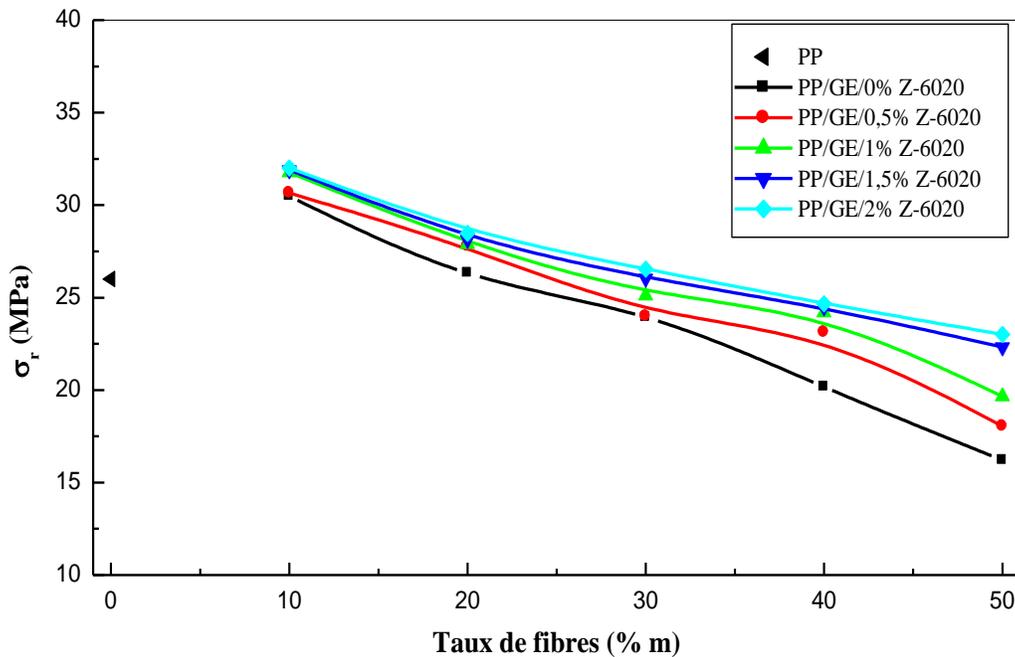


Schéma V-1. Mécanisme de la réaction entre le silane et la fibre cellulosique.

Les groupes hydroxyles de la fibre sont hydrophiliques de nature et ainsi la surface de la fibre est mouillée par le silane hydrolysé.

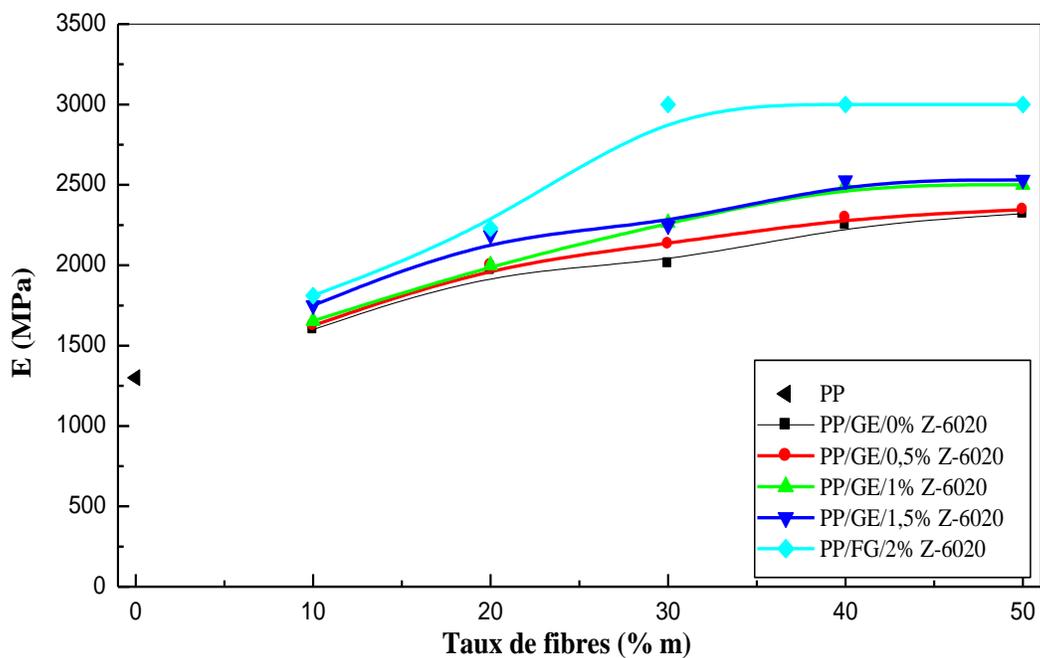
Des études ont montré que les agents de couplage du type silane ont une bonne affinité avec les fibres cellulosiques. Les triméthoxysilanes hydrolysés sont physiquement adsorbés à la surface de la fibre même à la température ambiante [88].

La fibre traitée réagit avec la matrice polymérique (polypropylène) par la création des liaisons de type hydrogène entre le polypropylène et les groupements amines présents dans le silane.



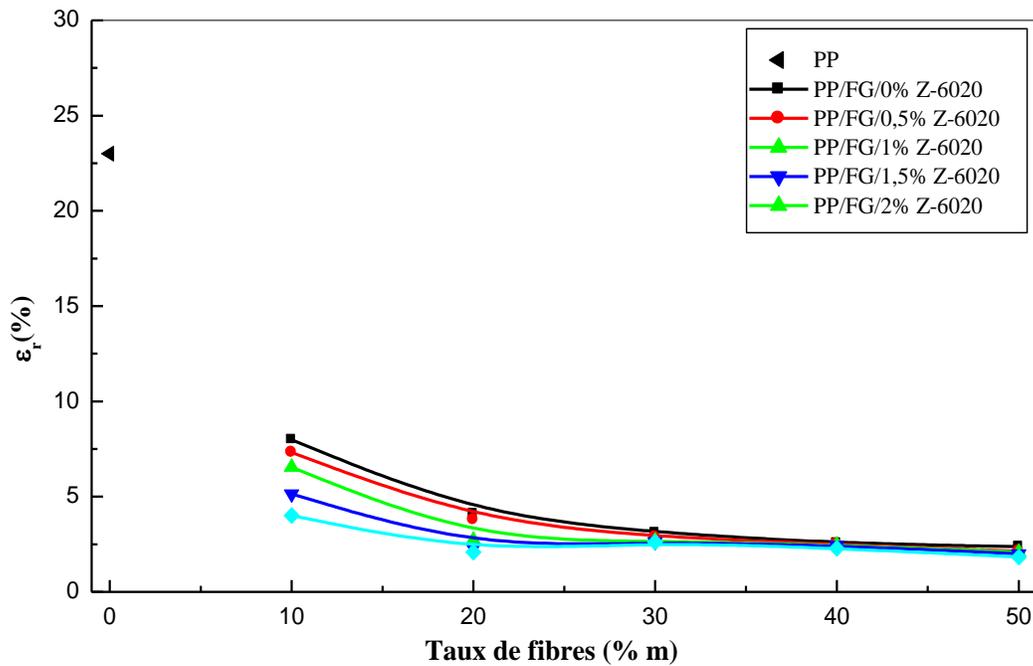
**Figure V-4.** Variation de la contrainte à la rupture des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées et traitées par le Z-6020.

La figure V-5, rassemble les valeurs de la variation du module d'élasticité avec le taux d'incorporation de fibres modifiées avec le silane à différentes concentrations. L'introduction des fibres dans la matrice de polypropylène augmente la rigidité du matériau et réduit leur élasticité. Ceci qui conduit à une augmentation du module d'élasticité des composites. Le traitement améliore la mouillabilité de la fibre par la matrice et permet la création d'une interface qui augmente par conséquent le module [110, 111].



**Figure V-5.** Variation du module d'élasticité des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées et traitées par le Z-6020.

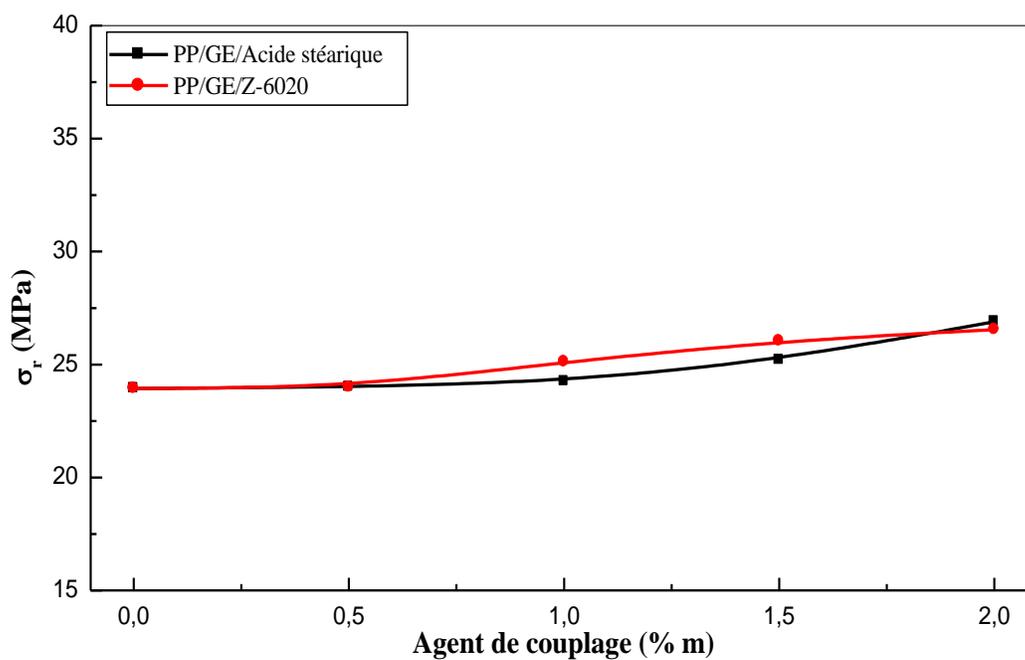
L'effet du traitement de la fibre sur la déformation à la rupture est représenté sur la figure V-6. On constate que pour un même taux de fibres, il y a une faible diminution de la déformation à la rupture des composites en fonction de la concentration du silane. La création d'une interface et l'amélioration de la mouillabilité permettent une meilleure adhésion entre les fibres et la matrice, ce qui diminue la capacité des composites à se déformer.



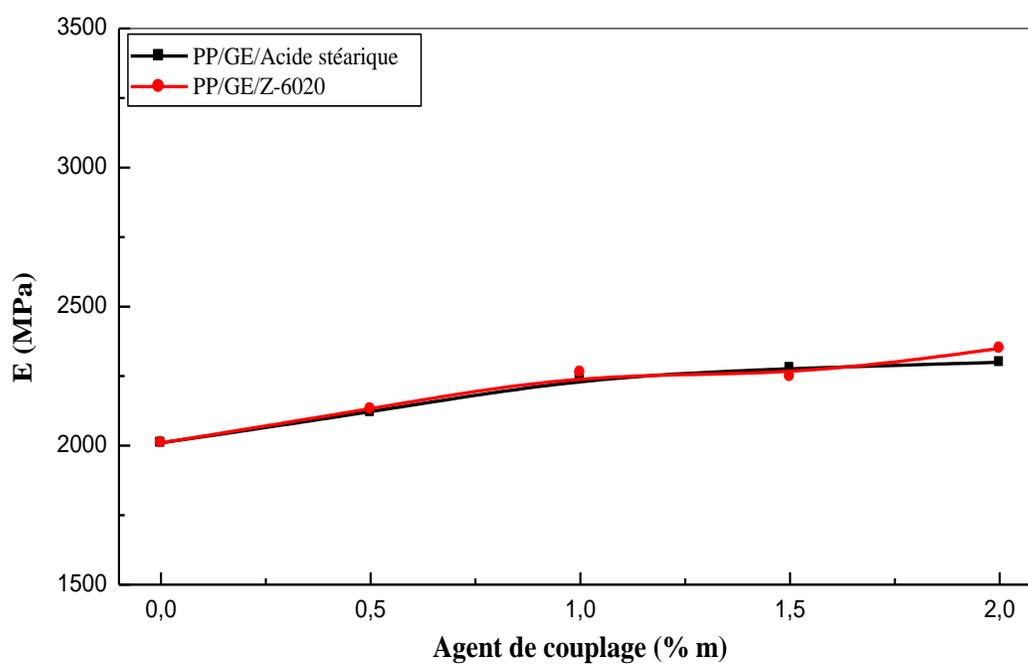
**Figure V-6.** Variation de la déformation à la rupture des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées et traitées par le Z-6020.

Pour étudier l'effet de la nature de l'agent de couplage sur les propriétés mécaniques, on a fixé le taux de fibres à 30 (% m) et on a fait le traitement de la surface des fibres en utilisant deux agents de couplage qui sont; le silane (Z-6020) et l'acide stéarique à différentes concentrations.

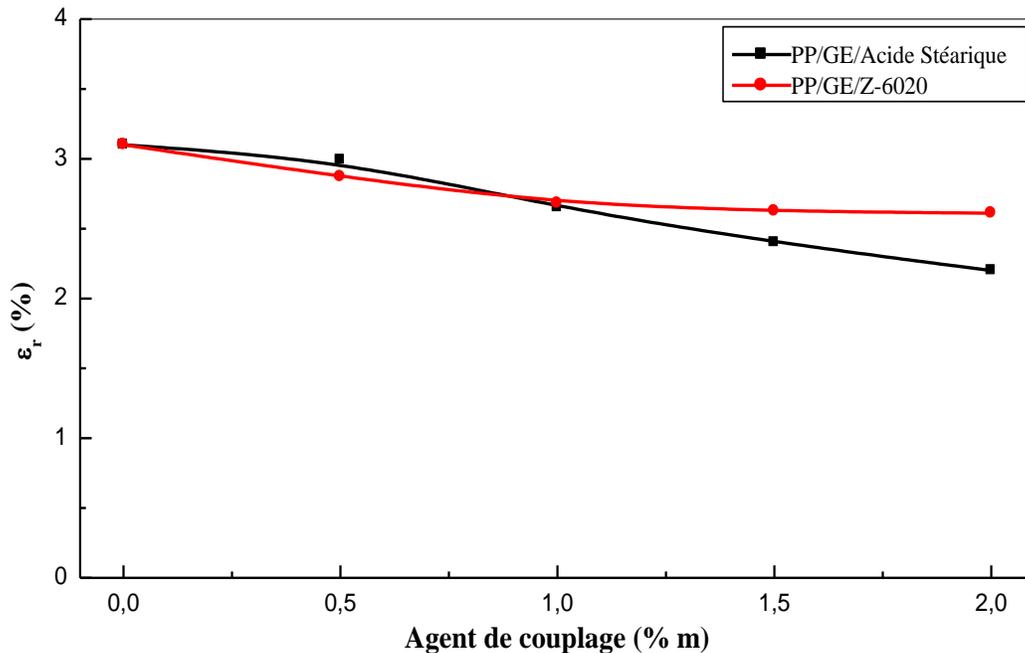
Les figures V-7, 8 et 9 montrent l'effet du traitement des fibres de Genêt d'Espagne par le silane et par l'acide stéarique sur les propriétés en traction des composites. On peut dire que le traitement par le silane ou par l'acide stéarique améliore les propriétés en traction sauf dans le cas de la déformation à la rupture.



**Figure V-7.** Variation de la contrainte à la rupture des composites PP/GE (70/30) en fonction de la concentration des agents de couplage.

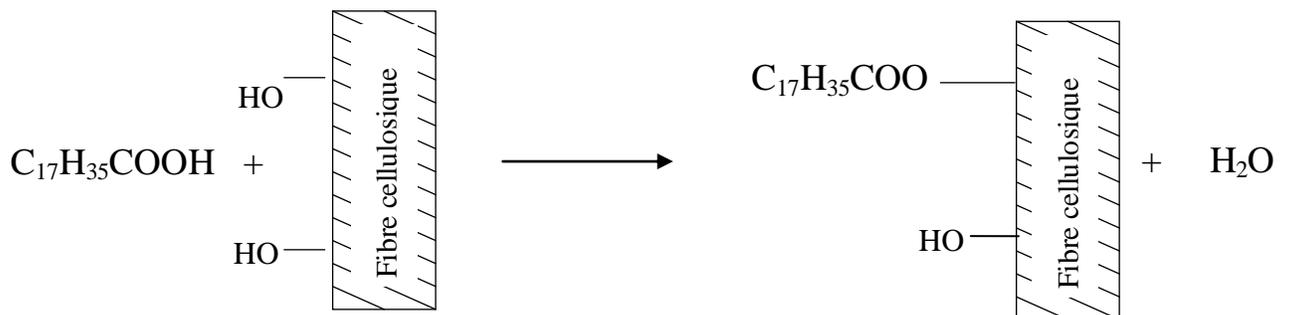


**Figure V-8.** Variation du module d'élasticité des composites PP/GE (70/30) en fonction de la concentration des agents de couplage.



**Figure V-9.** Variation de la déformation à la rupture des composites PP/GE (70/30) en fonction de la concentration des agents de couplage.

Pour les composites formulés à partir des fibres modifiées par le silane, il y a création de liaisons entre le silane hydrolysé qui réagit avec les groupes hydroxyles de la fibre et la création de liaisons d'hydrogène entre le polypropylène et les groupements amines présents dans le silane. Alors que, pour les composites à fibres traitées avec l'acide stéarique, il y a modification de la surface de la fibre par une réaction d'estérification (schéma V-2). La chaîne longue de l'acide stéarique joue un rôle de plastifiant et d'agent glissant qui recouvre la fibre et permet une bonne mouillabilité avec la matrice, d'où une interdiffusion entre le polypropylène et l'acide stéarique.



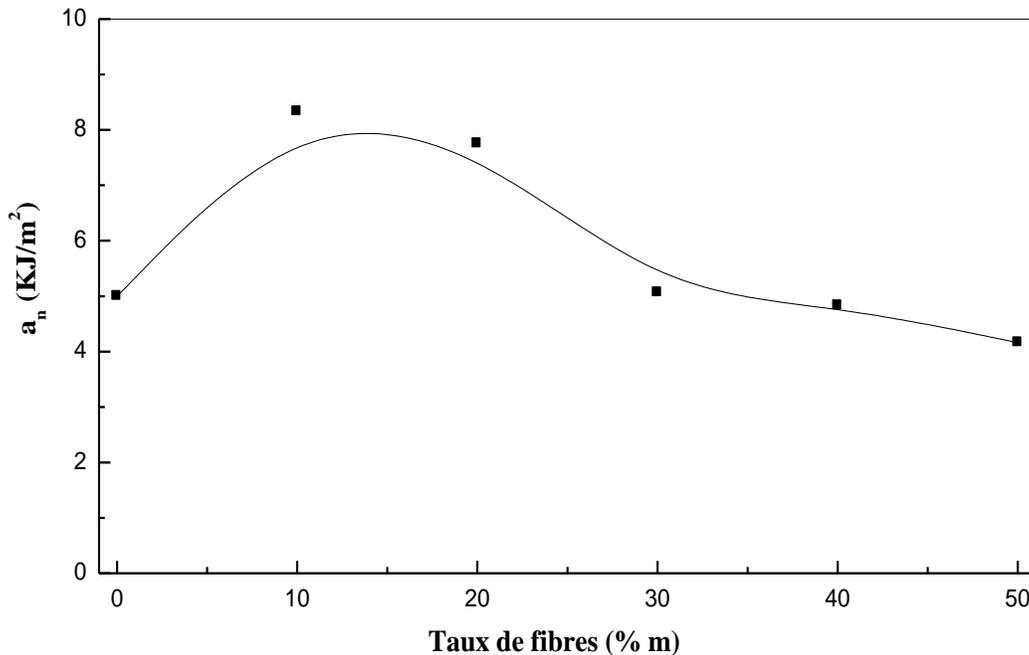
**Schéma V-2.** Mécanisme de la réaction entre l'acide stéarique et la fibre cellulosique.

### V.1.2. Test de choc

#### a) Effet du taux de fibres

La représentation graphique de la variation de la résistance au choc des composites PP/GE en fonction du taux de fibres est donnée par la figure V-10. Il apparaît clairement, une amélioration de la résistance au choc aux faibles taux de fibres 10-20 (% m). Cependant, une chute significative est observée pour des taux compris entre 40 et 50 (% m) [103].

A faible taux des fibres, la matrice polymérique est la phase dominante dans les composites, ce qui lui permet grâce à son caractère liant de contenir les fibres. La rigidité de la fibre lui permet d'absorber une plus grande quantité d'énergie que les chaînes polymériques [112]. Tous ces facteurs augmentent la résilience des composites. A de taux de fibres élevées, la quantité de la matrice est insuffisante, pour jouer son rôle de liant, ce qui conduit à une agglomération des fibres et une mauvaise adhésion fibre–matrice ce qui fragilise le système et diminue par voie de conséquence sa résilience.

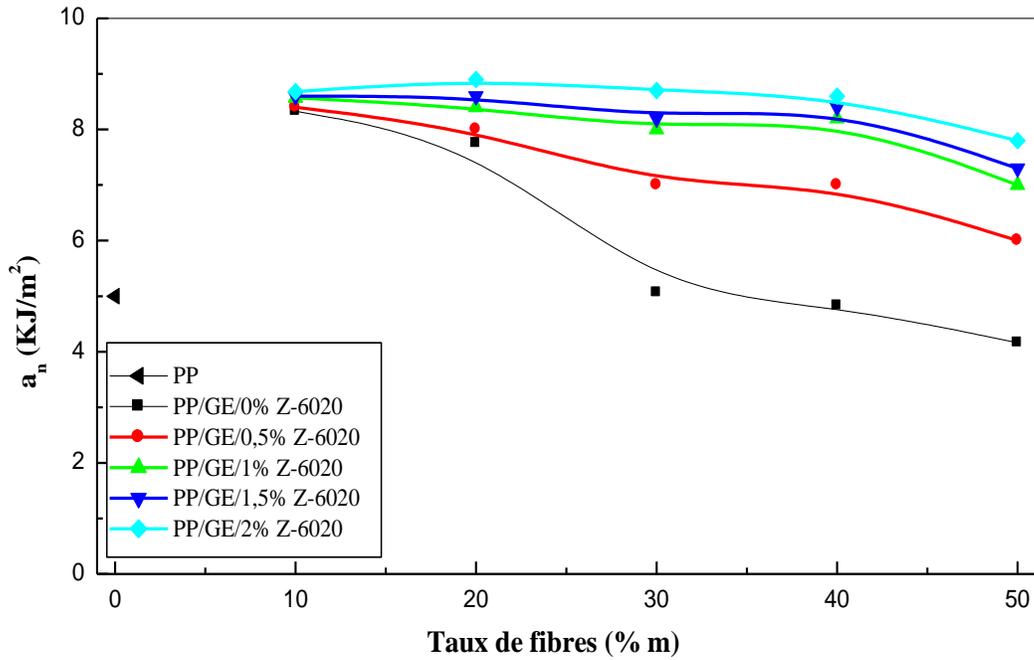


**Figure V-10.** Variation de la résistance au choc des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées.

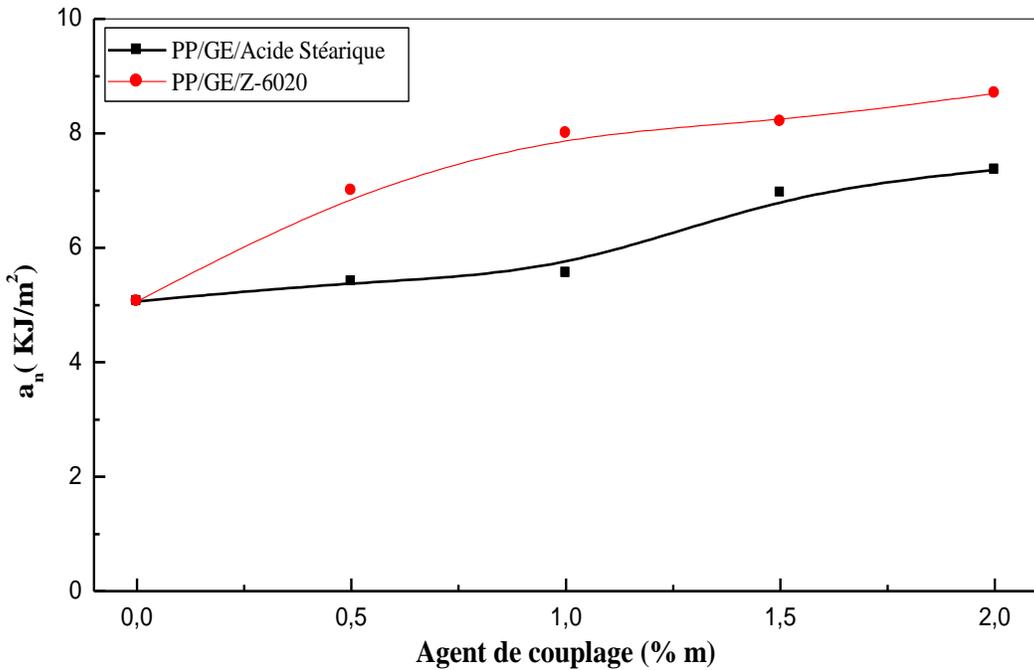
**b) Effet du traitement**

Les figures V-11 et V-12 mettent en évidence l'effet du traitement des fibres avec le silane Z-6020, et une comparaison entre les deux types de traitement sur la variation de la résistance au choc des composites PP/GE. On constate que la modification chimique des fibres améliore en général la résistance au choc des composites.

D'après la figure V-11, le traitement avec le silane permet d'obtenir des composites ayant une résistance au choc toujours supérieure à celle du polypropylène vierge. Ce qui montre clairement, l'effet renforçant des fibres traitées par le silane. Dans le cas des composites préparés à partir des fibres traitées par l'acide stéarique (figure V-12), on remarque une augmentation de la résilience pour une concentration fixe en fibres en fonction du traitement. Cette amélioration est essentiellement due à une meilleure dispersion des fibres traitées et aussi au fait que la longueur de la chaîne de l'acide stéarique lui permet de jouer un certain rôle d'absorbeur de choc. Le rôle positif de l'agent de couplage peut être expliqué en rappelant que la tenue mécanique d'un composite à fibres cellulosiques dépend beaucoup de l'efficacité de transfert de contrainte à l'interface fibre-matrice. Ce transfert est rendu possible grâce à une meilleure dispersion de la fibre dans la matrice ce qui augmente la surface de contact entre les deux phases [113]. La comparaison des deux méthodes de traitements, confirme l'efficacité du traitement par le silane par rapport à l'acide stéarique.



**Figure V-11.** Variation de la résistance au choc des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées et traitées avec différentes concentrations de Z-6020.



**Figure V-12.** Variation de la résistance au choc des composites PP/GE (70/30) en fonction de la concentration des agents de couplage.

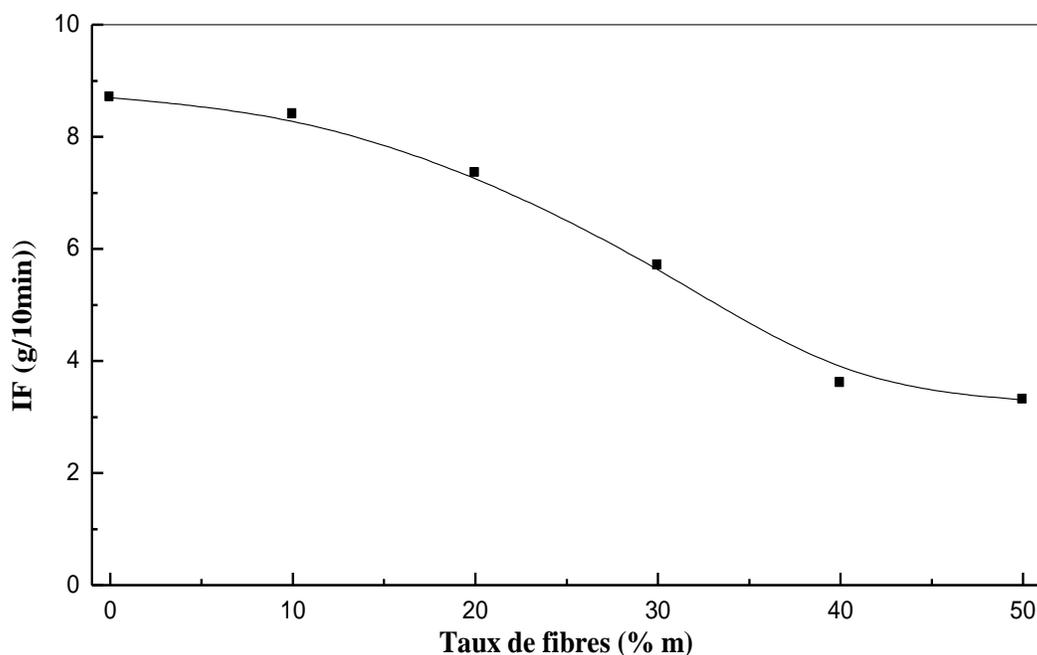
## V.2. Les propriétés rhéologiques

### V.2.1. Indice de fluidité

La détermination de l'indice de fluidité des composites étudiés a été réalisée dans le but de mesurer le débit gravimétrique extrudé pendant un temps de référence sous une contrainte exercée; et ceux en fonction du taux de renfort et sa modification par les agents de traitement (Z-6020 et l'acide stéarique).

#### a) Effet du taux de fibres

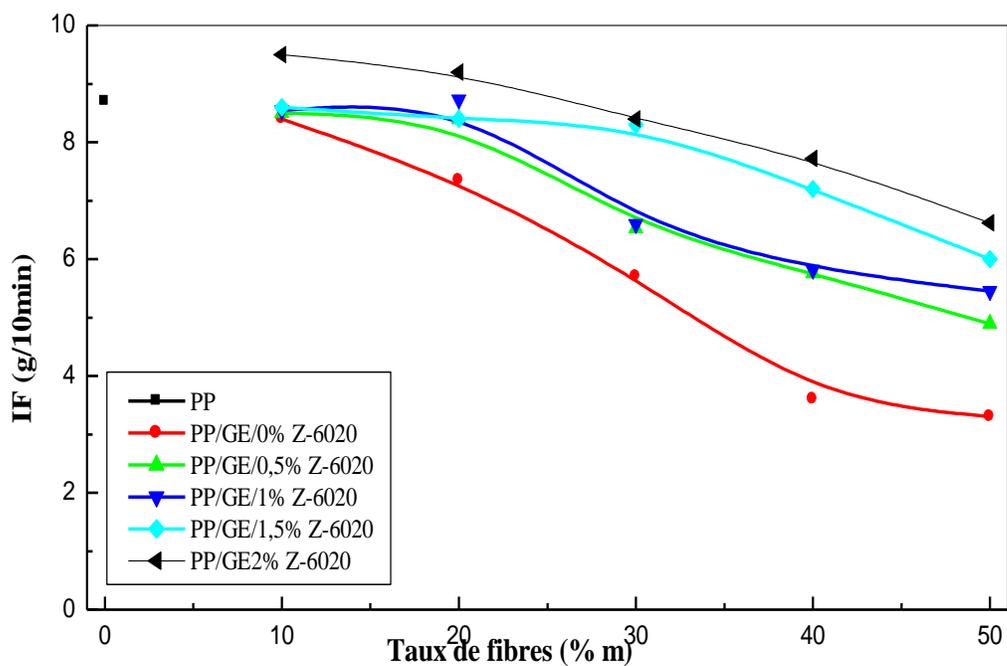
La figure V-13 illustre l'évolution de l'indice de fluidité des composites PP/GE, en fonction du taux de fibres non traitées. On observe une diminution de l'indice de fluidité avec l'augmentation du taux de fibres. Ceci est dû à l'agglomération des fibres de Genêt d'Espagne qui constituent des obstacles aux mouvements libres des chaînes polymériques et empêchent l'écoulement du matériau. Ces résultats concordent avec ceux trouvés par **Ichazo** et ses collaborateurs [18].



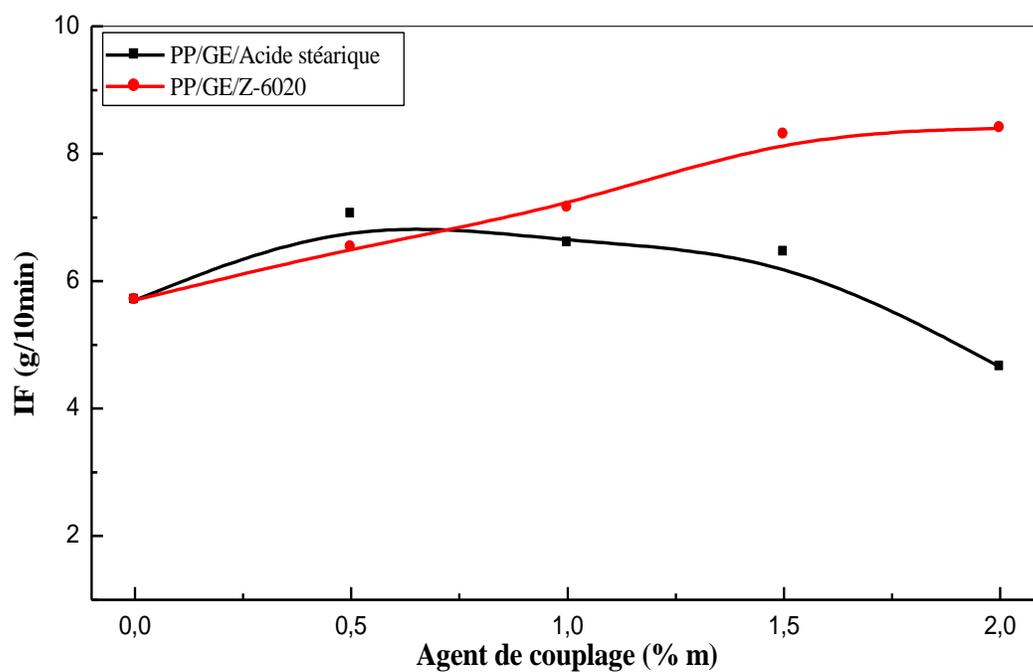
**Figure V-13.** Variation de l'indice de fluidité des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées.

**b) Effet du traitement**

La figure V-14 montre la variation de l'indice de fluidité des composites PP/GE à base de fibres traitées par le silane Z-6020. On constate que pour les composites avec les fibres traitées par le silane ont un indice de fluidité plus élevé que ceux avec les fibres non traitées. Ceci confirme l'amélioration de la dispersion des fibres due à une meilleure mouillabilité de la fibre par la matrice. La comparaison des composites préparés avec les fibres traitées par le silane et par l'acide stéarique est illustrée par la figure V-15. Il y a une légère augmentation de l'indice de fluidité des composites préparés avec les fibres traitées par l'acide stéarique en fonction de la concentration. Ceci est dû à la chaîne hydrocarbonée assez longue de l'acide stéarique qui facilite la mouillabilité et joue le rôle de plastifiant. Pour une concentration élevée en agent de couplage 2 (% m) il y a une décroissance de l'indice de fluidité. L'excès en acide stéarique augmente le patinage des chaînes ce qui réduit leur écoulement. On remarque aussi que, l'indice de fluidité des composites préparés avec des fibres traitées par le silane est légèrement supérieur à celui des composites préparés avec des fibres traitées par l'acide stéarique. Cette supériorité est très évidente pour des concentrations élevées en agent de couplage. Ce qui confirme que la modification chimique de la surface de la fibre par le silane est plus efficace et améliore mieux la dispersion des fibres dans le polypropylène.



**Figure V-14.** Variation de l'indice de fluidité des composites PP/GE en fonction du taux de fibres non traitées et traitées par le Z-6020.



**Figure V-15.** Variation de l'indice de fluidité des composites PP/GE (70/30) en fonction de la concentration des agents de couplage.

## V.2.2. Propriétés dynamiques mécaniques (DMA)

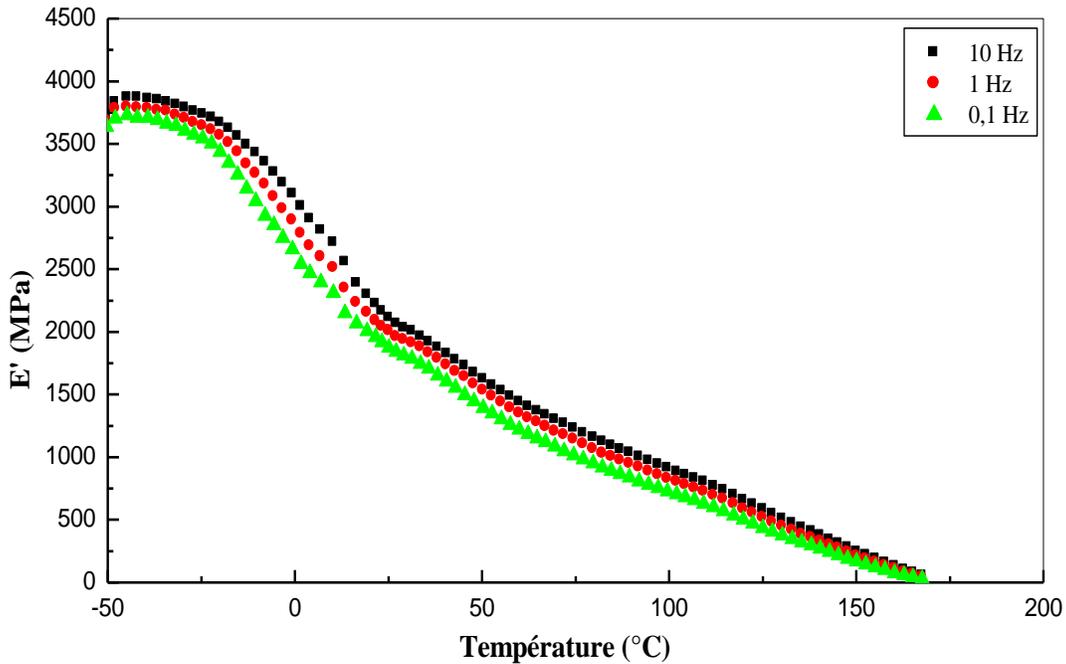
Les propriétés dynamiques mécaniques tels que le module de conservation  $E'$ , le module de dissipation d'énergie (de perte)  $E''$  et le facteur de perte  $\tan \delta$ , ont été mesurés en utilisant un balayage en température allant de  $-50$  à  $170^\circ\text{C}$  par pas de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  et à différentes fréquences.

Le module de conservation  $E'$  est la réponse élastique du matériau. Le module de dissipation d'énergie (de perte)  $E''$  représente la réponse visqueuse du matériau à une sollicitation dynamique externe. Le facteur de perte  $\tan \delta$  indique la pondération entre la phase élastique et la phase visqueuse de la structure du polymère.

### V.2.2.1. Polypropylène

La figure V-16 montre la variation du module de conservation  $E'$  en fonction de la température et à différentes fréquences pour le polypropylène vierge. On constate, une diminution de  $E'$  avec l'augmentation de la température dû à la croissance de la mobilité des segments. Alors que pour une température fixe,  $E'$  augmente en fonction de la fréquence.

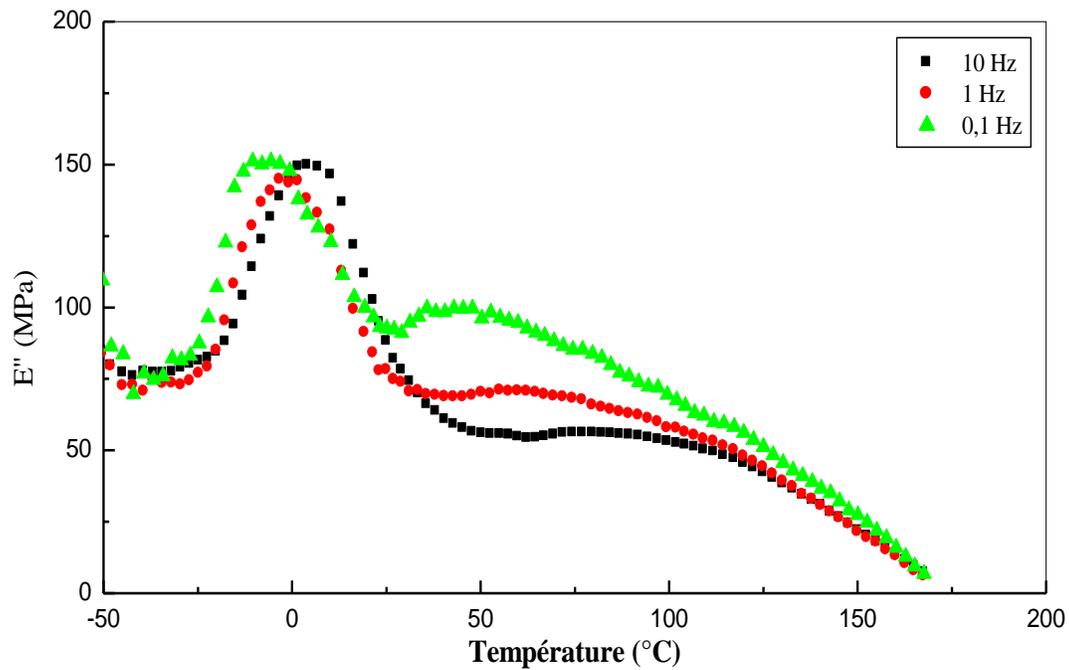
Dans les polymères semi cristallins tel que le polypropylène, à basse température jusqu'à la région de transition, les mouvements des chaînes sont localisés dans la région amorphe, alors que la région cristalline reste figée jusqu'à la température de ramollissement [114].



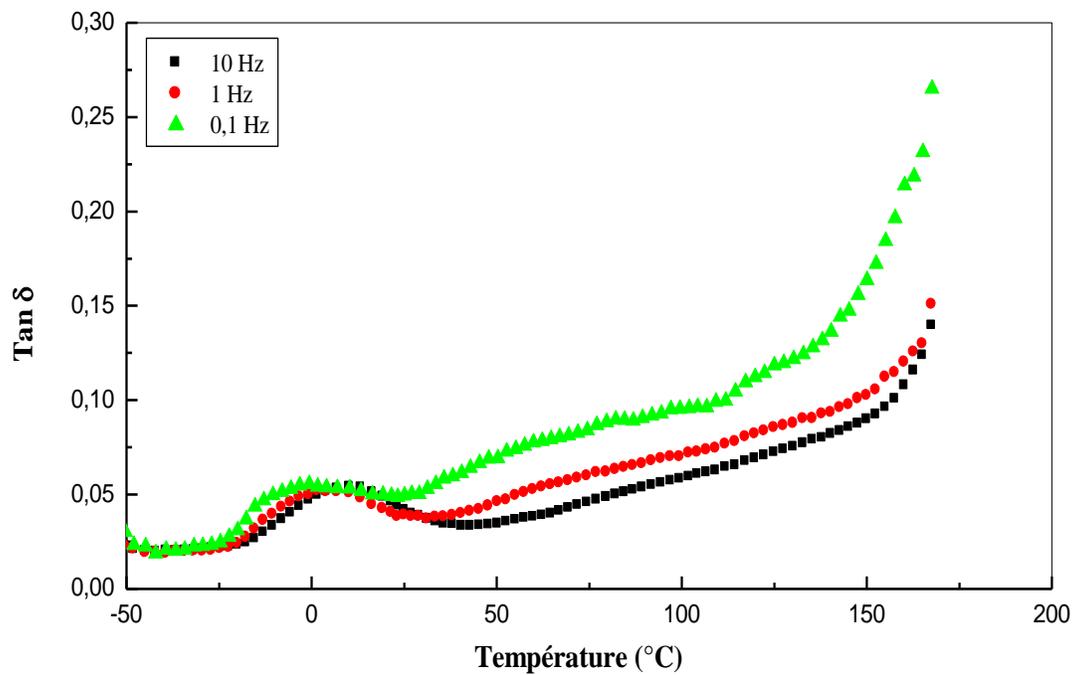
**Figure V-16.** Variation du module de conservation  $E'$  du polypropylène en fonction de la température et à différentes fréquences.

Les figures V-17 et 18 représentent l'évolution du module de dissipation  $E''$  et du facteur de perte  $\tan \delta$  du polypropylène en fonction de la température et à différentes fréquences. On remarque que ces courbes présentent un pic à environ  $8^\circ\text{C}$  qui correspond aux mouvements moléculaires de la phase amorphe du polypropylène, cette température est la température de transition vitreuse  $T_g$ . A cette transition, il y a une décroissance significative du module  $E'$  qui présente un plateau caoutchoutique entre  $T_g$  et la température de fusion ( $T_f$ ). Le deuxième pic moins intense à  $75^\circ\text{C}$ , est relié à la formation des cristallites [114-116].

Les valeurs de  $E''$  et  $\tan \delta$  augmentent avec la diminution de la fréquence. D'autres part, la valeur de  $T_g$  glisse vers des températures élevées avec l'augmentation de la fréquence. Car le phénomène de transition vitreuse est un phénomène cinétique, les molécules passent de l'état vitreux à l'état caoutchoutique progressivement.



**Figure V-17.** Variation du module de perte  $E''$  du polypropylène en fonction de la température et à différentes fréquences.



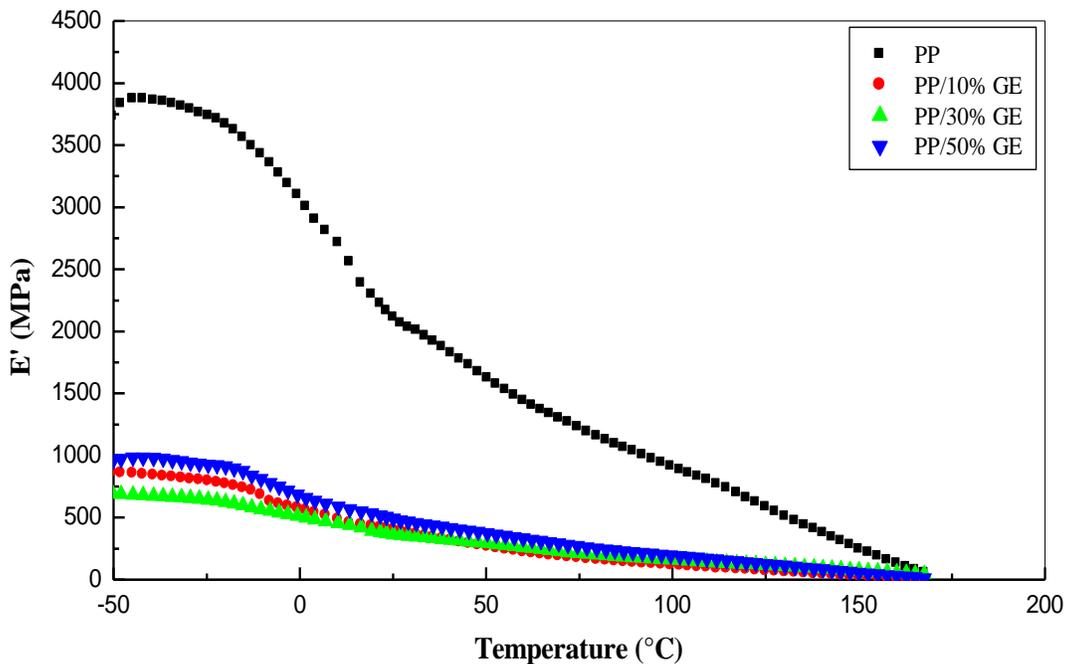
**Figure V-18.** Variation du facteur de perte  $\tan \delta$  du polypropylène en fonction de la température et à différentes fréquences.

### V.2.2.2. Composites polypropylène/fibres de Genêt d'Espagne

#### a) Composites PP/GE à fibres non traitées

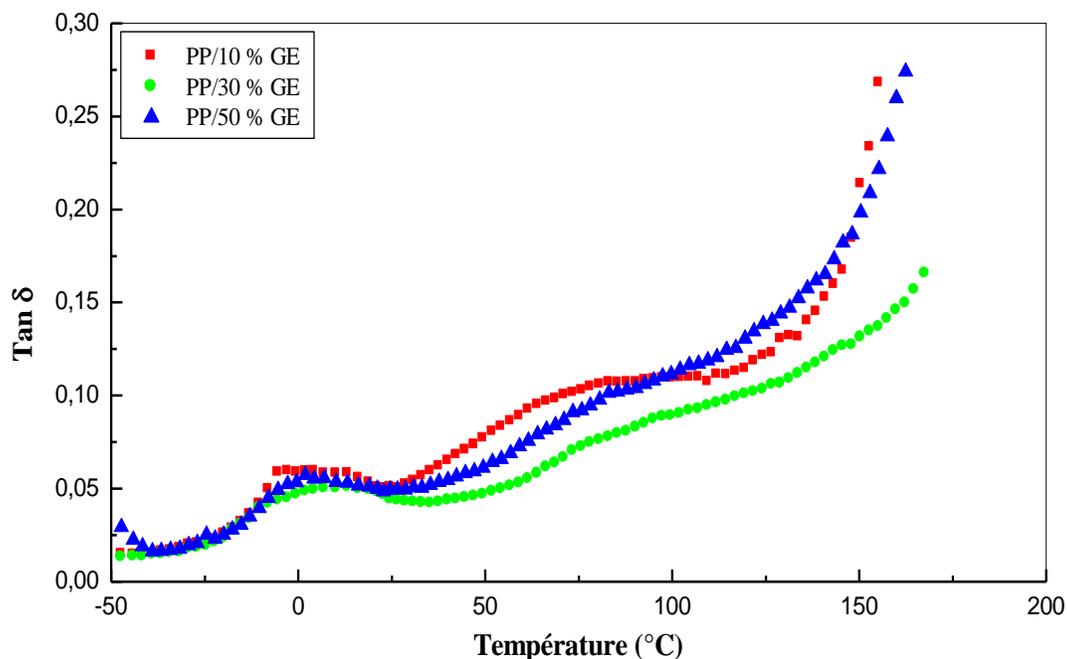
La variation du module de conservation  $E'$  des composites PP/GE formulés à partir des fibres non traitées est montrée par la figure V-19. On constate que le module de conservation  $E'$  diminue considérablement en fonction de l'incorporation de la fibre. Cette chute de  $E'$  est dû à l'incompatibilité des deux phases présentent dans le composite et l'existence de force de répulsion entre elles. Ces facteurs augmentent la distance entre la fibre et la matrice, ce qui réduit la vitesse de transfert de contraintes de la matrice aux fibres.

Généralement, pour qu'une fibre donne un effet renforçant au composite, il est nécessaire d'avoir une surface de contact entre la matrice et la fibre pour faciliter et accélérer le transfert de contraintes vers la fibre et un rapport (L/D) élevé pour que la contrainte soit transporter sur une longue distance le long de la fibre.



**Figure V-19.** Variation du module de conservation  $E'$  des composites PP/GE préparés à partir des fibres non traitées, en fonction de la température et à 0,1 Hz.

La figure V-20 montre l'évolution du facteur de perte  $\tan \delta$  en fonction de la température des composites PP/GE préparés avec des fibres non traitées. On observe que la valeur de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) glisse vers des valeurs plus élevées avec l'augmentation du taux de fibres. Ce glissement de  $T_g$  est lié aux taux de fibres qui provoque une diminution du mouvement libre des chaînes polymériques dans la phase amorphe du polypropylène.



**Figure V-20.** Variation du facteur de perte  $\tan \delta$  des composites PP/GE préparés à partir des fibres non traitées en fonction de la température et à 0,1Hz.

#### b) Composites PP/GE (70/30) à fibres traitées

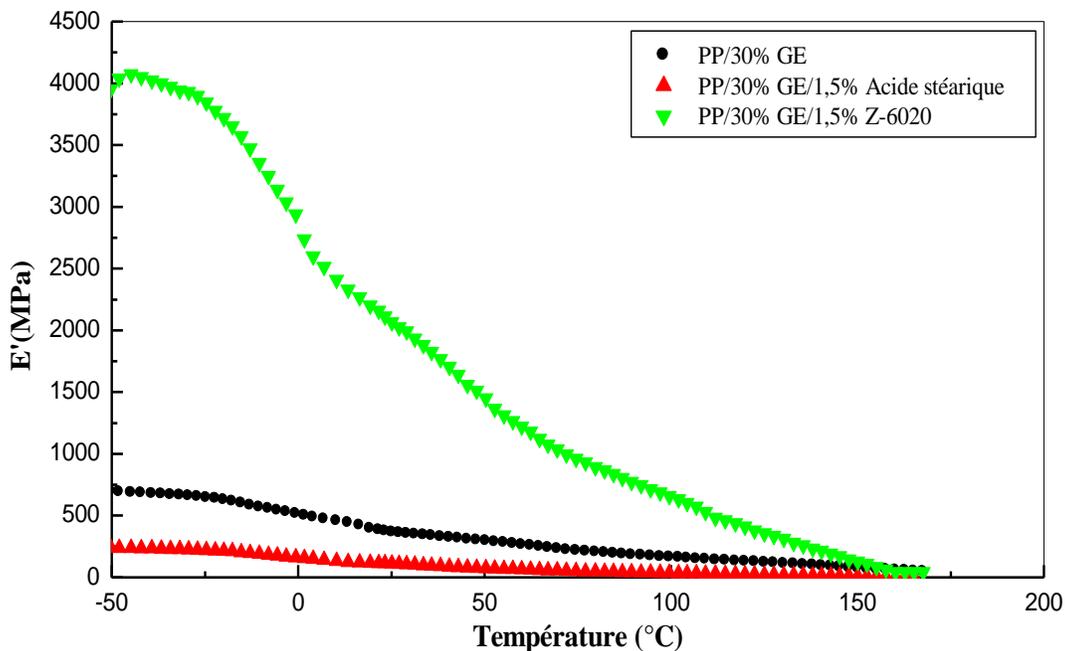
Pour une concentration fixe en agent de couplage 1,5 (% m), l'effet du traitement avec le silane Z-6020 et avec l'acide stéarique sur la variation du module de conservation  $E'$  des composites PP/GE (70/30) est représenté sur la figure V-21. On constate que le traitement avec l'acide stéarique n'améliore pas l'effet renforçant de la fibre puisqu'il donne des composites ayant des valeurs de  $E'$  inférieures à celles des composites à base de fibres non traitées.

Le traitement avec l'acide stéarique ne crée pas une interface fibre-matrice, mais grâce à la taille de sa molécule, il recouvre la surface de la fibre ce qui facilite sa dispersion (effet

plastifiant). Cette couche formée diminue la surface de contact entre les deux phases, réduisant ainsi le taux de transfert de contraintes de la matrice vers la fibre.

Dans le cas du traitement par le silane Z-6020, les résultats montrent l'existence d'un effet renforçant, du fait que les valeurs du module de conservation  $E'$  sont plus élevées que celles des composites (70/30) à fibres non traitées et traitées par l'acide stéarique. Cette amélioration de  $E'$  est due à une meilleure dispersion de la fibre de Genêt d'Espagne dans la matrice polymérique ce qui augmente leur surface de contact et la création d'une adhésion fibre-matrice, améliore le transfert de contraintes de la matrice vers la fibre.

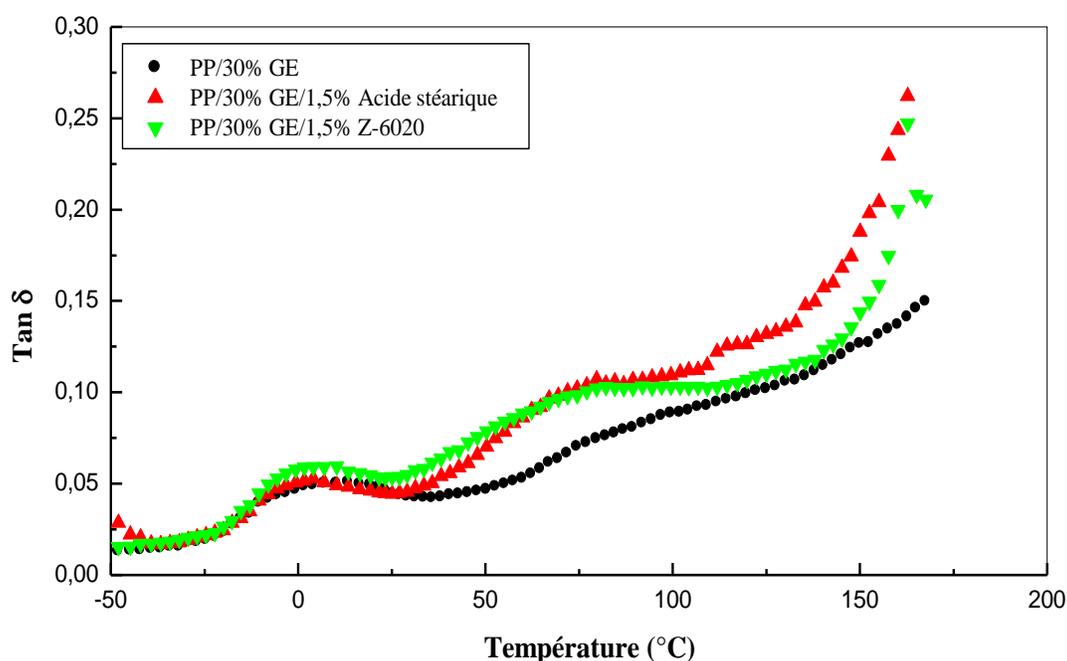
On constate de ces résultats que le silane Z-6020 est plus adéquat pour le traitement de la fibre. Pour cela, l'effet du taux de fibres sur l'évolution du module de conservation  $E'$  et  $\tan \delta$  est étudié uniquement pour les fibres traitées avec le silane.



**Figure V-21.** Variation du module de conservation  $E'$  des composites PP/GE (70/30) préparés à partir des fibres traitées avec des agents de couplage, en fonction de la température et à 0,1 Hz.

La figure V-22 montre une comparaison entre l'évolution de  $\tan \delta$  des composites PP/GE (70/30) préparés à partir des fibres non traitées, traitées avec l'acide stéarique et avec le silane en fonction de la température. On remarque que le pic de relaxation de la phase amorphe varie

légèrement en intensité pour les composites à fibres traitées. Le traitement améliore la dispersion de la fibre donc favorise l'existence d'un certain ordre, mais n'influence pas la zone amorphe d'où  $T_g$  est presque constante pour les composites à fibres non traitées et traitées. Pour ce qui est de la variation du deuxième pic qui représente la formation des cristallites, on constate un glissement de la valeur de cette température et une plus grande intensité des pics dans le cas des composites préparés à partir des fibres traitées. Ceci est dû au fait que le traitement améliore la dispersion des fibres ce qui augmente la cristallinité des composite et favorise la nucléation des sphérolites.

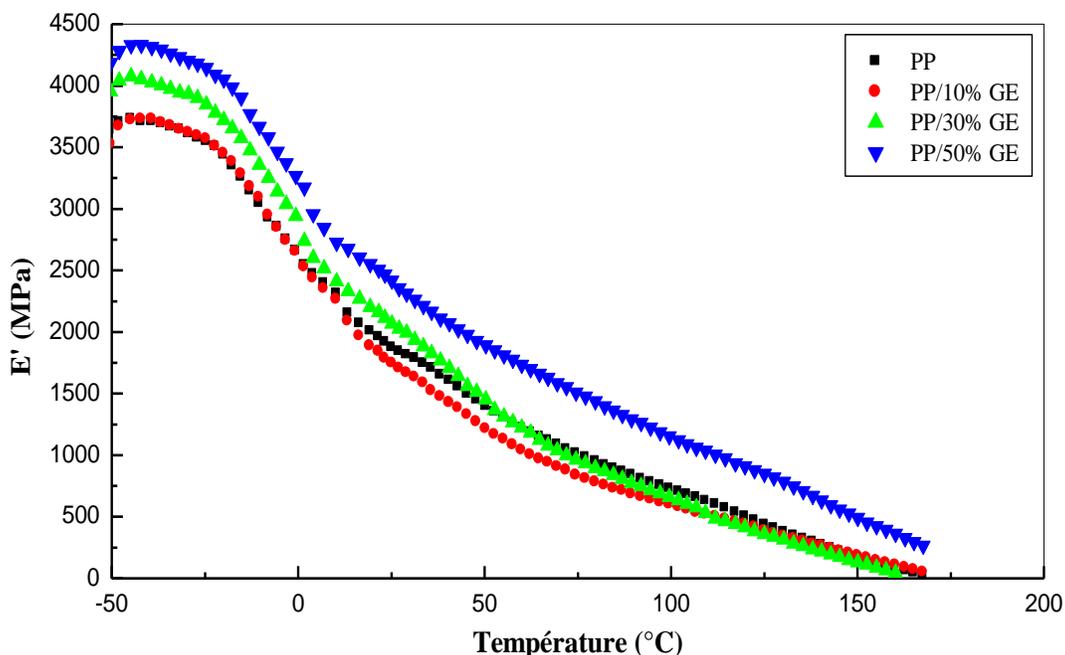


**Figure V-22.** Variation du facteur de perte  $\tan \delta$  des composites PP/GE (70/30) préparés à partir des fibres traitées avec des agents de couplage en fonction de la température et à 0,1Hz.

### c) Composites PP/GE à fibres traitées avec Z-6020

La comparaison entre les spectres de  $E'$  pour le polypropylène et les composites PP/GE formulés à partir des fibres traitées par le silane Z-6020 pour une concentration de 1,5 (% m) est représentée sur la figure V-23. On constate une augmentation de  $E'$  en fonction du taux de fibres traitées. Ceci, met en évidence l'effet renforçant des fibres mêmes à des taux élevés. Cette augmentation met aussi en évidence, une amélioration du plateau caoutchoutique au dessus de

T<sub>g</sub>, d'où la croissance de la résistance à la chaleur et la stabilité mécanique du matériau à des températures élevées [117].

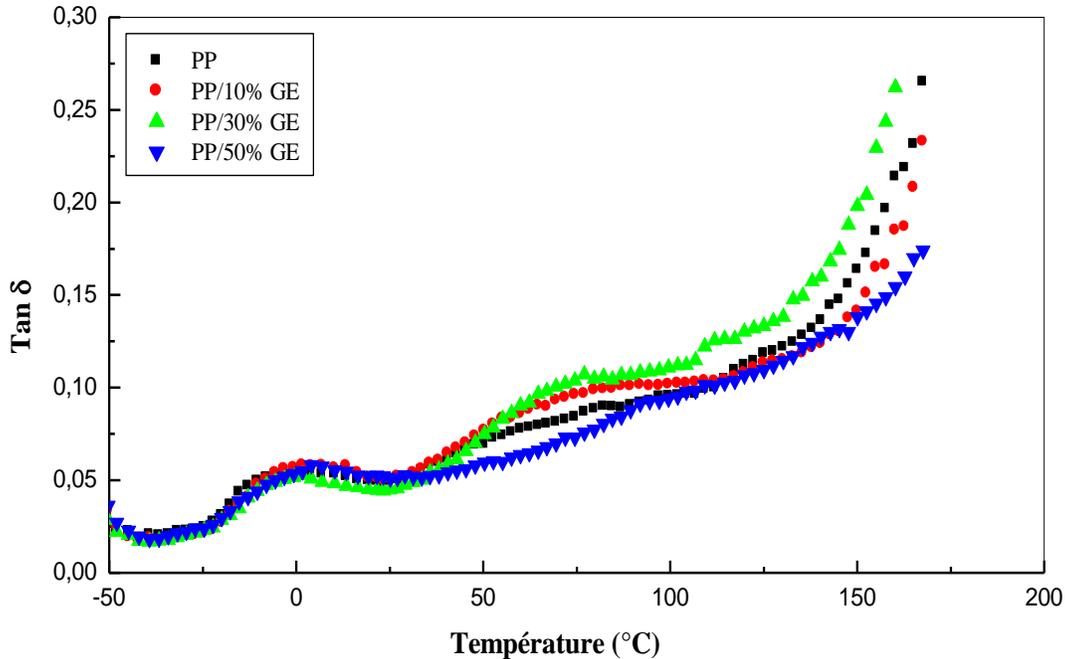


**Figure V-23.** Variation du module de conservation  $E'$  des composites PP/GE préparés à partir des fibres traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020, en fonction de la température et à 0,1Hz.

La figure V-24, illustre la variation du facteur de perte  $\tan \delta$  en fonction de la température pour le polypropylène et les composites PP/GE à fibres traitées avec le silane Z-6020 pour une concentration de 1,5 (% m). L'addition des fibres à la matrice du polypropylène provoque un faible glissement de T<sub>g</sub> en diminuant le mouvement libre des chaînes dans la phase amorphe du PP. Pour l'intervalle de température (50- 100°C), on observe qu'il y a une augmentation de la température de cristallisation et de l'intensité du pic avec le taux de fibres traitées. Ceci est dû au fait que la surface des fibres agit comme des sites de nucléation qui augmente la cristallisation du polypropylène.

L'effet renforçant observé à partir des propriétés dynamiques mécaniques des composites étudiés est attribué à la résistance et à l'efficacité de l'adhésion interfaciale et à l'interaction entre les fibres de Genêt d'Espagne traitées avec Z-6020 et le polypropylène. En addition aux interactions physiques, les liaisons covalentes résultantes tels que les liaisons d'hydrogène augmentent considérablement l'adhésion interfaciale, le transfert de contrainte et améliorent la

dispersion de la fibre et la compatibilité entre la fibre cellulosique hydrophilique et la matrice du polypropylène hydrophobique [115].

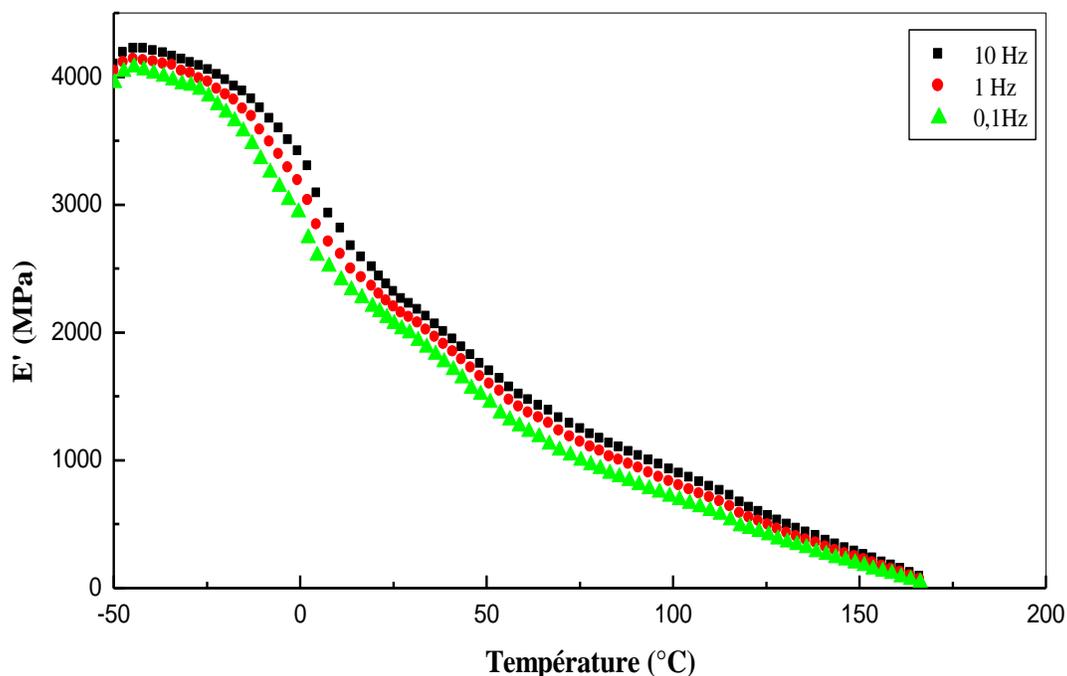


**Figure V-24.** Variation du facteur de perte  $\tan \delta$  en fonction de la température des composites PP/GE préparés à partir des fibres traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020 et à 0,1Hz.

La figure V-25 montre l'évolution du module de conservation  $E'$  du composite PP/GE/Z-6020 (70/30/1,5) en fonction de la température et à différentes fréquences. On observe qu'il y a une augmentation de  $E'$  en fonction de la fréquence. A une fréquence élevée, il y a une diminution du temps de réponse aux sollicitations, ce qui ne permet pas aux chaînes polymériques de se relaxer et de dissiper totalement l'énergie absorbée. A chaque sollicitation, les molécules ne sont pas dans leur état stable et le mouvement des chaînes devient plus rapide.

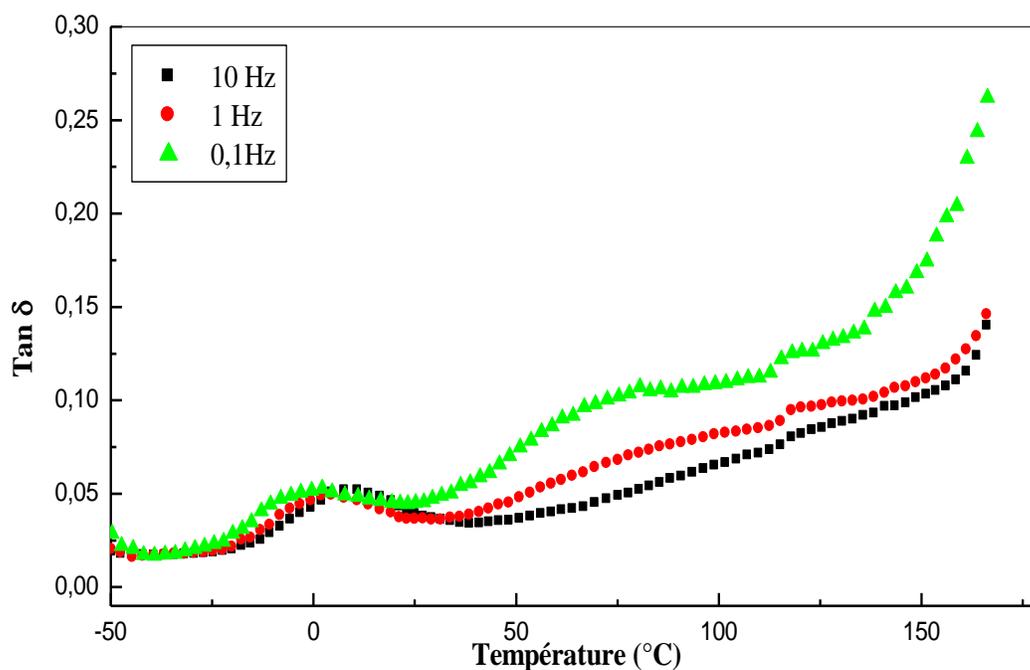
Généralement, les mesures dynamiques mécaniques sont effectuées dans un intervalle de fréquences à température constante ou dans un intervalle de température à fréquence constante. Si le matériau est sous une contrainte constante, son module élastique peut diminuer sur une période de temps du fait que le matériau présente un nouveau réarrangement moléculaire qui fait minimiser les contraintes localisées. Les mesures des modules effectués à des temps courts

(fréquence élevée) ne permettent pas ce réarrangement et montrent des valeurs élevées de  $E'$  [114].



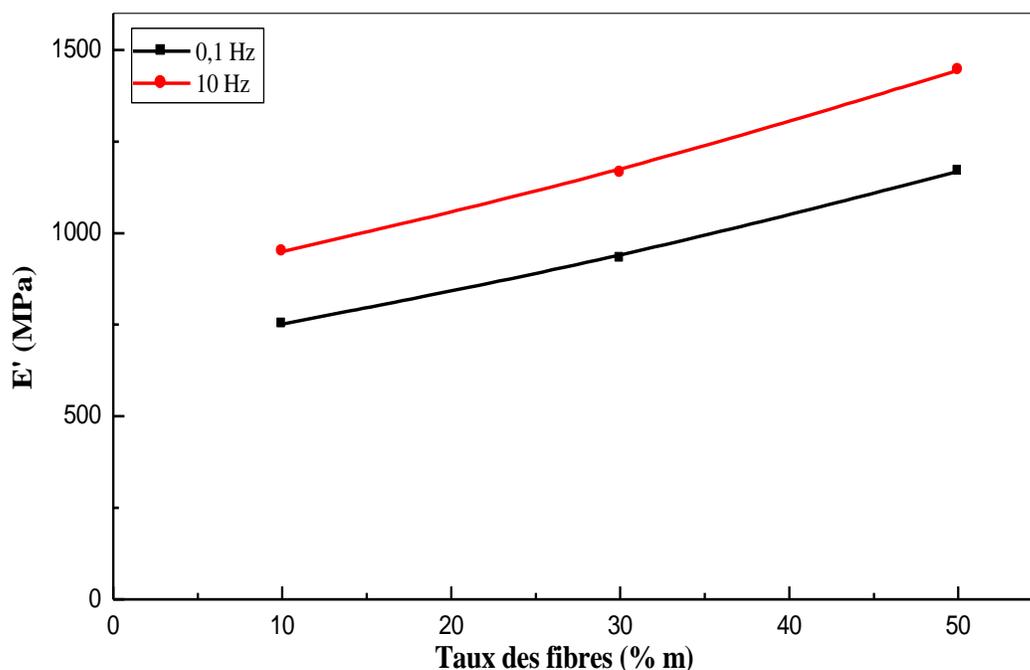
**Figure V-25.** Variation du module de conservation  $E'$  du composite PP/GE/Z-6020 (70/30/1,5) en fonction de la température et à différentes fréquences.

La figure V-26 illustre la variation du facteur de perte  $\tan \delta$  du composite PP/GE/Z-6020 (70/30/1,5) en fonction de la température et à différentes fréquences. On constate un léger glissement dans les valeurs de  $T_g$  et que l'allure générale des courbes de  $\tan \delta$  tend à diminuer en fonction de la fréquence.



**Figure V-26.** Variation du facteur de perte  $\tan \delta$  des composites PP/GE/Z-6020 (70/30/1,5) en fonction de la température et à différentes fréquences.

La figure V-27 représente l'évolution du module de conservation  $E'$  des composites PP/GE à fibres traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020 en fonction du taux de fibres et à différentes fréquences. On constate qu'il y a une augmentation de  $E'$  en fonction du taux de fibres. Cette amélioration de  $E'$  montre l'effet renforçant des fibres traitées. Pour un taux de fibres fixe, le module  $E'$  augmente avec l'augmentation de la fréquence.



**Figure V-27.** Variation du module de conservation  $E'$  des composites PP/GE en fonction du taux de fibres traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020, à une température de 80°C et à différentes fréquences.

### V.3. Les propriétés thermiques

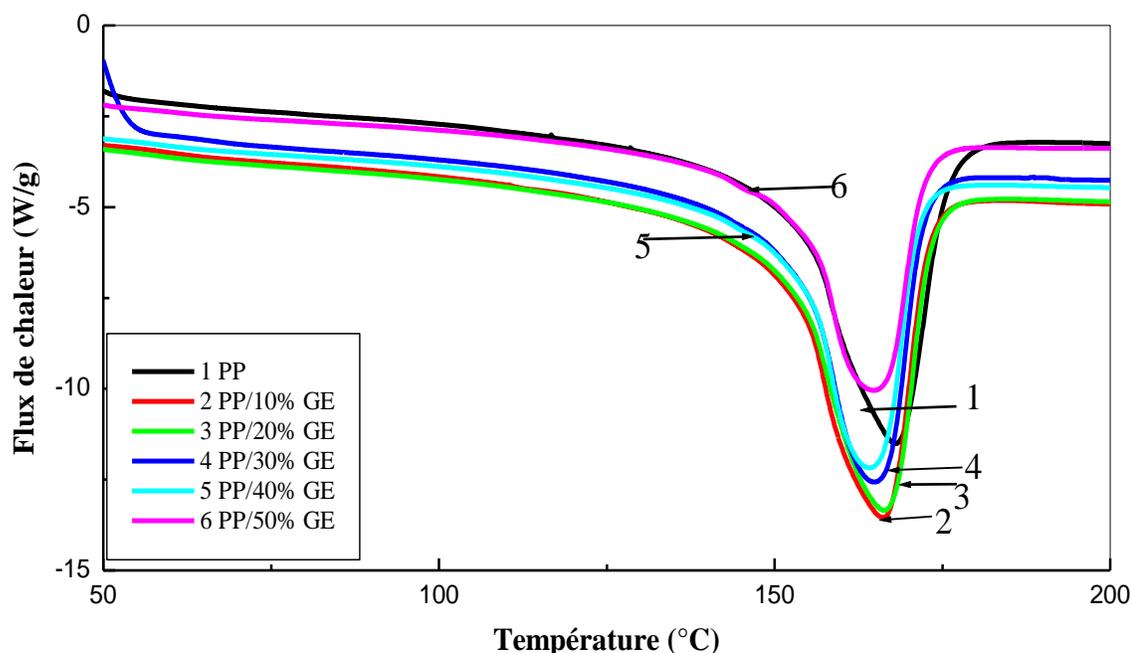
Afin d'étudier le comportement thermique des composites (polypropylène/fibre de Genêt d'Espagne) deux types d'analyses ont été utilisés.

- 1) L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) qui nous fournit des informations directes liées aux changements d'enthalpies associées aux transformations physico-chimiques durant le chauffage.
- 2) L'analyse thermogravimétrique (ATG) est la mesure des variations de masse en fonction de la température ou en fonction du temps à une température constante.

#### V.3.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

##### a) Effet du taux de fibres

L'incorporation de la fibre de Genêt d'Espagne non traitée au polypropylène n'a pas une grande influence sur l'allure du pic ou la valeur de la température de fusion (figureV-28). Ces résultats s'accordent avec ceux présentés par **Amash** et ses collaborateurs [118], **Avérous** et ses collaborateurs [119] et **Le Digabel** et ses collaborateurs [120].



**Figure V-28.** Thermogrammes DSC du PP et des composites PP/GE à fibres non traitées.

La température de fusion ( $T_f$ ) à différents passages et les valeurs du taux de cristallinité des composites PP/GE à fibres non traitées sont illustrés sur le tableau V-1. Les résultats montrent que les valeurs de  $T_f$  obtenues lors du 2<sup>ème</sup> passage sont légèrement inférieures à celles du 1<sup>er</sup> passage. Lors du 2<sup>ème</sup> passage on n'obtient que les changements proprement liés au matériau sans interventions des phénomènes liés à l'absorption d'eau par les fibres ou autres. Ces résultats concordent avec ceux trouvés par **Joseph** et ses collaborateurs [121].

Les enthalpies de fusion  $\Delta H_m$  ont été évaluées à partir de l'aire des pics de fusion. Les valeurs de  $\Delta H_m$  ont été calculées par rapport à la masse réelle du polypropylène dans le composite.

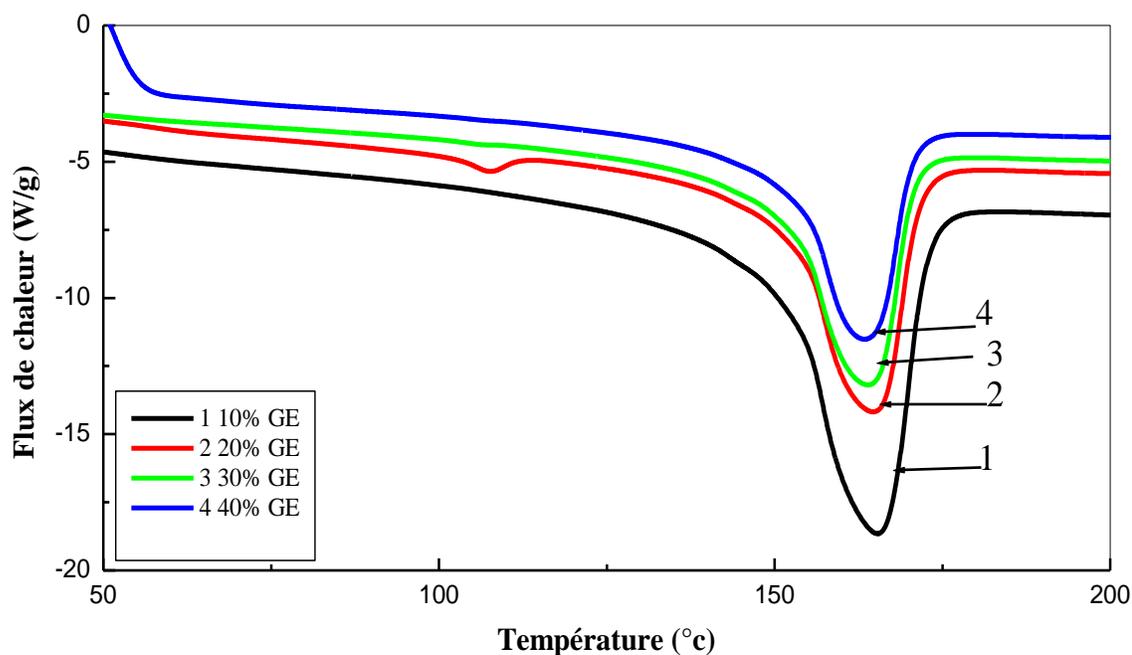
Dans cette étude, la valeur retenue pour  $\Delta H_\infty$  est celle déterminée par Fatou [122] égale à 138 J/g. On constate que le taux de cristallinité augmente avec le taux de fibres non traitées. Généralement, l'incorporation de la fibre dans la matrice polymérique se fait dans la zone amorphe du matériau et la surface des fibres agit comme des sites de nucléation qui modifie la cinétique de cristallisation du polymère semi-cristallin.

**Tableau V-1.** Comparaison de la température de fusion à différents passages et du taux de cristallinité du PP des composites PP/GE à fibres non traitées.

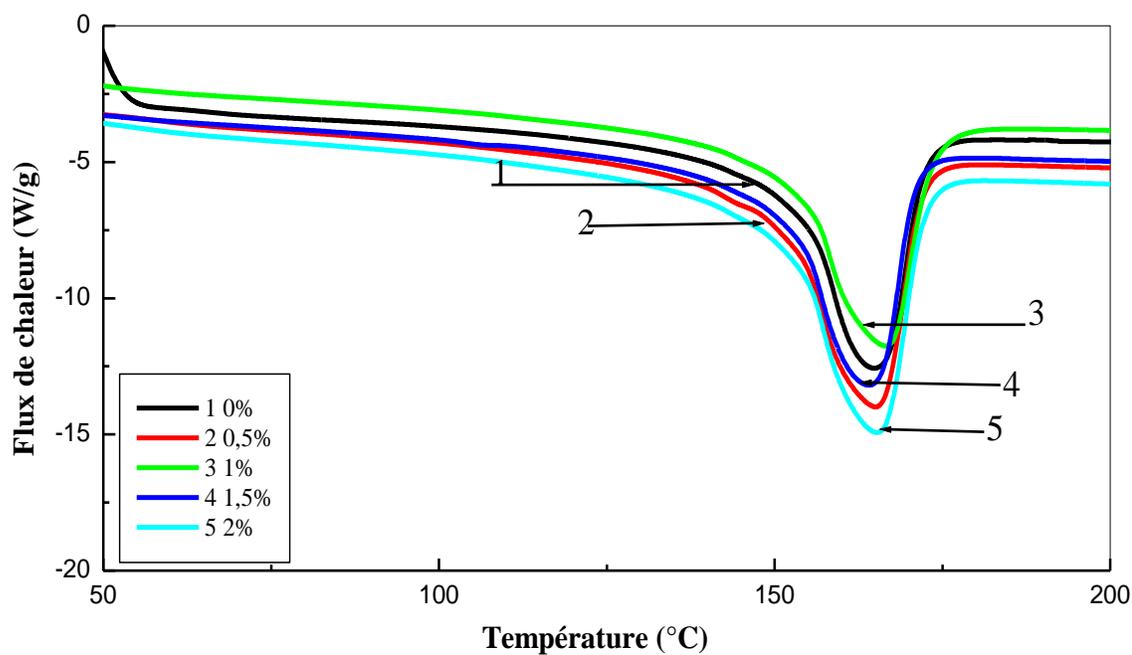
Echantillons	$T_f$ (°C) 1 <sup>er</sup> passage	$T_f$ (°C) 2 <sup>ème</sup> passage	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
PP	171	168	76	55
PP/GE (90/10)	166	166	83	60
PP/GE (80/20)	167	166	84	60
PP/GE (70/30)	167	165	100	72
PP/GE (60/40)	167	164	110	79
PP/GE (50/50)	168	165	120	86

### b) Effet du traitement

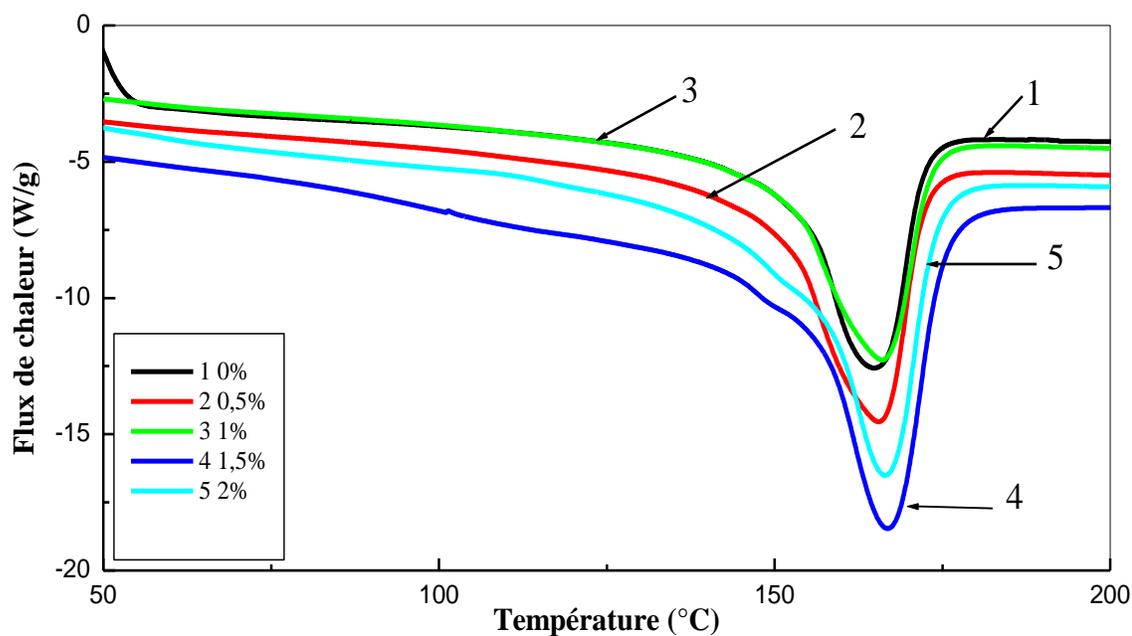
Les figures V-29, V-30, V-31 et V-32, montrent la comparaison des thermogrammes des composites PP/GE à fibres traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020, les composites (70/30) à fibres traitées avec différentes concentrations de Z-6020, les composites (70/30) à fibres traitées avec différentes concentrations d'acide stéarique et les composites (70/30) à fibres traitées avec différents agents de couplage, respectivement. On remarque que le traitement n'a pas d'effet notable sur la température de fusion.



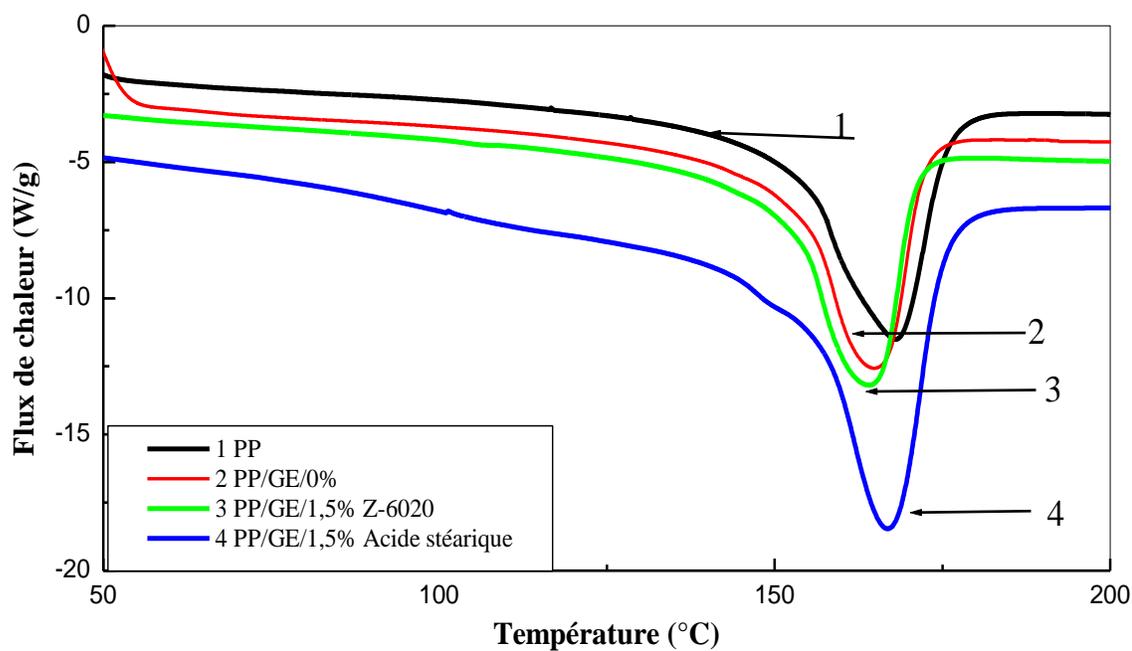
**Figure V-29.** Thermogrammes DSC des composites PP/GE à fibres traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020.



**Figure V-30.** Thermogrammes DSC des composites PP/GE (70/30) à fibres traitées avec différentes concentrations de Z-6020.



**Figure V-31.** Thermogrammes DSC des composites PP/GE (70/30) à fibres traitées avec différentes concentrations d'acide stéarique.



**Figure V-32.** Thermogrammes DSC du PP et des composites PP/GE (70/30) avec différents traitements.

Les tableaux V-2 et V-3 illustrent les valeurs de la température de fusion à différents passages, les enthalpies de fusion et le taux de cristallinité des composites PP/GE à fibres traitées par le Z-6020 et par l'acide stéarique respectivement. D'après les valeurs des tableaux on constate que la modification chimique de la surface de la fibre par le silane donne des composites avec un meilleur taux de cristallinité. D'autres part, on observe que pour un taux de fibres fixe, l'augmentation de la concentration de l'agent de couplage ne modifie pas le taux de cristallinité.

**Tableau V-2.** Comparaison de la température de fusion à différents passages et du taux de cristallinité des composites PP/GE à fibres traitées par le Z-6020.

Echantillons PP/GE/Z-6020	T <sub>f</sub> (°C) 1 <sup>er</sup> passage	T <sub>f</sub> (°C) 2 <sup>ème</sup> passage	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
(90/10/1,5)	167	165	98	71
(80/20/1,5)	167	165	89	64
(70/30/1,5)	166	164	110	79
(60/40/1,5)	167	163	110	79
(70/30/0,5)	167	165	110	79
(70/30/1)	167	166	110	79
(70/30/2)	167	165	110	79

**Tableau V-3.** Comparaison de la température de fusion à différents passages et du taux de cristallinité des composites PP/GE (70/30) à fibres traitées par l'acide stéarique.

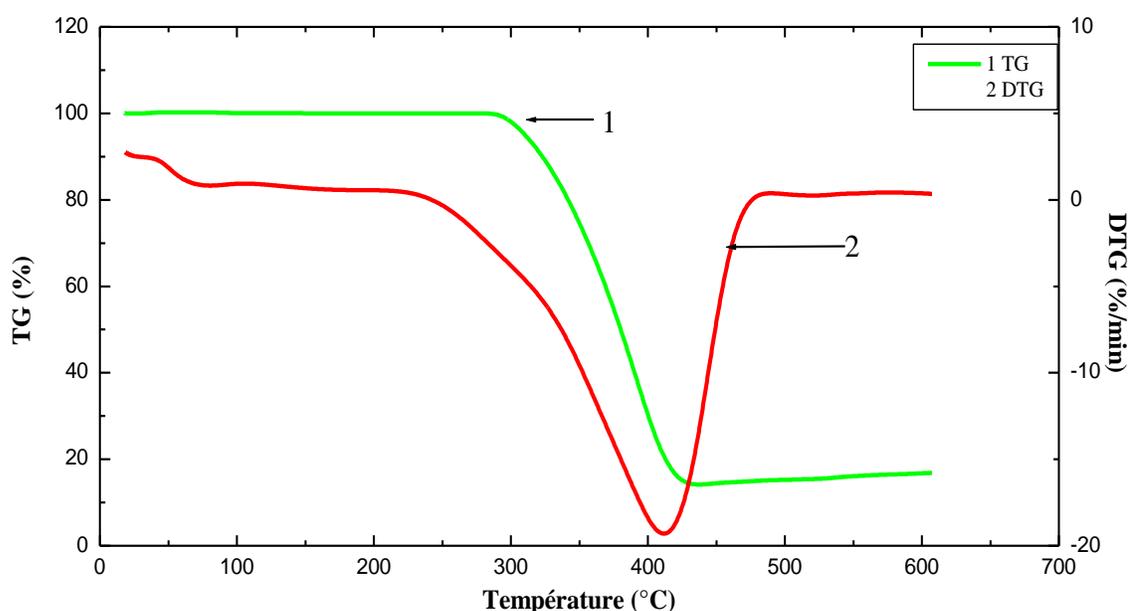
Echantillons PP/GE/Acide stéarique	T <sub>f</sub> (°C) 1 <sup>er</sup> passage	T <sub>f</sub> (°C) 2 <sup>ème</sup> passage	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
(70/30/0,5)	166	166	100	72
(70/30/1)	166	166	100	72
(70/30/1,5)	167	166	100	72
(70/30/2)	166	166	100	72

### V.3.2. Etude thermique par thermogravimétrie (ATG).

#### V.3.2.1. Cas du polypropylène

La figure V-33 décrit le comportement thermique du polypropylène. L'exploitation des thermogrammes a permis de déterminer la température du début de décomposition de l'échantillon ( $T_d$ ). Elle correspond au premier point qui sort de la droite, qui représente la ligne de base à 100 % de masse de l'échantillon.

L'échantillon du polypropylène vierge est stable à des températures inférieures à 300°C, qui correspond à la température du début de décomposition.



**Figure V-33.** Thermogrammes TG et DTG du Polypropylène.

Le thermogramme DTG du polypropylène, enregistre la température de décomposition maximale à laquelle la vitesse de perte de masse est maximale  $T_{dmax} = 407,8^{\circ}\text{C}$ . Le pic majeur de DTG indique la dégradation totale du polypropylène [121].

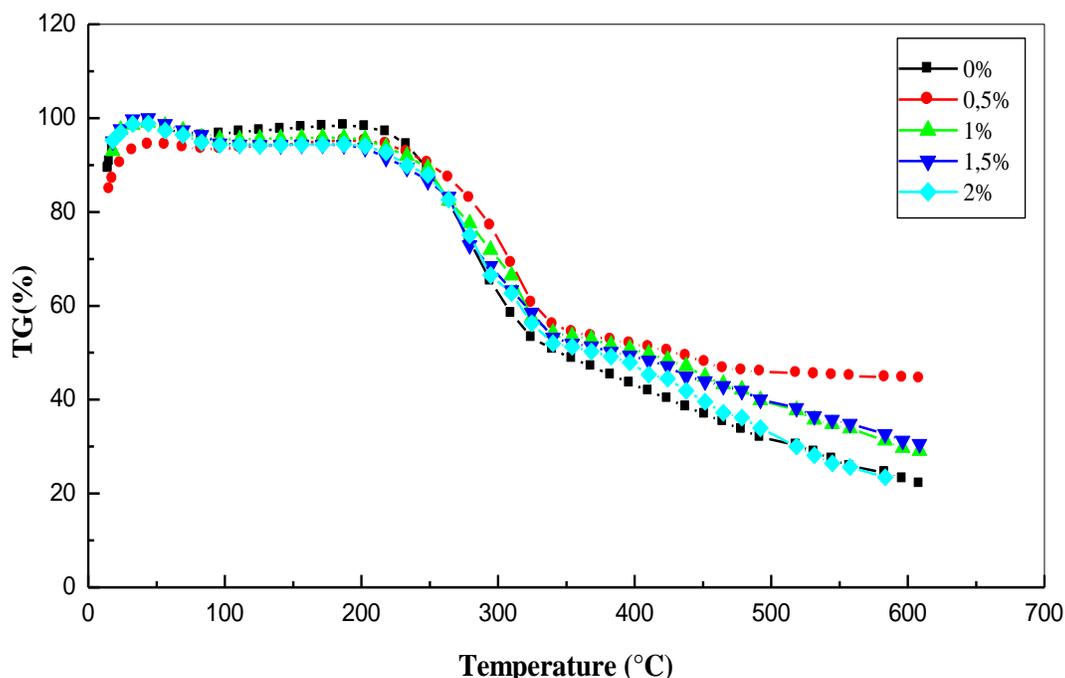
#### V.3.2.2. Etude thermique des fibres non traitées et traitées

La figure V-34 regroupe les thermogrammes donnant la variation de la perte de masse en fonction de la température, de la fibre de Genêt d'Espagne non traitée et traitée avec différentes concentrations de Z-6020.

Nous pouvons remarquer que pour les différents échantillons étudiés, les thermogrammes présentent deux stades de perte de masse. Le premier stade se trouve entre 200°C et 350°C, dû à la décomposition de la cellulose et hémicellulose qui sont les constituants principaux de la fibre de Genêt d'Espagne, le deuxième stade se trouve entre 350°C et 550°C et est dû à la dégradation de la lignine [121, 123].

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 [15].

La dégradation thermique de la cellulose se produit essentiellement dans une zone de température comprise entre 310 et 350°C. Les hémicelluloses sont moins stables thermiquement que la cellulose. Généralement, elles se dégradent à des températures comprises entre 200 et 260°C. Bien qu'elles représentent une plus faible fraction dans la fibre que la cellulose, elles peuvent toutefois affecter significativement le comportement thermique de la fibre à cause de leur association structurale avec les autres constituants. Le deuxième stade (350°C à 550°C) est dû à la lignine qui est le responsable majeure de la formation de la fibre carbonisée à 550°C. Au dessus de 300°C, les chaînes aliphatiques du cycle aromatique commencent à se rompre pour produire des dérivés phénoliques. Les liaisons carbone-carbone entre les unités structurales de la lignine se coupent entre 370 et 400°C, la lignine se décompose à des températures supérieures à 350°C [15].

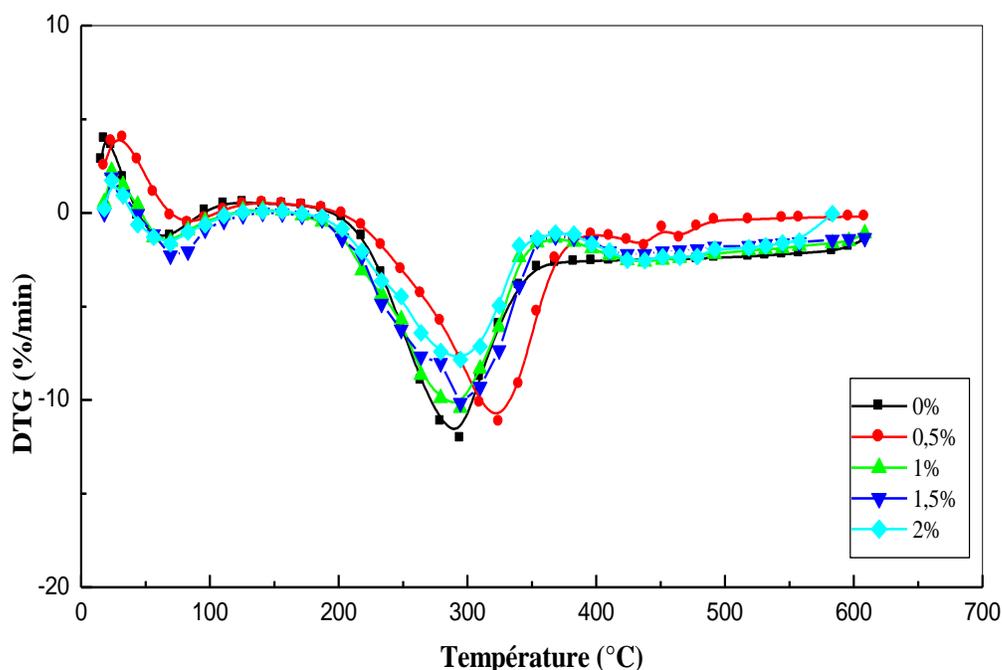


**Figure V-34.** Thermogrammes TG des fibres de Genêt d'Espagne non traitées et traitées avec Z-6020 à différentes concentrations.

Sous l'effet de la température, les polymères amorphes naturels subissent des mouvements de rotation et de translation qui touchent la chaîne principale. Ces mouvements sont liés à la présence de volumes libres dans les molécules. La valeur de la température de transition vitreuse dépend de la structure chimique, des configurations moléculaires et de l'énergie de cohésion intermoléculaire. Ainsi, la température de transition vitreuse de la cellulose est située entre 220 et 250°C selon son degré de cristallinité. Celle d'hémicellulose se situe entre 150 et 220°C. Elle dépend considérablement de leur structure et des traitements préalables. La lignine, quant à elle, se caractérise par une température de transition variable selon le mode d'isolement. Sous sa forme naturelle, elle est estimée à 205°C [15].

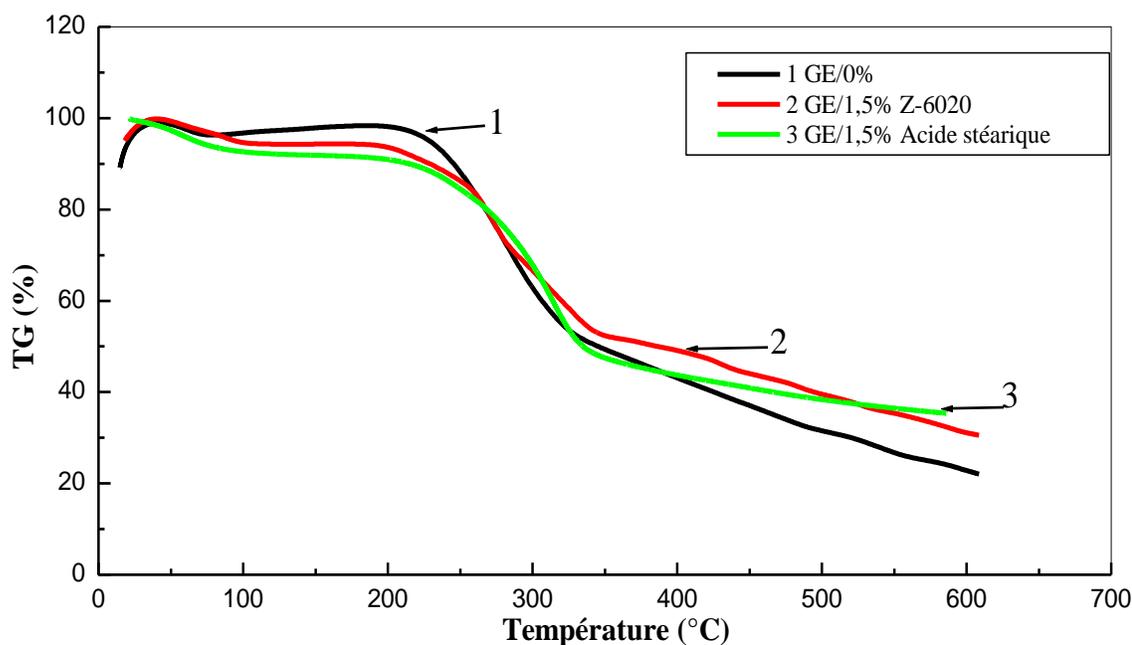
D'une manière générale, la température de transition vitreuse est affectée par les traitements mécaniques ou chimiques, Par exemple, un traitement à l'eau tend à diminuer celle des polymères naturels. La plastification des macromolécules est due dans ce cas à l'établissement de nouvelles liaisons hydrogène entre l'eau et les groupements soient hydroxyles ou bien polaires des polymères, se substituant ainsi aux liaisons hydrogène intermoléculaires existantes [15].

La figure V-35 nous montre que la vitesse de décomposition de la fibre non traitée et traitée avec différentes concentrations de Z-6020 présente un pic à environ 65°C qui représente un début de vaporisation de l'eau (trace d'humidité) se trouvant dans la fibre. Le deuxième pic à 300°C est dû à la dépolymérisation thermique de la cellulose et hémicellulose et aussi à la décomposition du silane. Le tableau V-4 regroupe les résultats de l'analyse thermogravimétrique de la fibre de Genêt d'Espagne (TG et DTG).



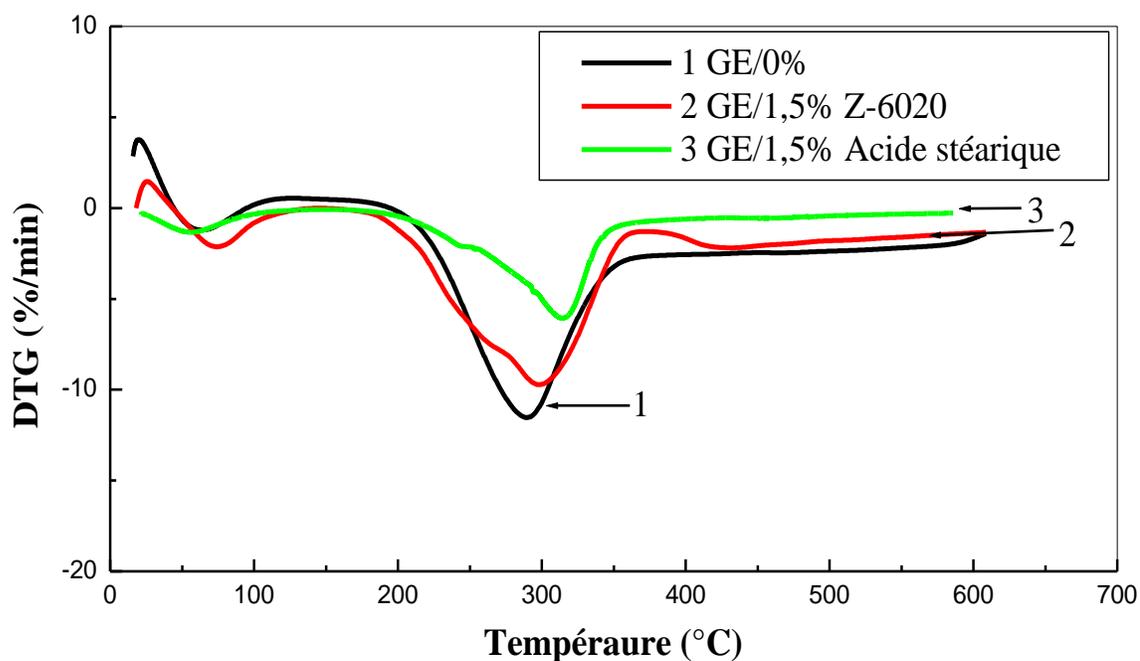
**Figure V-35.** Thermogrammes DTG des fibres de Genêt d'Espagne non traitées et traitées avec Z-6020 à différentes concentrations.

La figure V-36, représente les thermogrammes TG de la fibre non traitée, traitée avec 1,5 (% m) de Z-6020 et avec 1,5 (% m) d'acide stéarique respectivement. On observe que pour les deux traitements, la fibre présente deux stades de perte de masse. Il y a une diminution de  $T_d$  avec le traitement que se soit avec le silane ou avec l'acide stéarique. La valeur de  $T_d$  pour le traitement avec l'acide stéarique est supérieure à celle de la fibre traitée par le silane, dû à la longueur de chaîne de l'acide stéarique qui enrobe la surface de la fibre.



**Figure V-36.** Thermogrammes TG des fibres de Genêt d'Espagne non traitées et traitées avec 1,5 (% m) d'agents de couplage.

La vitesse de décomposition de la fibre non traitée et traitée avec 1,5 (% m) d'agents de couplage est montrée par la figure V-37. On constate que les thermogrammes présentent deux pics de décomposition. Le premier pic est d'une faible intensité et se trouve à environ 65°C. Ce pic est caractéristique d'un début de vaporisation de l'eau (trace d'humidité) se trouvant dans la fibre. Le deuxième pic plus intense se trouve à 293°C pour la fibre sans traitement, à 296°C pour la fibre traitée avec le Z-6020 et à 318 °C pour la fibre traitée par l'acide stéarique. Il est dû à la dépolymérisation thermique de la cellulose et hémicellulose. L'augmentation de  $T_{dmax}$  pour la fibre traitée par l'acide stéarique, peut être expliquer par le fait que le traitement enveloppe la surface de la fibre par une couche d'acide stéarique ce qui la rend plus stable thermiquement.



**Figure V-37.** Thermogrammes DTG des fibres de Genêt d'Espagne non traitées et traitées avec 1,5 (% m) d'agents de couplage.

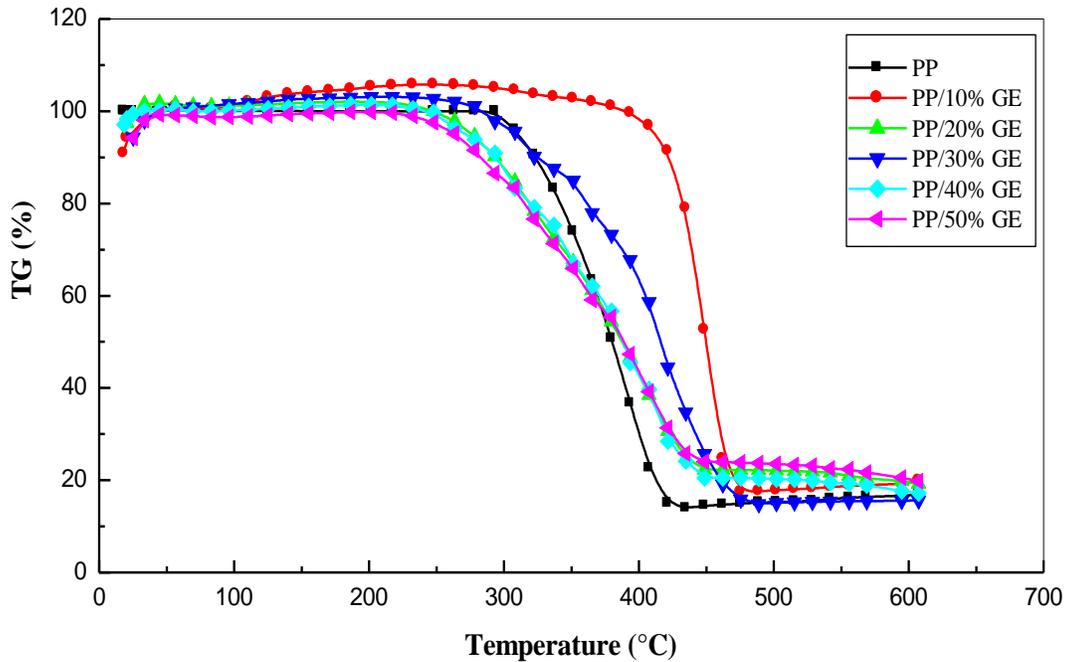
**Tableau V-4.** Les valeurs cinétiques de la dégradation thermique de fibres de Genêt d'Espagne.

Echantillons	Température de début de décomposition $T_d$ (°C)	Température de décomposition maximale $T_{d\max}$ (°C)
Fibre non traitée	233	293
Fibre/0,5% Z-6020	216	307
Fibre/1% Z-6020	212	293
Fibre/1,5% Z-6020	203	296
Fibre/2% Z-6020	213	289
Fibre/1,5% Acide stéarique	221	318

Les résultats du tableau V-4 montrent que les valeurs de  $T_d$  diminuent avec le traitement. Cette température est généralement liée en théorie à la température de transition vitreuse de la fibre. La diminution observée de  $T_d$  avec le traitement peut être expliquée par le fait que le traitement qui est une modification chimique de la surface de la fibre, diminue les groupements (-OH) présents sur la surface, ce qui diminue l'intensité de l'interaction fibre-fibre. La température de décomposition ( $T_d$ ) diminue au fur et à mesure que le taux de Z-6020 augmente. Le traitement peut aussi éliminer les impuretés de la surface de la fibre, mais n'améliore pas la stabilité thermique de la cellulose. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par **Oujai** et ses collaborateurs [124].

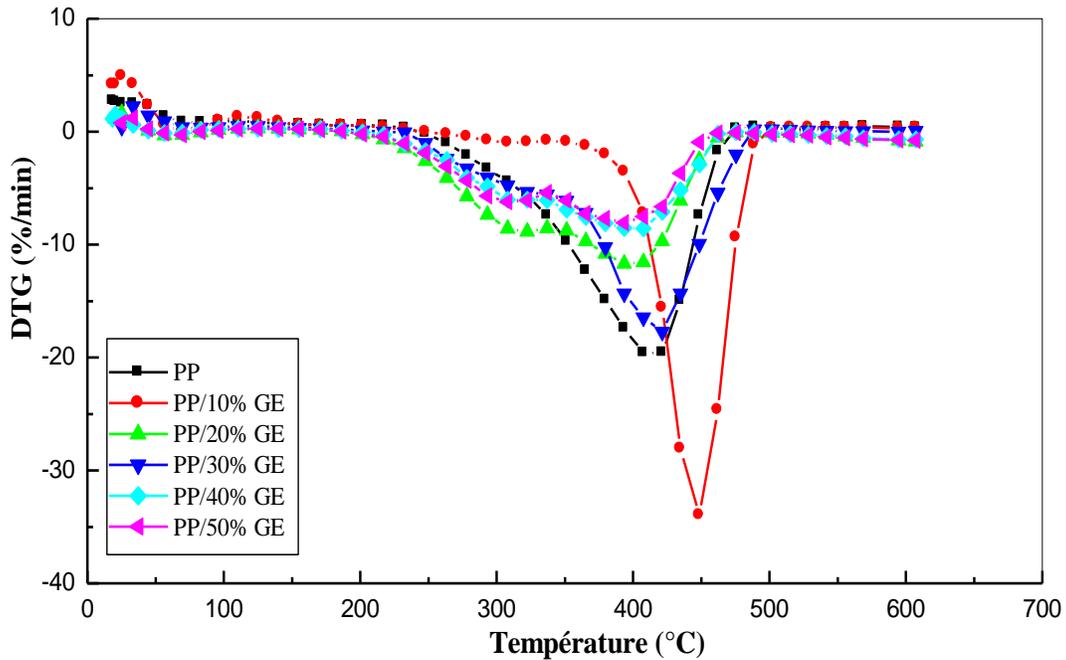
### V.3.2.3. Etude des propriétés thermiques des composites PP/GE à fibres non traitées

La figure V-38 représente les thermogrammes TG des composites PP/GE en fonction du taux d'incorporation des fibres. L'introduction du renfort dans la matrice polymérique conduit à une diminution de la température de début de décomposition au fur et à mesure que le taux de fibres augmente. Elle est de 337°C pour le PP vierge, de 265, 282, 248 et 247°C pour les échantillons renforcés avec 20, 30, 40 et 50 (% m) respectivement. Cette diminution de  $T_d$  est due au constituant principale de la fibre (cellulose). Cette dernière possède une température de décomposition inférieure à celle du polypropylène; son incorporation dans le polymère diminue la température de décomposition du composite. Cependant, on constate que le composite (90/10) a une température de décomposition (405°C) supérieure à celle du PP vierge. On peut l'expliquer par le fait qu'à faible taux de renfort, la matrice qui est la phase dominante et possédant un faible pouvoir de transfert de chaleur; joue le rôle d'isolant qui augmente la  $T_d$  du composite.



**Figure V-38.** Thermogrammes TG du PP et des composites PP/GE préparés à partir de fibres non traitées.

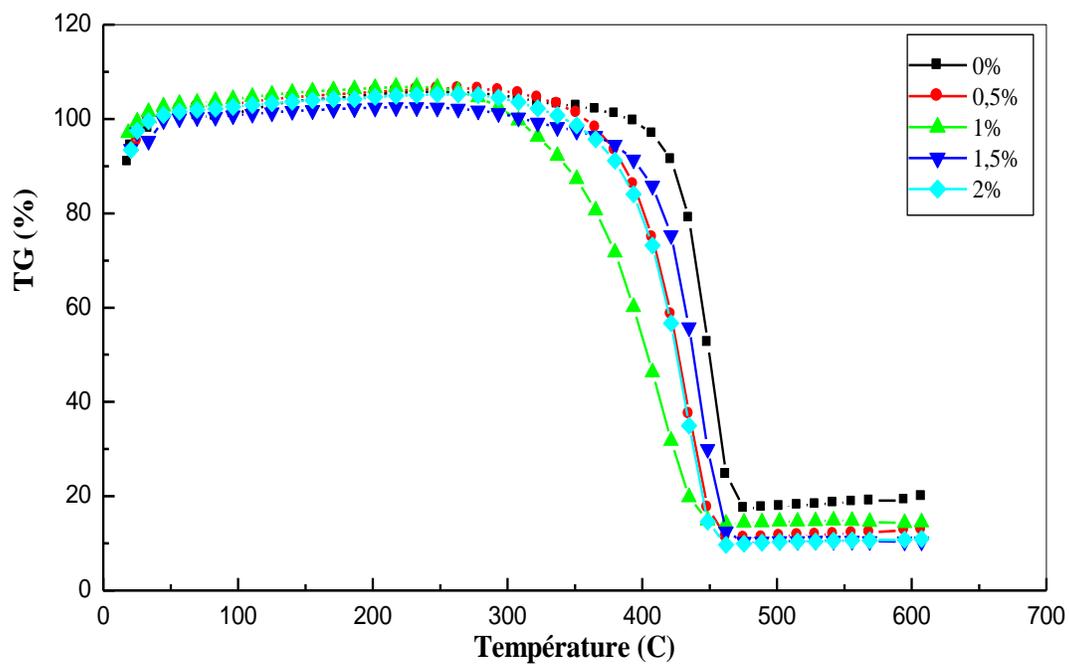
On note aussi, que les températures de décomposition maximales (figure V-39) qui correspondent à la température à laquelle on enregistre une vitesse de perte maximale ( $T_{dmax}$ ) n'ont pas subi un changement significatif. La température de décomposition maximale  $T_{dmax}$  du PP est de  $408^{\circ}\text{C}$  ; pour les composites, elle est de 395, 420, 406 et  $400^{\circ}\text{C}$  pour le polypropylène renforcé par 20, 30, 40 et 50 (% m) respectivement. Alors que pour le composite (90/10) la  $T_{dmax}$  a augmenté est de  $446^{\circ}\text{C}$ .



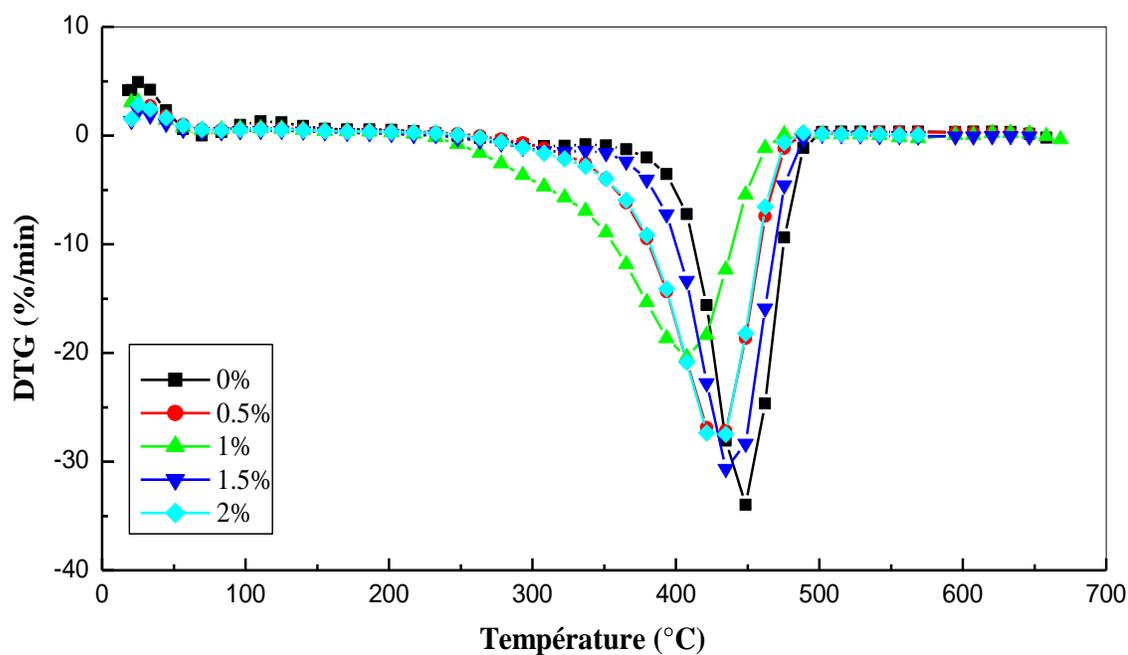
**Figure V-39.** Thermogrammes DTG du PP et des composites PP/GE préparés à partir de fibres non traitées.

#### V.3.2.4. Etude des propriétés thermiques des composites PP/GE à fibres traitées par le Z-6020

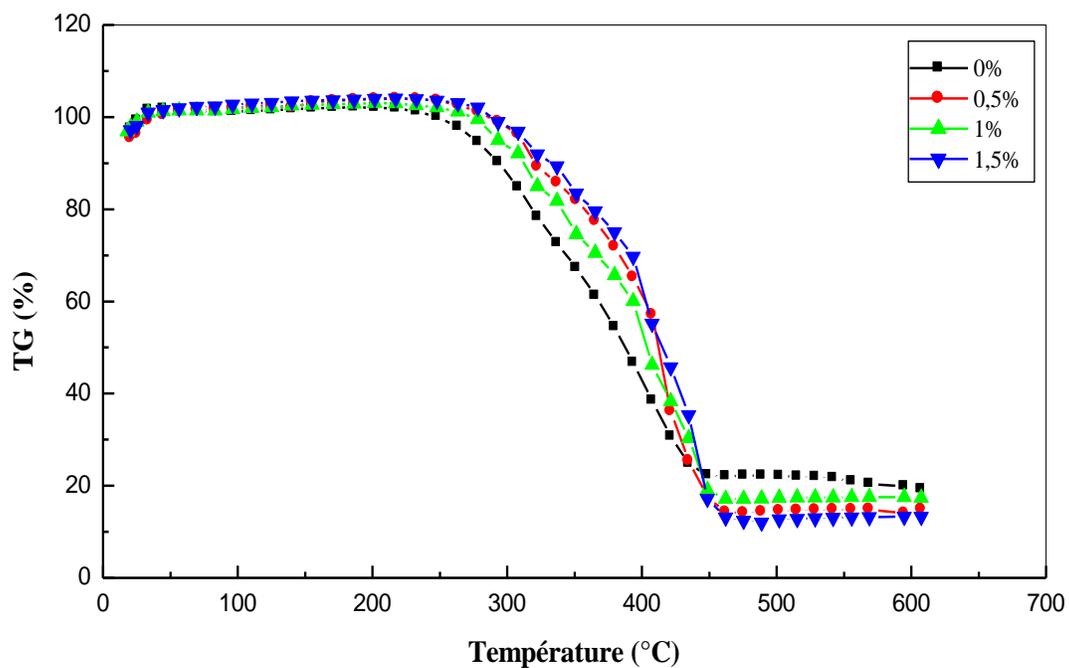
Les thermogrammes TG et DTG des composites PP/GE formulés à partir de fibres traitées sont représentés sur les figures V-40 à V-45 et les résultats sont résumés sur le tableau V-5. On remarque que la température de début de décomposition augmente avec le taux de Z-6020. Cette augmentation de  $T_d$  avec le taux de Z-6020 est due aux interactions développées entre la fibre et la matrice. Alors que  $T_{dmax}$  n'a pas subi un changement significatif.



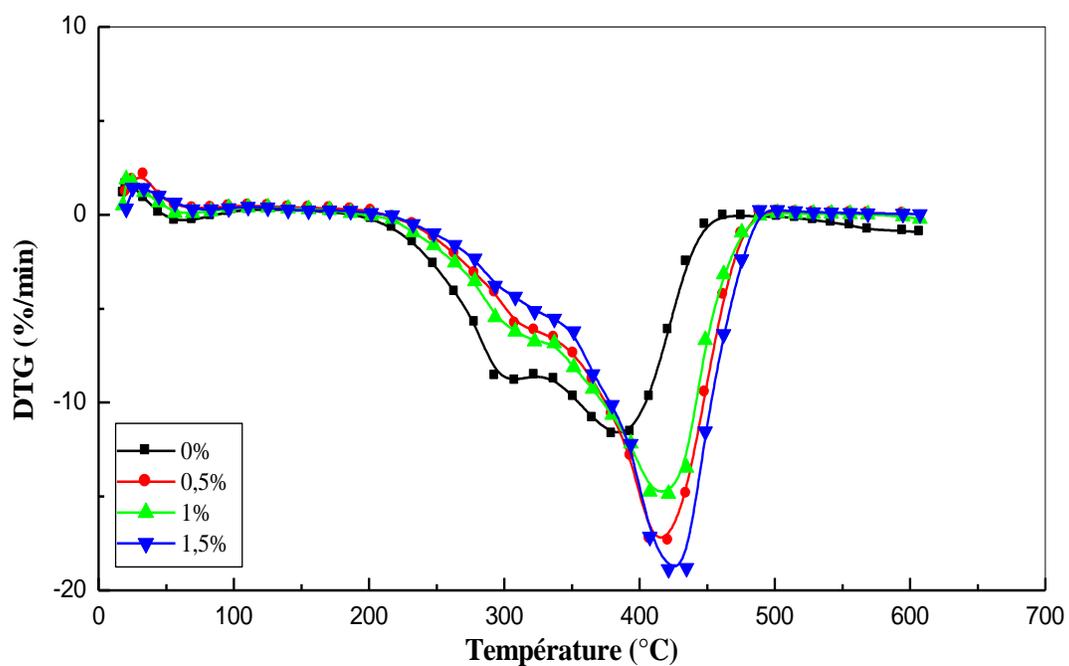
**Figure V-40.** Thermogrammes TG des composites PP/GE (90/10) à fibres non traitées et traitées avec Z-6020 à différentes concentrations.



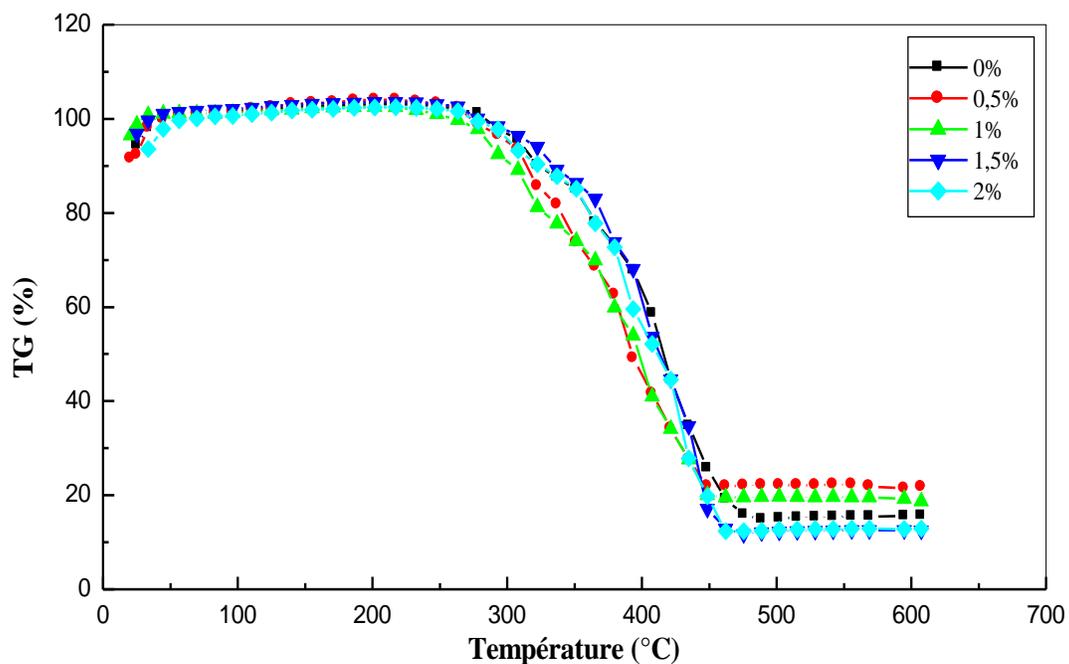
**Figure V-41.** Thermogrammes DTG des composites PP/GE (90/10) à fibres non traitées et traitées avec Z-6020 à différentes concentrations.



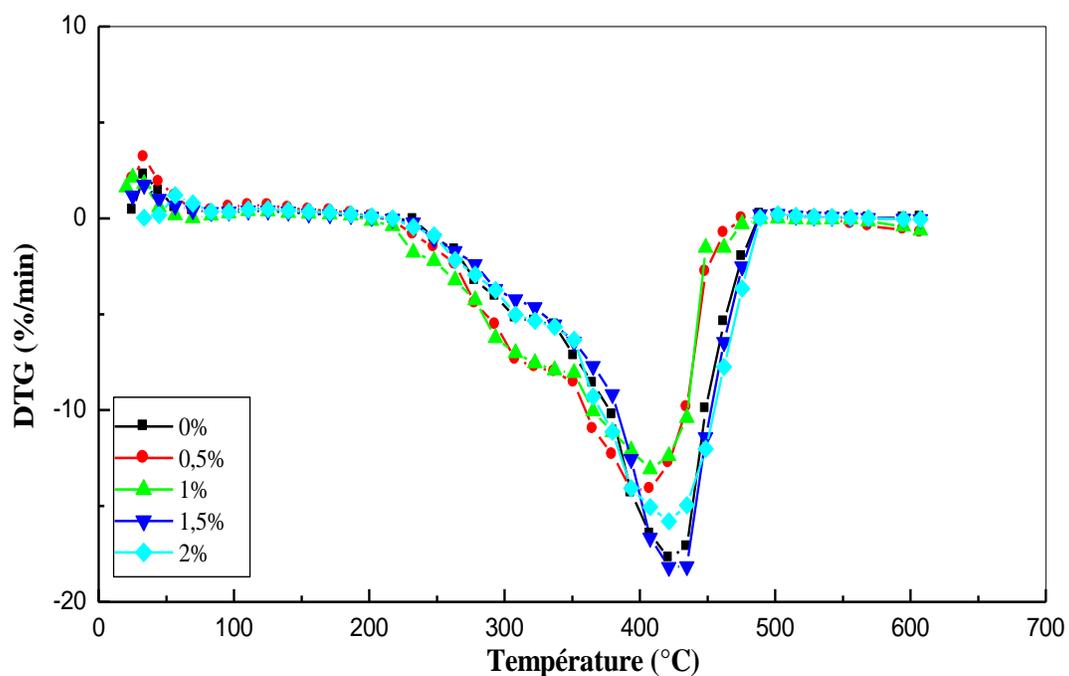
**Figure V-42.** Thermogrammes TG des composites PP/GE (80/20) à fibres non traitées et traitées avec Z-6020 à différentes concentrations.



**Figure V-43.** Thermogrammes DTG des composites PP/GE (80/20) à fibres non traitées et traitées avec Z-6020 à différentes concentrations.



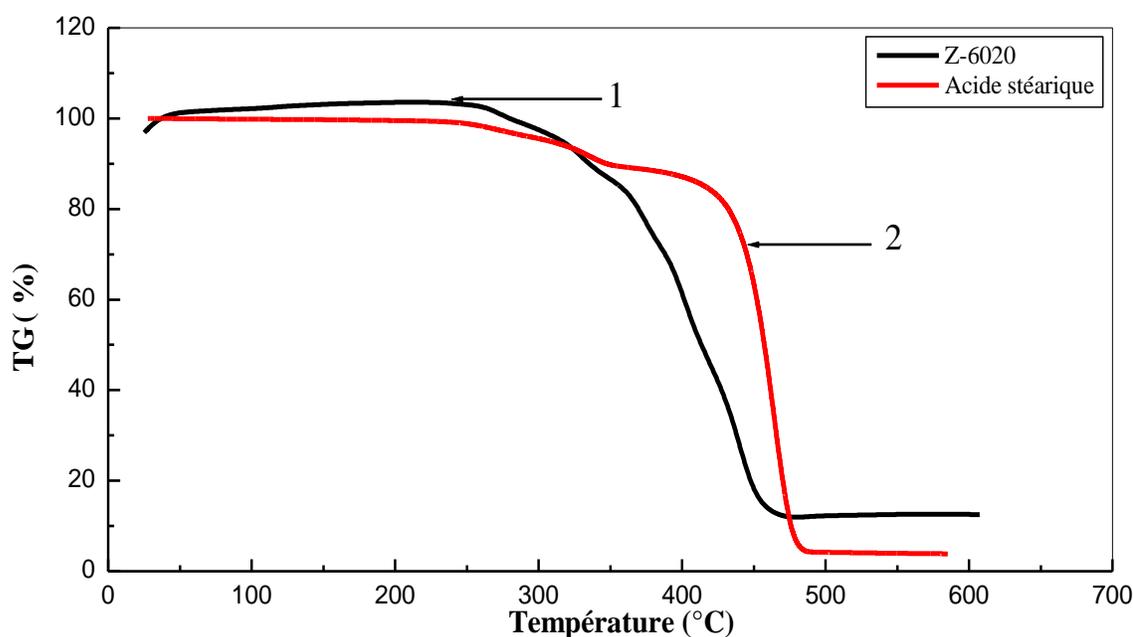
**Figure V-44.** Thermogrammes TG des composites PP/GE (70/30) à fibres non traitées et traitées avec Z-6020 à différentes concentrations.



**Figure V-45.** Thermogrammes DTG des composites PP/GE (70/30) à fibres non traitées et traitées avec Z-6020 à différentes concentrations.

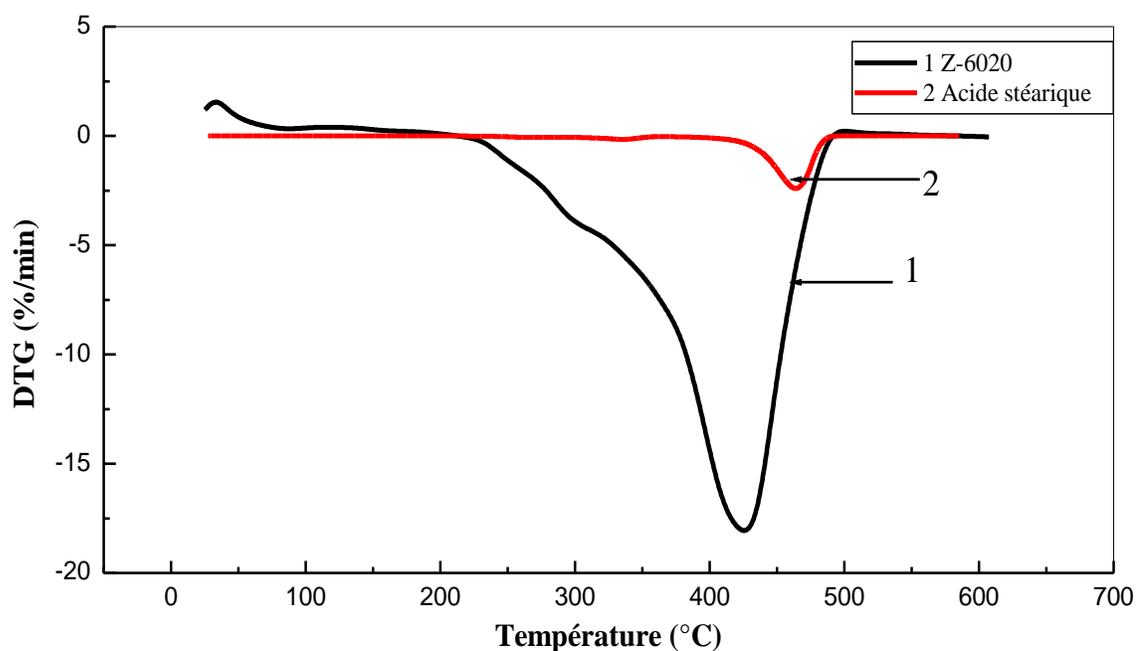
### V.3.2.5. Effet des différents traitements sur les propriétés thermiques des composites PP/GE (70/30)

La figure V-46 représente les thermogrammes TG des composites PP/GE (70/30) préparés à partir de fibres traitées avec 1,5 (% m) d'agents de couplage. On observe que le composite à fibres traitées avec l'acide stéarique possède une température de décomposition supérieure à celle du composite à fibres traitées avec le silane. Ceci est dû à la longueur de la chaîne de l'acide stéarique (18 carbones) qui enrobe la fibre et diminue les groupements hydroxyles, ce qui retarde la température de décomposition du composite.



**Figure V-46.** Thermogrammes TG des composites PP/GE (70/30) à fibres traitées avec 1,5 (% m) d'agents de couplage.

La vitesse de décomposition des composites PP/GE (70/30) à base de fibres traitées avec 1,5 (% m) d'agents de couplage est montrée par la figure V-47. On constate que la température de décomposition maximale, des composites à fibres traitées avec l'acide stéarique (463°C) est supérieure à celle des composites à fibres traitées avec le silane (421°C).



**Figure V-47.** Thermogrammes DTG des composites PP/GE (70/30) à fibres traitées avec 1,5 (% m) d'agents de couplage.

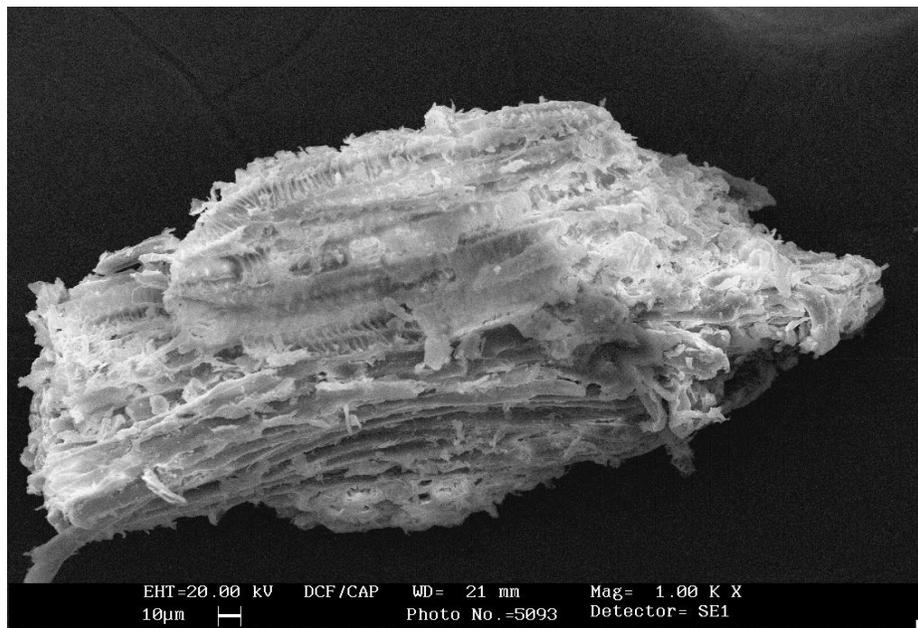
**Tableau V-5.** Les valeurs cinétiques de la dégradation thermique des composites PP/GE.

Echantillons	$T_d$ (°C)	$T_{d \max}$ (°C)
90/10/0% Z-6020	405	446
90/10/0,5% /	307	434
90/10/1% /	264	407
90/10/1,5% /	277	432
90/10/2% /	291	432
80/20/0% Z-6020	265	395
80/20/0,5% /	290	425
80/20/1% /	294	421
80/20/1,5% /	295	421
70/30/0% Z-6020	282	420
70/30/0,5% /	282	340
70/30/1% /	284	411
70/30/1,5% /	285	421
70/30/2% /	304	430
70/30/1,5 As	320	463

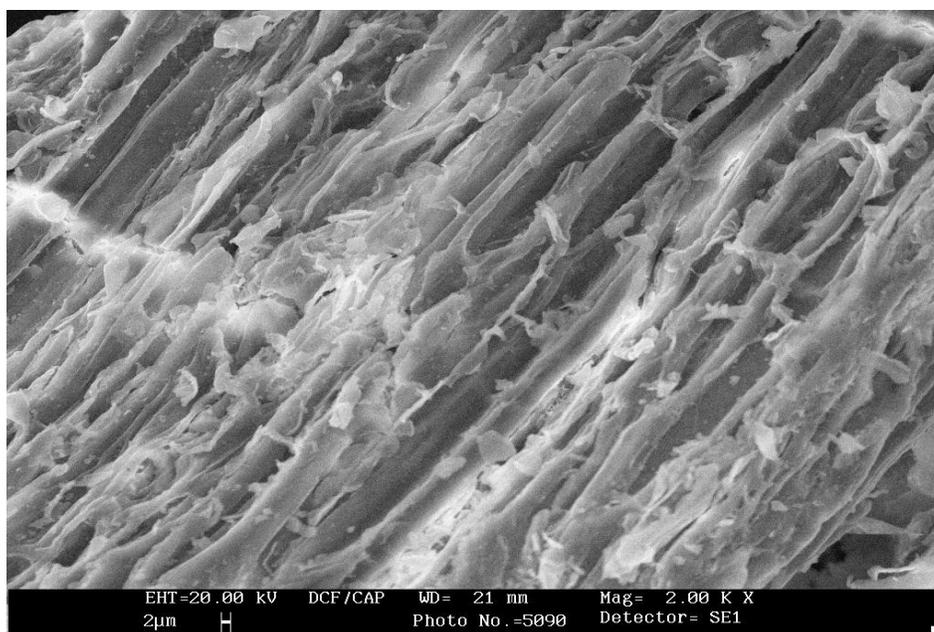
## V.4. Etude morphologique de fibres de Genêt d'Espagne et les composites PP/GE

### V.4.1. Etude de fibres non traitées

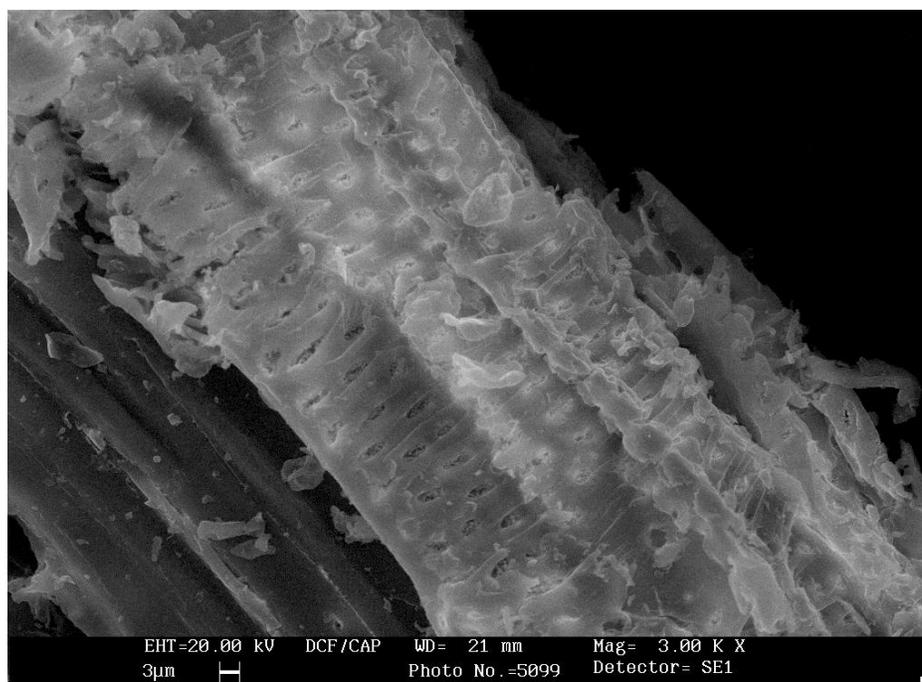
L'observation au microscope électronique à balayage de la fibre de Genêt d'Espagne non traitée (figure V-48), montre que la fibre présente une structure tridimensionnelle. La fibre de Genêt d'Espagne est sous forme de faisceaux élémentaires multiples arrangés en paquets. Ils ont une forme cylindrique avec une surface lisse et enveloppée avec une granulation compacte.



(a)



(b)

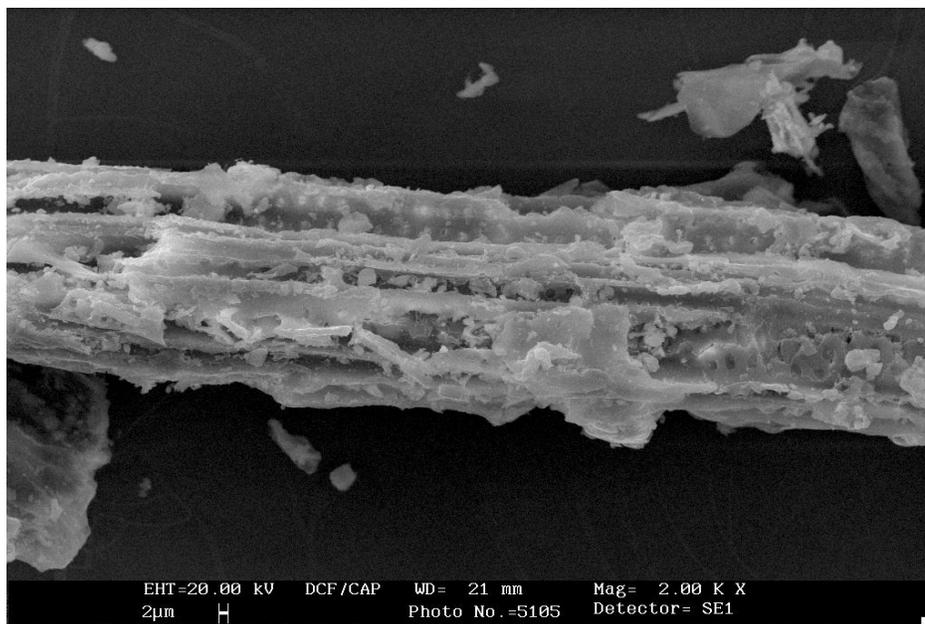


(c)

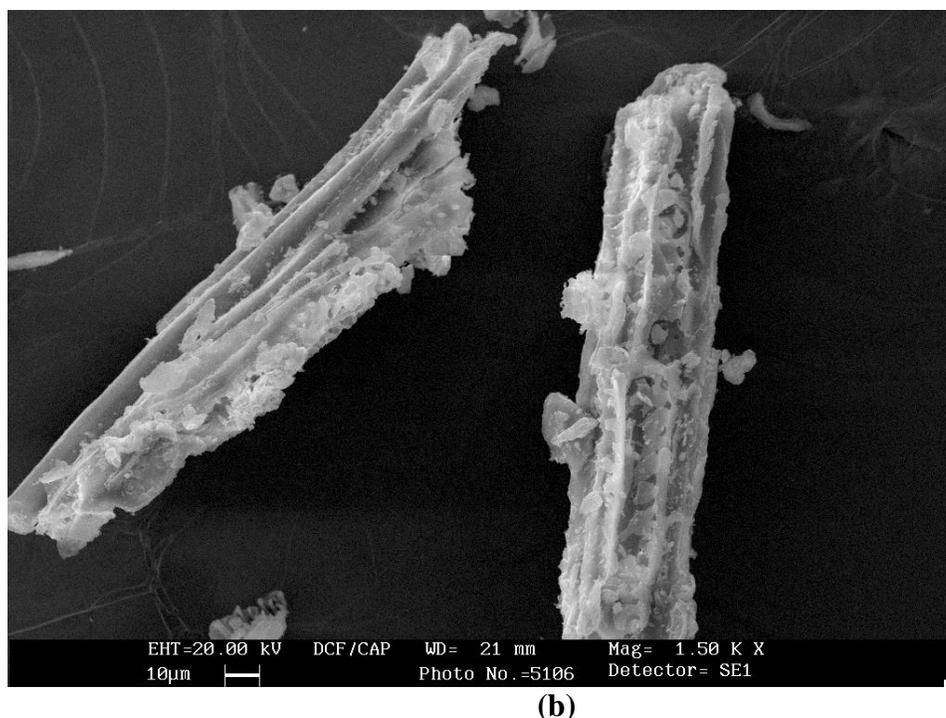
**Figure V-48.** Observation au microscope électronique à balayage de la fibre de Genêt d'Espagne non traitée, à différents agrandissements ((a) 1000X, (b) 2000X, (c) 3000X).

#### V.4.2. Etude de fibres traitées

D'après la comparaison des micrographes de la fibre de Genêt d'Espagne traitée par le silane et par l'acide stéarique (figure V-49). On observe que dans le cas du traitement par l'acide stéarique, il y a une faible diminution de la structure tridimensionnelle de la fibre. Ceci est probablement dû au fait que lors du traitement, l'acide stéarique enrobe la fibre et forme une couche lisse sur sa surface. L'utilisation d'une concentration faible en agent de couplage et la structure tridimensionnelle de la fibre ne permet pas l'enrobage complet de la surface de la fibre.



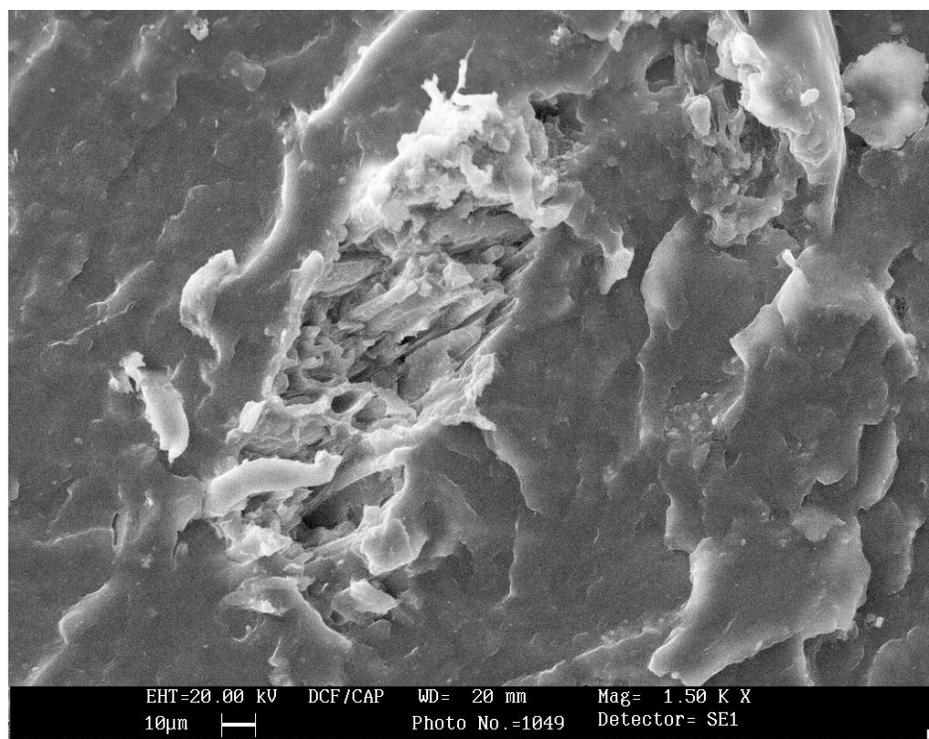
(a)



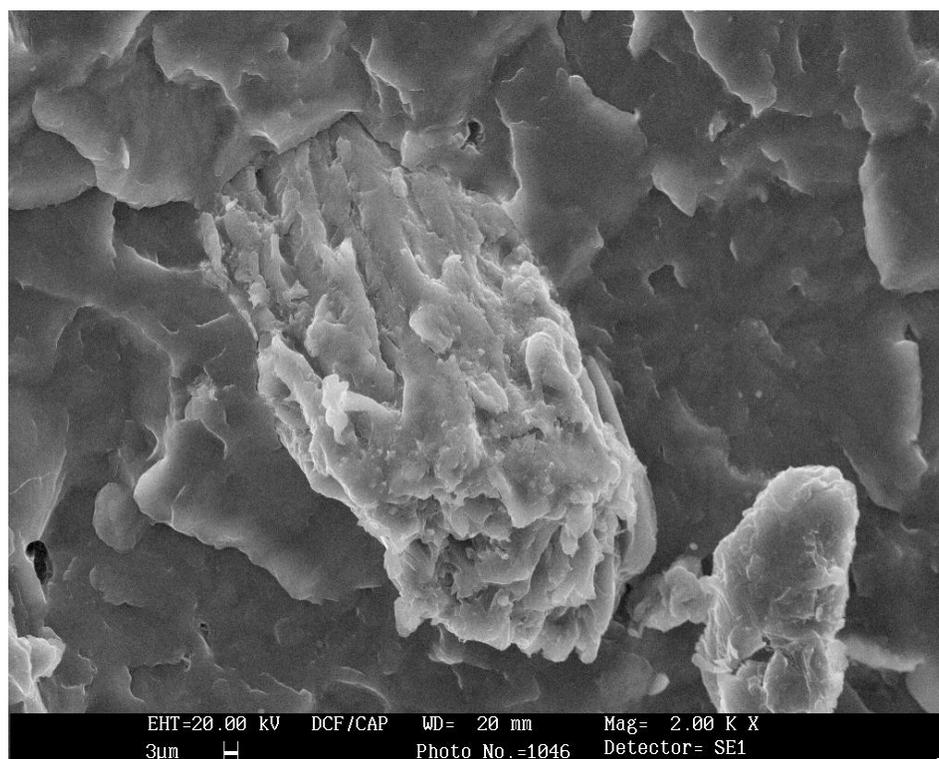
**Figure V-49.** Observation au microscope électronique à balayage de la fibre de Genêt d’Espagne traitée par 1,5 (% m) d’agent de couplage ((a)Z-6020, (b) acide stéarique).

#### V.4.3. Etude des composites PP/GE à fibres non traitées

L’observation au microscope électronique à balayage des surfaces fracturées (test de choc) des composites PP/GE (90/10) et (70/30) à base de fibres non traitées est illustrée sur la figures V-50 et 51 respectivement. Il apparaît, une certaine phase de séparation entre la matrice polymérique et la fibre de Genêt d’Espagne. Aussi, les fibres sont entourées de vide, ce qui indique une mauvaise adhésion entre la matrice polymérique apolaire et la fibre polaire. On observe aussi, l’arrachement des fibres et la présence d’empreintes de fibres sur le matériau composite.

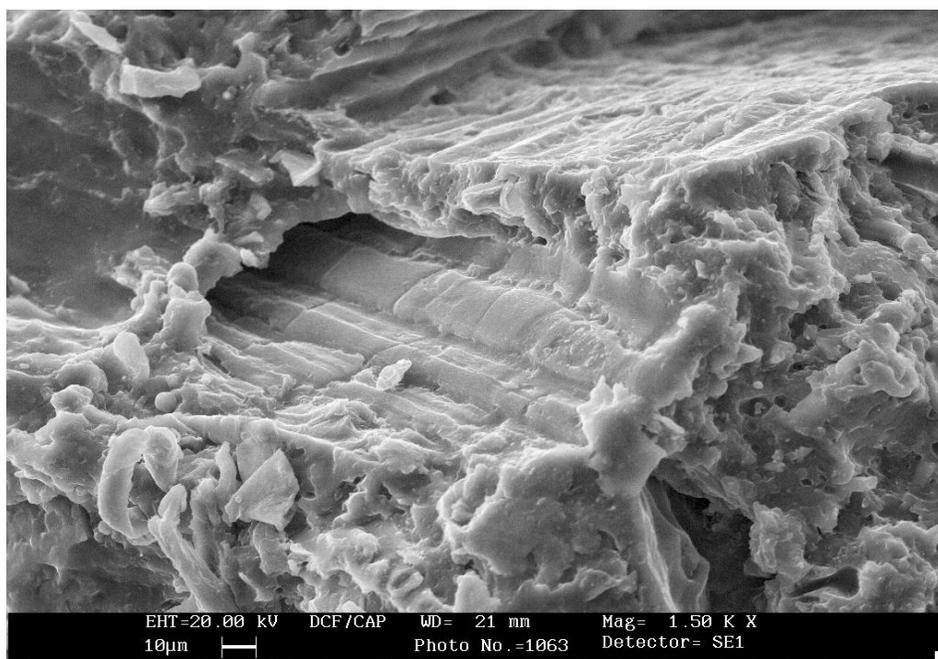


(a)

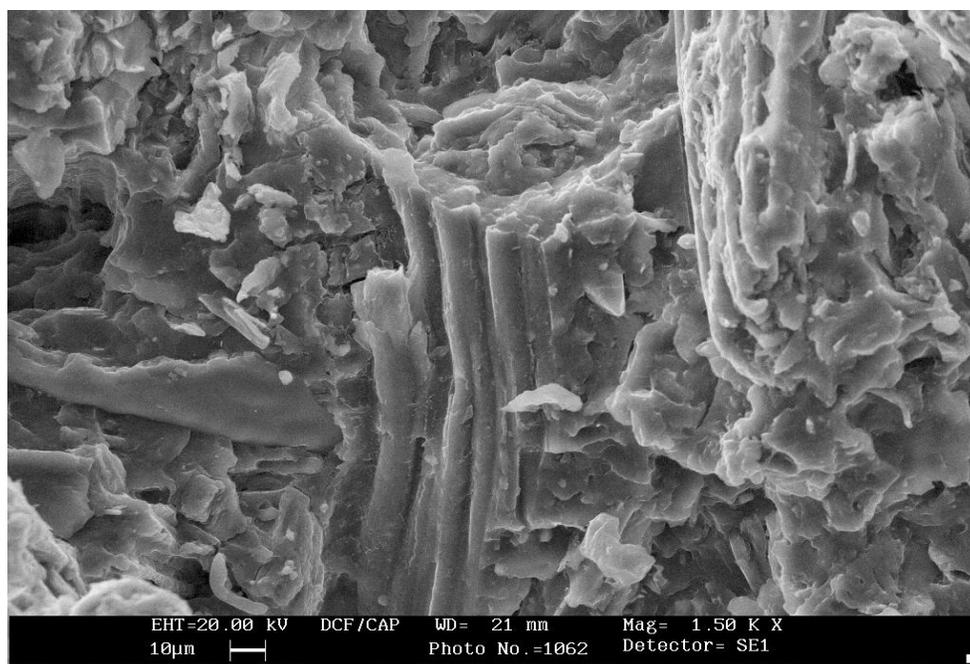


(b)

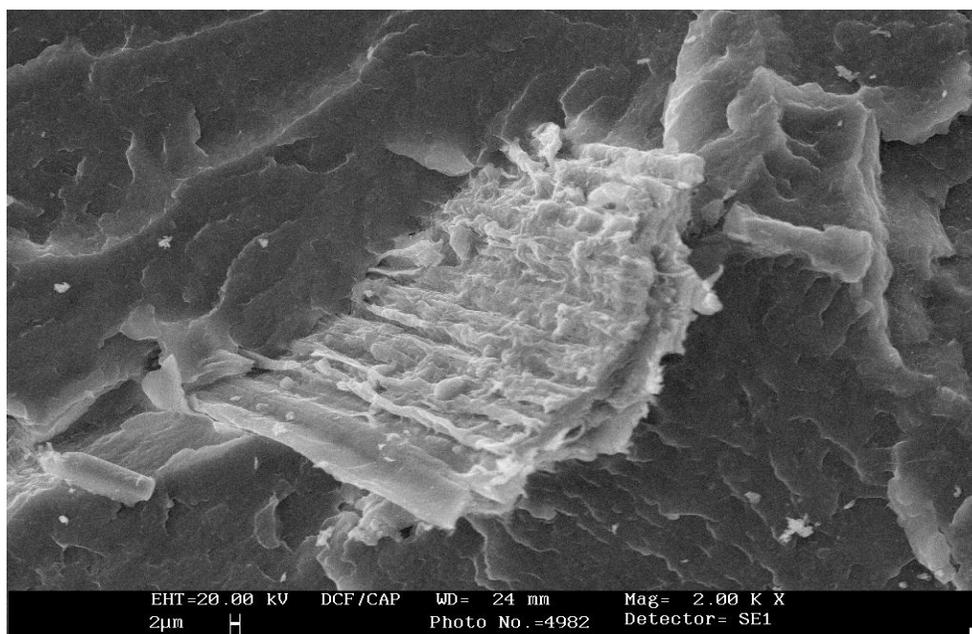
**Figure V-50.** Observation au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (90/10) à fibres non traitées, à différents agrandissements ((a) 1500X, (b) 2000X).



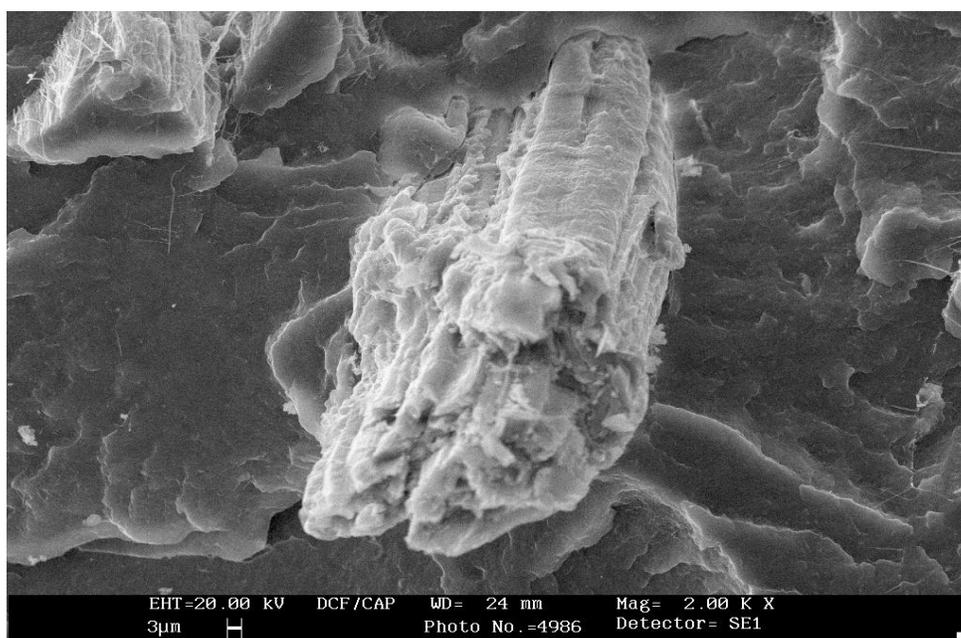
(a)



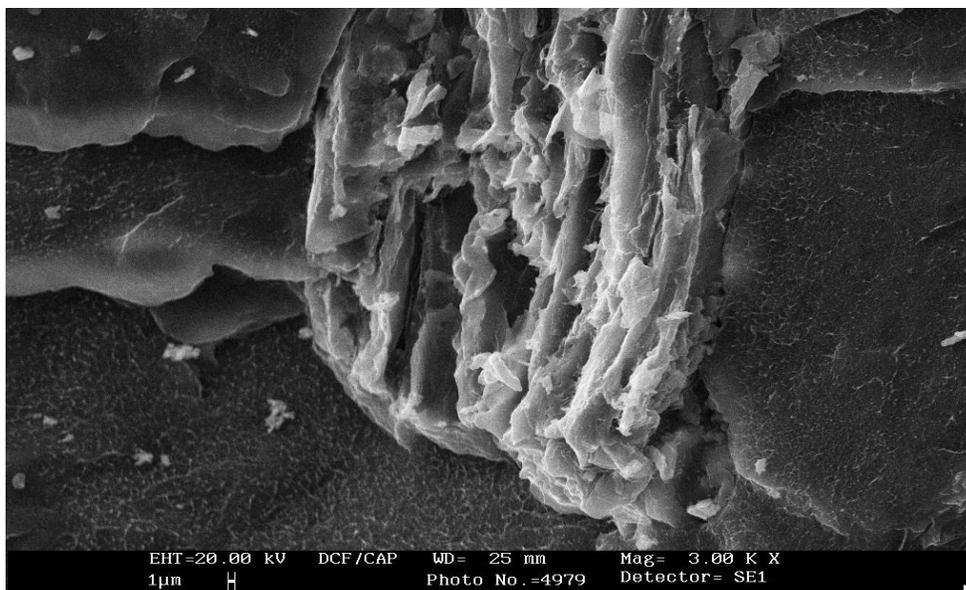
(a)



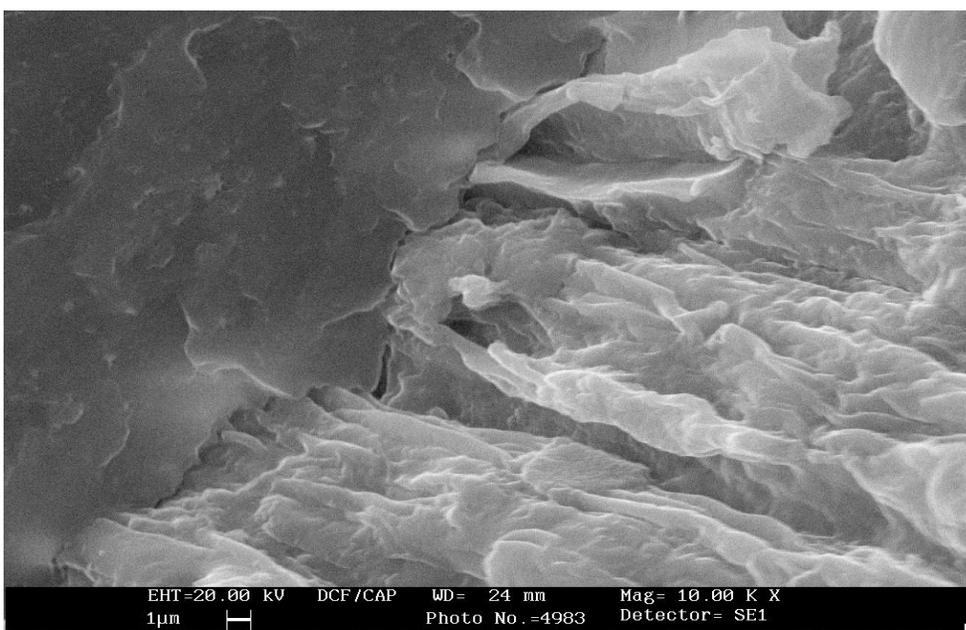
(b)



(b)



(c)



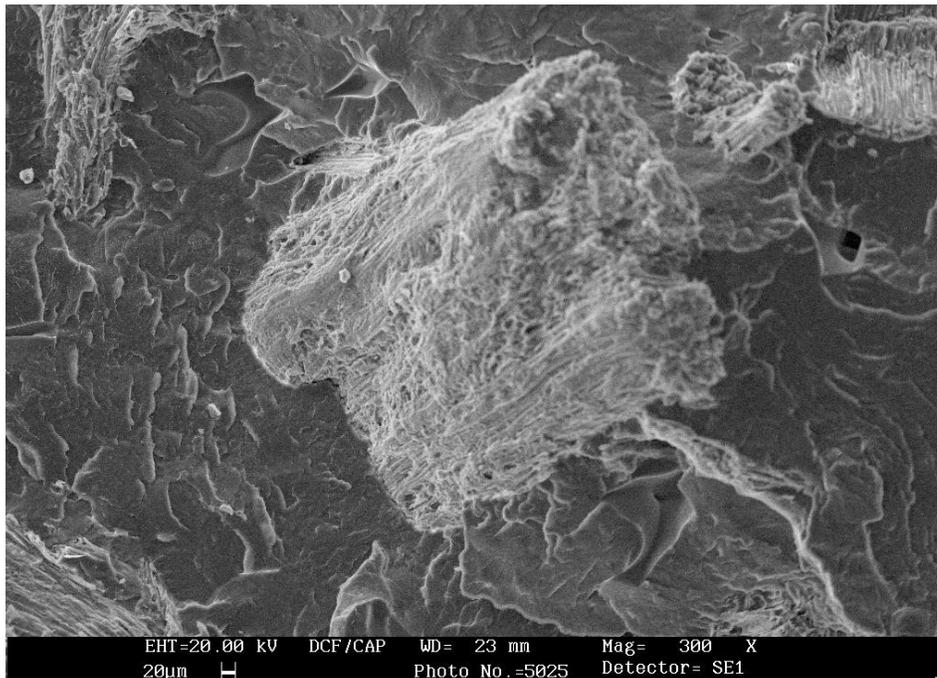
(d)

**Figure V-51.** Observation au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (70/30) à fibres non traitées, à différents agrandissements( (a) 1500X, (b) 2000X, (c) 3000X et (d) 10000X).

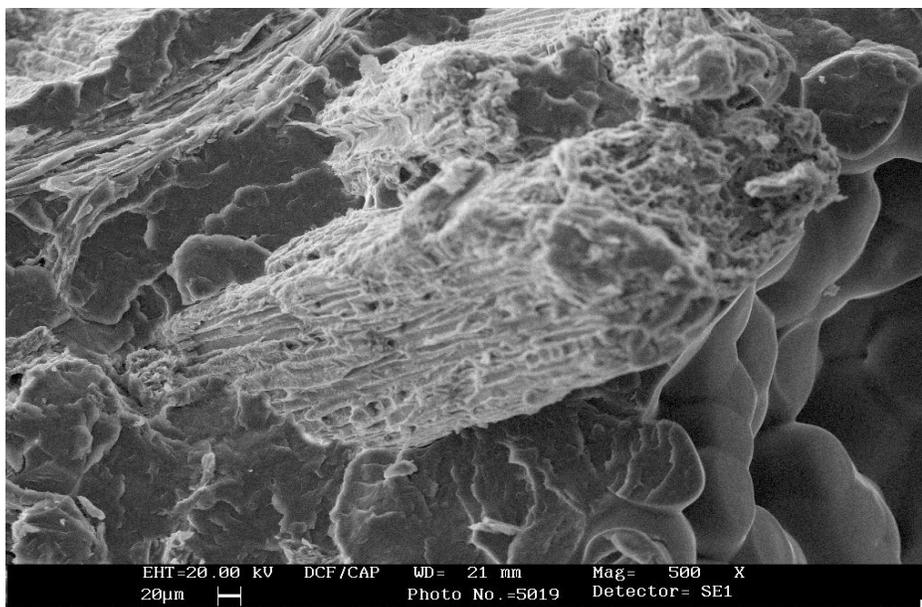
#### V.4.4. Etude des composites PP/GE à fibres traitées

##### V.4.4.1. Fibres traitées par l'acide stéarique

La figure V-52 montre les micrographes des surfaces fracturées observées au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (70/30) préparés à partir de fibres traitées avec 1,5 (% m) d'acide stéarique. La modification de la fibre de Genêt d'Espagne par l'acide stéarique montre une meilleure adhésion. Ceci est dû au traitement par l'acide stéarique qui dépose une couche sur la surface de la fibre, ce qui induit une diminution du caractère hydrophilique de la fibre. Cette amélioration concorde avec l'augmentation de la résistance au choc du composite avec le traitement par l'acide stéarique.



(a)

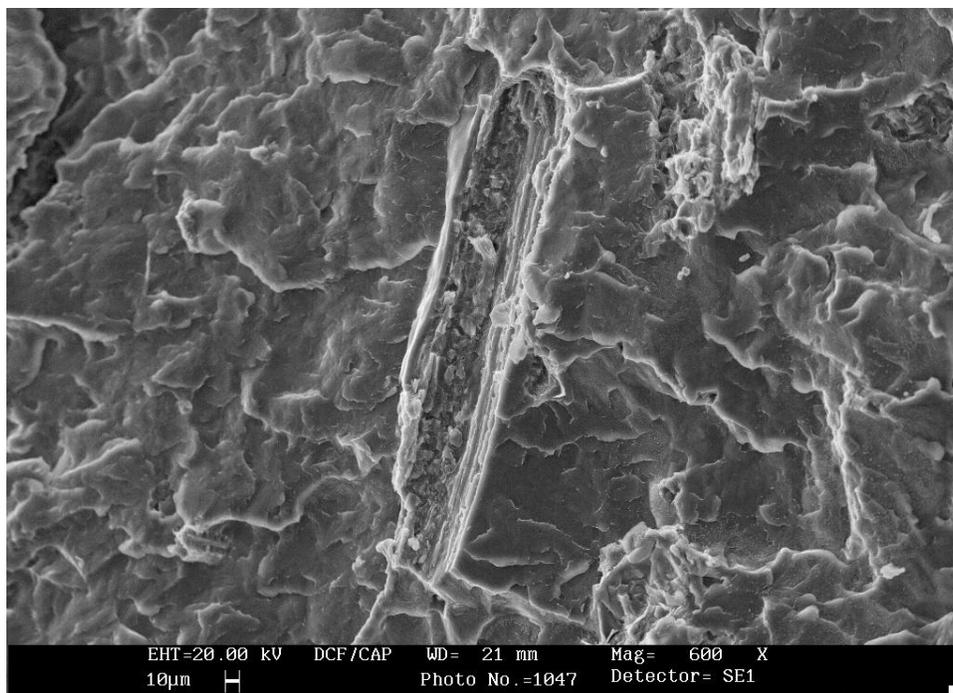


(b)

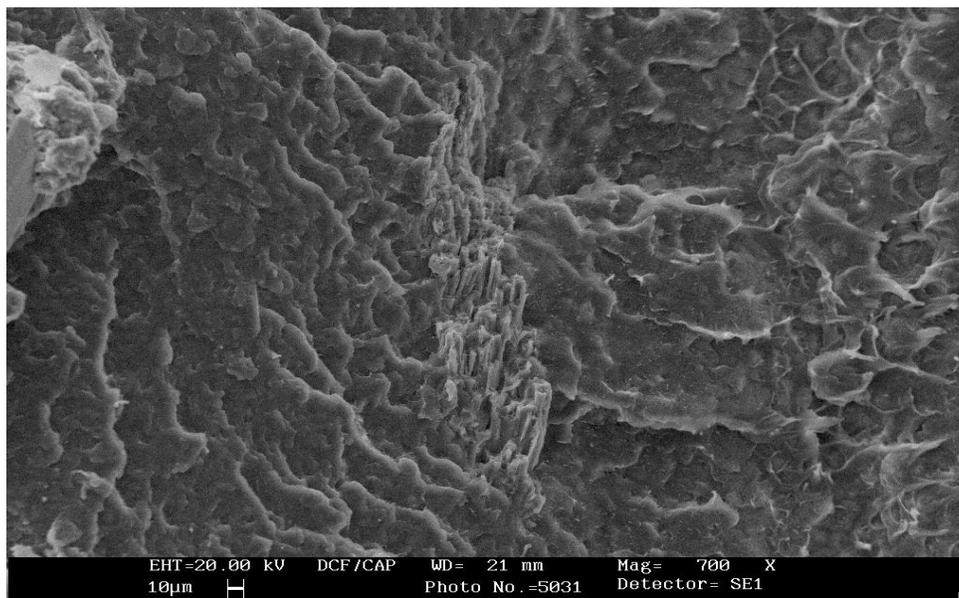
**Figure V-52.** Observation au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (70/30) à fibres traitées avec 1,5 (% m) d'acide stéarique, à différents agrandissements( (a) 300X et (b) 500X).

#### V.4.4.2. Fibres traitées par Z-6020

L'addition d'agent de couplage Z-6020 aux composites PP/GE apporte un changement significatif dans la morphologie (figures V-53, V-54 et V-55). Le traitement par Z-6020 induit une certaine adhésion entre la fibre et la matrice polymérique générée par les réactions entre le silane hydrolysé et les groupements hydroxyles de la fibre d'une part et des liaisons entre les groupes amines du silane et le polypropylène d'autres part. Ce résultat est confirmé par l'analyse dynamique mécanique qui montre une augmentation du module de conservation  $E'$  avec le taux de fibres traitées.



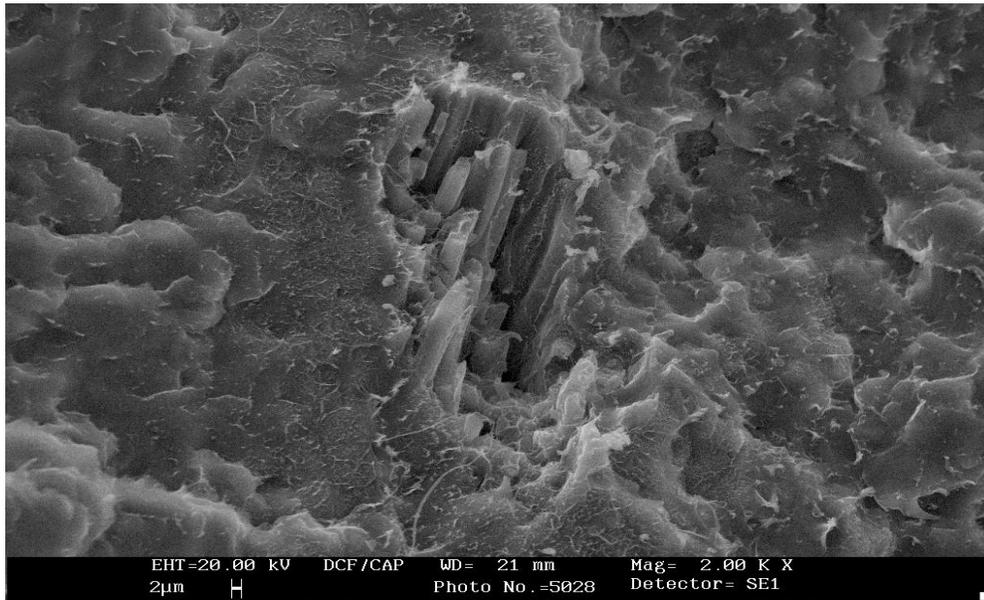
(a)



(b)

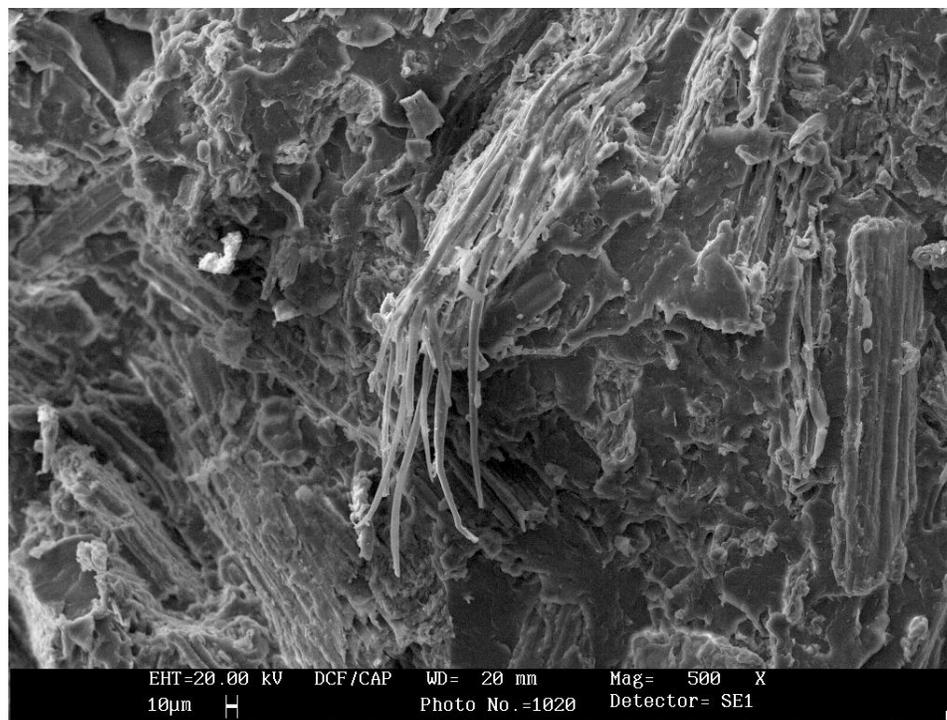


(c)

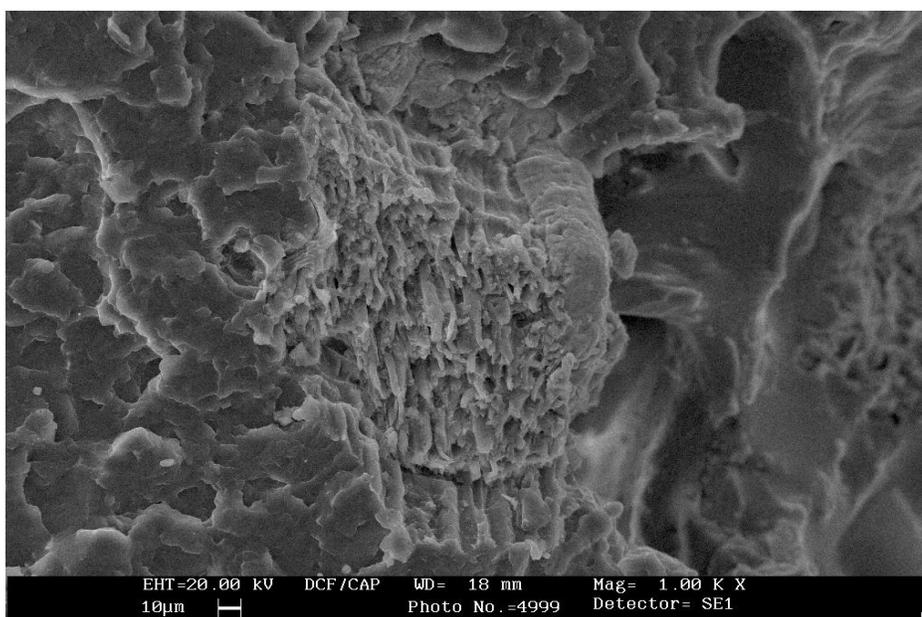


(d)

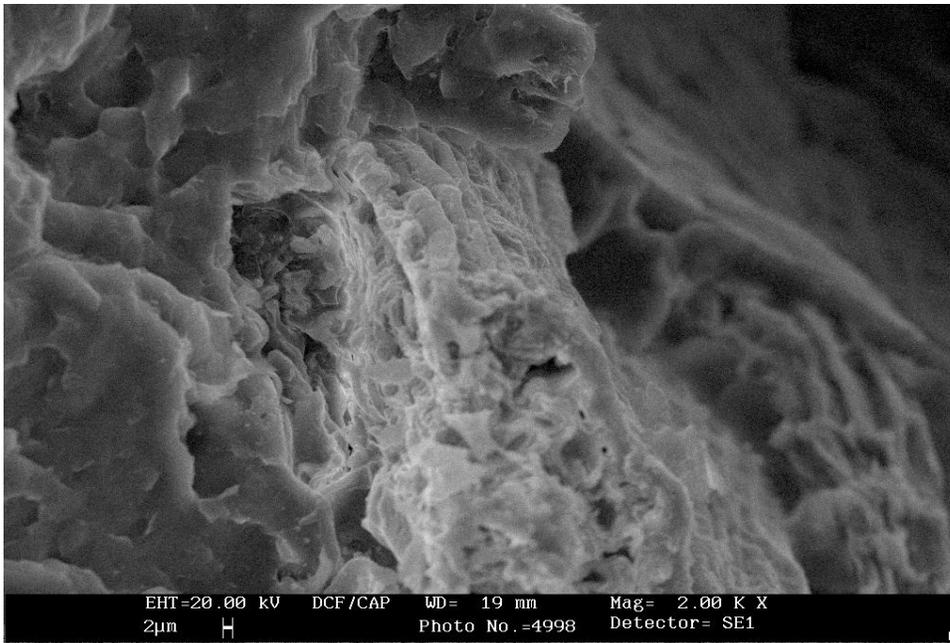
**Figure V-53.** Observation au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (90/10) à fibres traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020, à différents agrandissements( (a) 600X, (b) 700X, (c) 1000X et (d) 2000X).



(a)

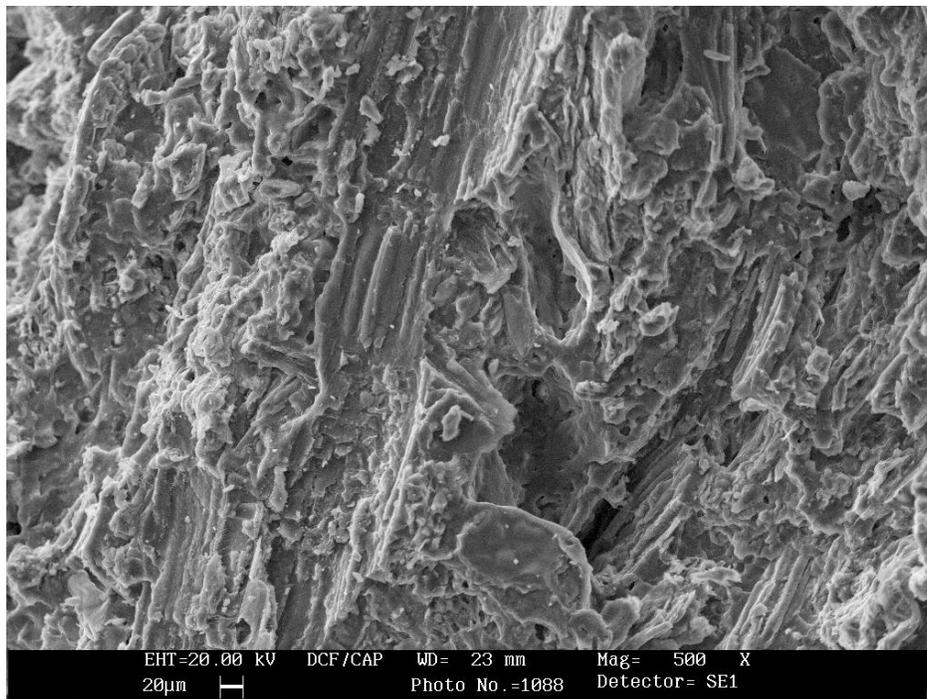


(b)

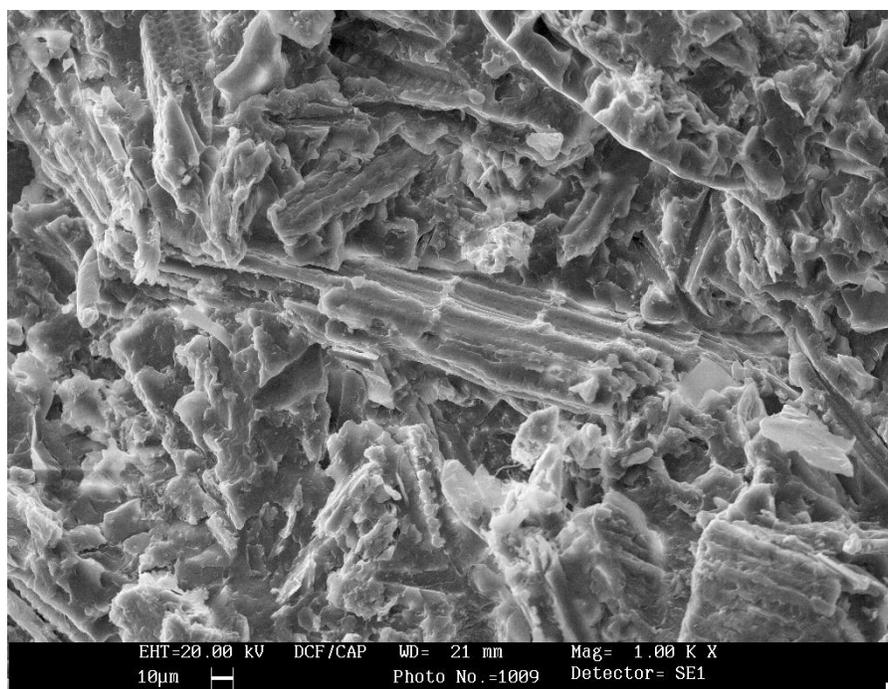


(c)

**Figure V-54.** Observation au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (70/30) à fibres traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020, à différents agrandissements ((a) 500 X, (b) 1000 X et (c) 2000X).



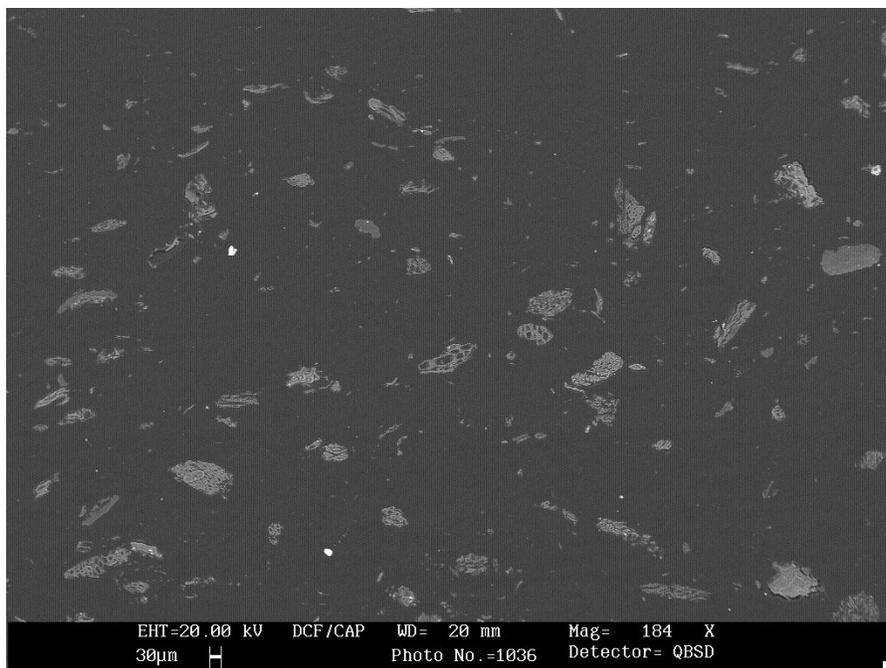
(a)



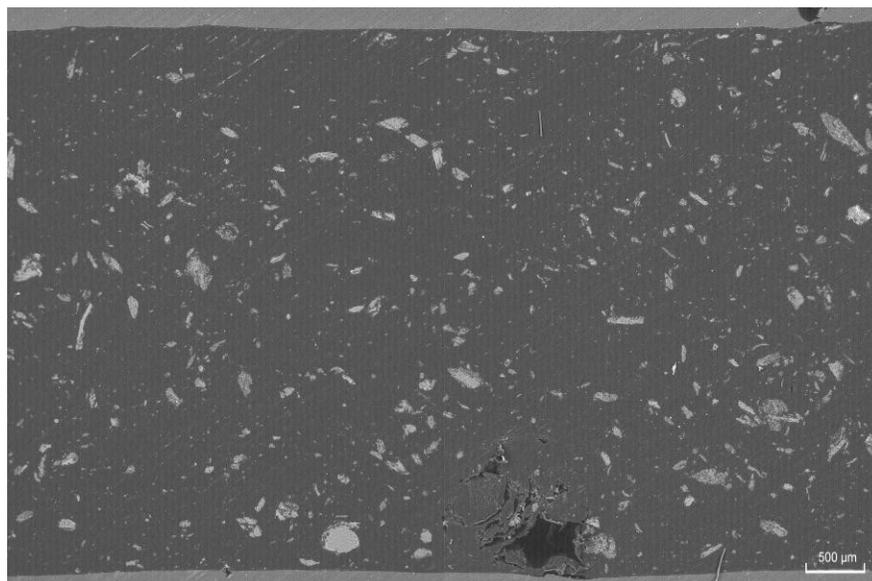
(b)

**Figure V-55.** Observation au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (50/50) à fibres traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020, à différents agrandissements ((a) 500 X, (b) 1000 X).

Les figures V-56, V-57 et V-58 illustrent l'observation par microscope électronique à balayage de la répartition des fibres dans composites PP/GE. On constate que pour les composites à fibres non traitées, la taille des agglomérats est plus évidente. Alors que pour les composites à fibres traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020, il y a une diminution de la taille des agglomérats, Ceci est dû au traitement par le silane qui améliore la mouillabilité de la fibre et sa dispersion dans la matrice polymérique.

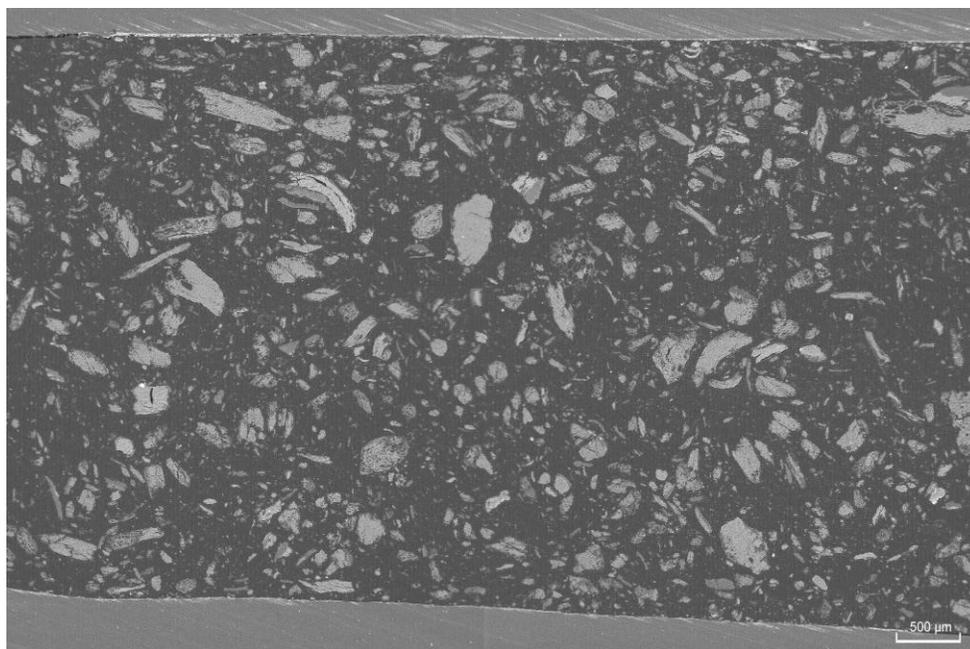


(a)

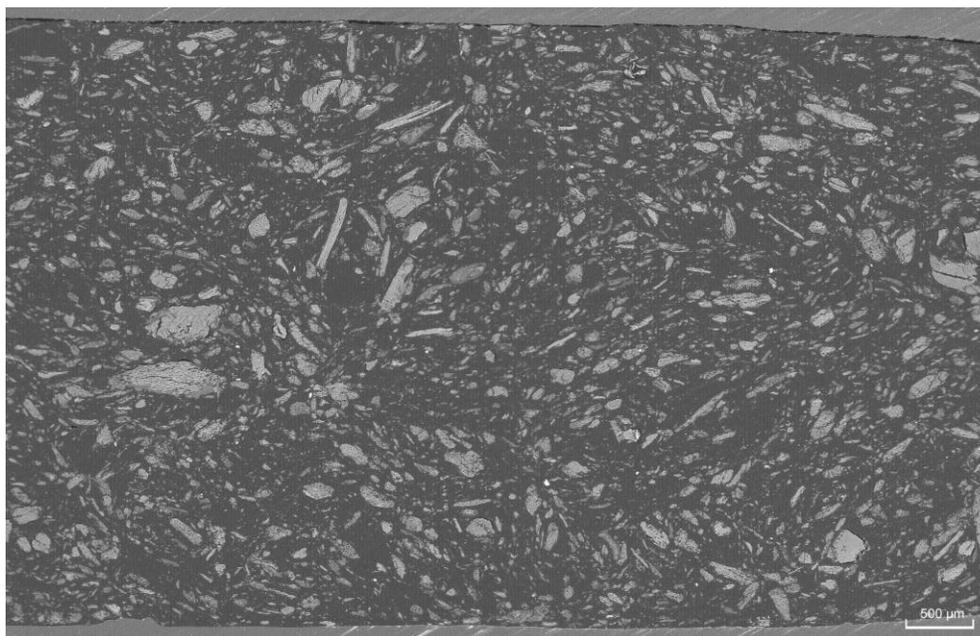


(b)

**Figure V-56.** Observation au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (90/10) à fibres: (a) non traitées et (b) traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020.

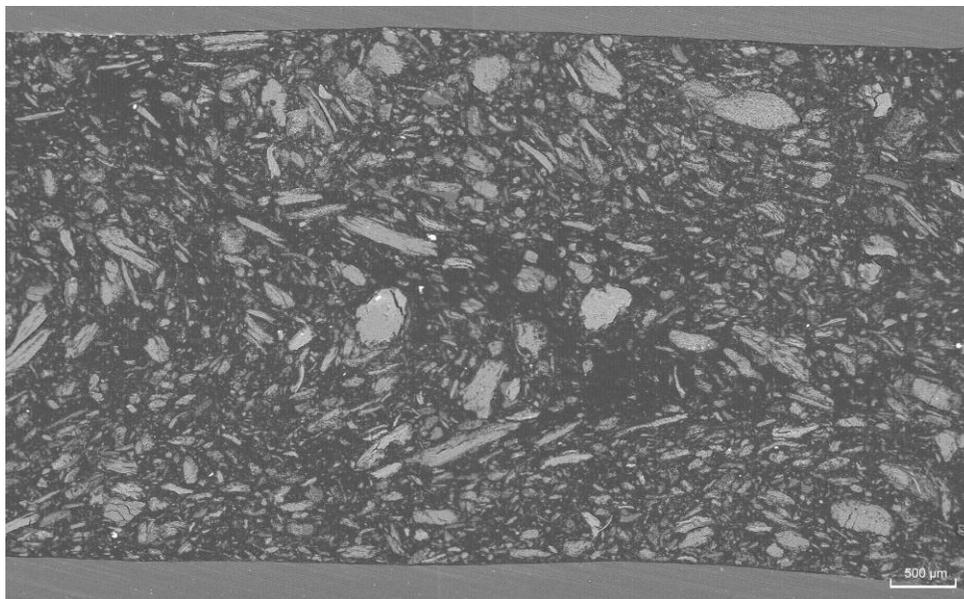


(a)

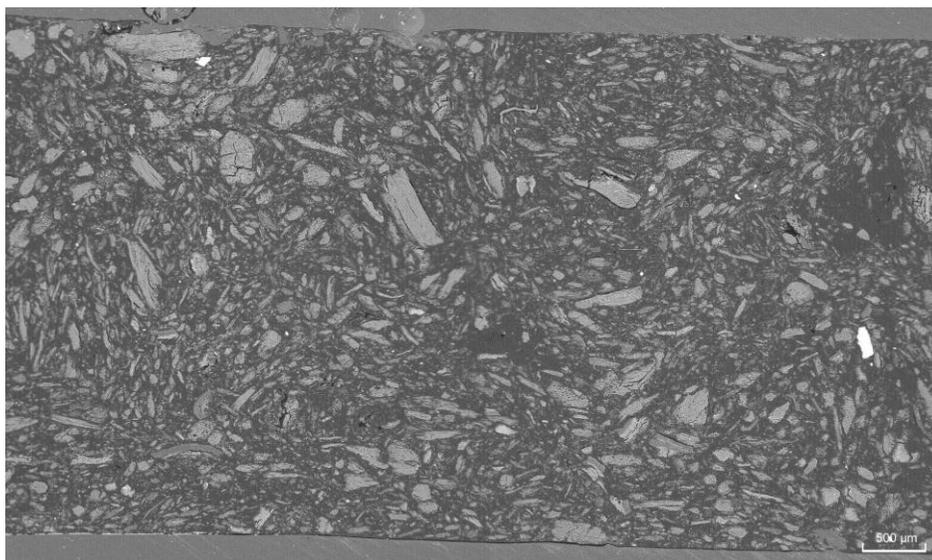


(b)

**Figure V-57.** Observation au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (70/30) à fibres: (a) non traitées et (b) traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020.



(a)



(b)

**Figure V-58.** Observation au microscope électronique à balayage du composite PP/GE (50/50) à fibres: (a) non traitées et (b) traitées avec 1,5 (%(m) de Z-6020.

## **V.5. Etude du caractère hydrophilique des composites Polypropylène/fibres de Genêt d'Espagne par le test d'absorption d'eau.**

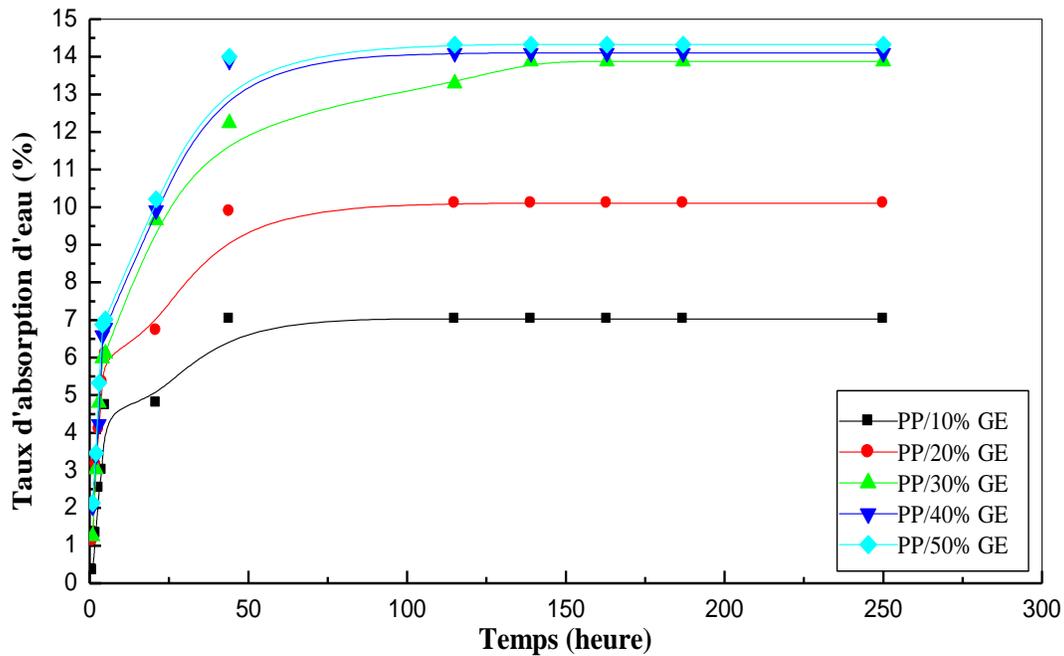
Pour confirmer que le traitement chimique de la fibre de Genêt d'Espagne diminue les groupements hydroxyles présents dans la cellulose, on a effectué le test d'absorption d'eau sur les composites à fibres non traitées et traitées avec différents agents de couplage (silane (Z-6020) et l'acide stéarique). Les échantillons ont été immergés dans l'eau distillée à différentes températures (23°C et 85°C).

La quantité d'eau absorbée dans les composites est calculée à partir de la différence de masse entre l'échantillon immergé dans l'eau et celui étuvé.

### **V.5.1. Etude du taux d'absorption d'eau des composites PP/GE**

#### **a) Effet du taux de fibres**

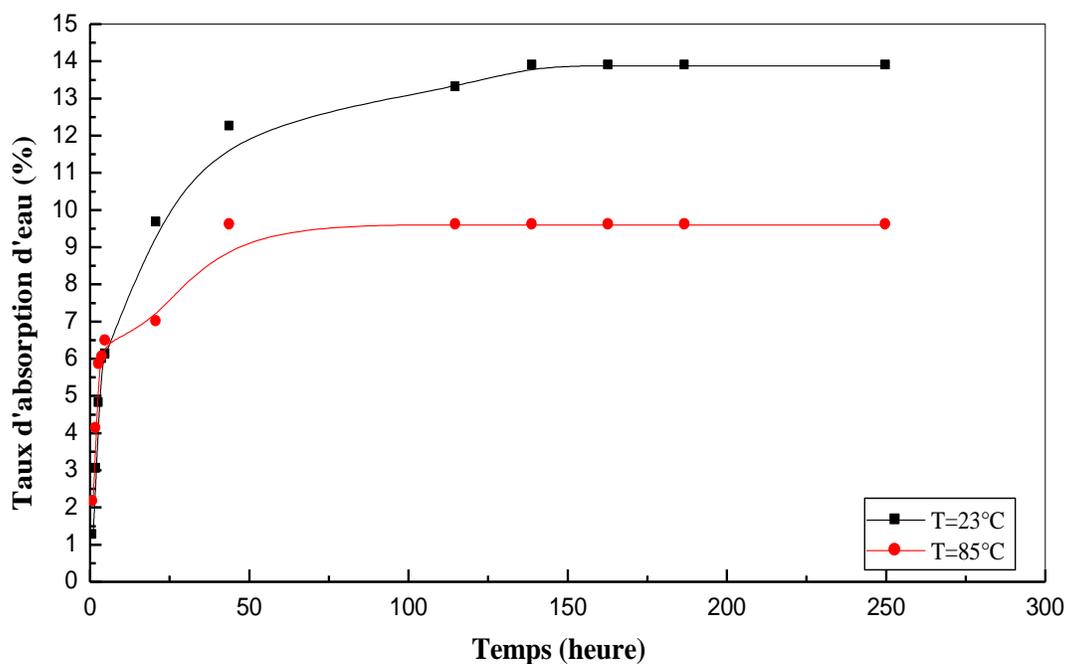
La figure V-59 qui représente la variation du taux d'absorption d'eau en fonction du temps des composites PP/GE à fibres non traitées, montre clairement qu'il dépend du temps et de la quantité de la fibre présente dans le composite. D'après cette figure, on remarque que la vitesse d'absorption d'eau des échantillons est rapide dans l'intervalle de temps (0-20 heures), puis elle diminue au fur et à mesure que le temps augmente jusqu'à la saturation où le taux d'absorption d'eau devient constant. Le caractère hydrophilique des fibres de Genêt d'Espagne est responsable de l'absorption d'eau dans les composites. Ainsi, les composites PP/GE à un taux de fibres élevées ont le taux d'absorption d'eau le plus élevé.



**Figure V-59.** Variation du taux d'absorption d'eau des composites PP/GE à fibres non traitées en fonction du temps, à  $T = 23^{\circ}\text{C}$ .

#### b) Effet de la température

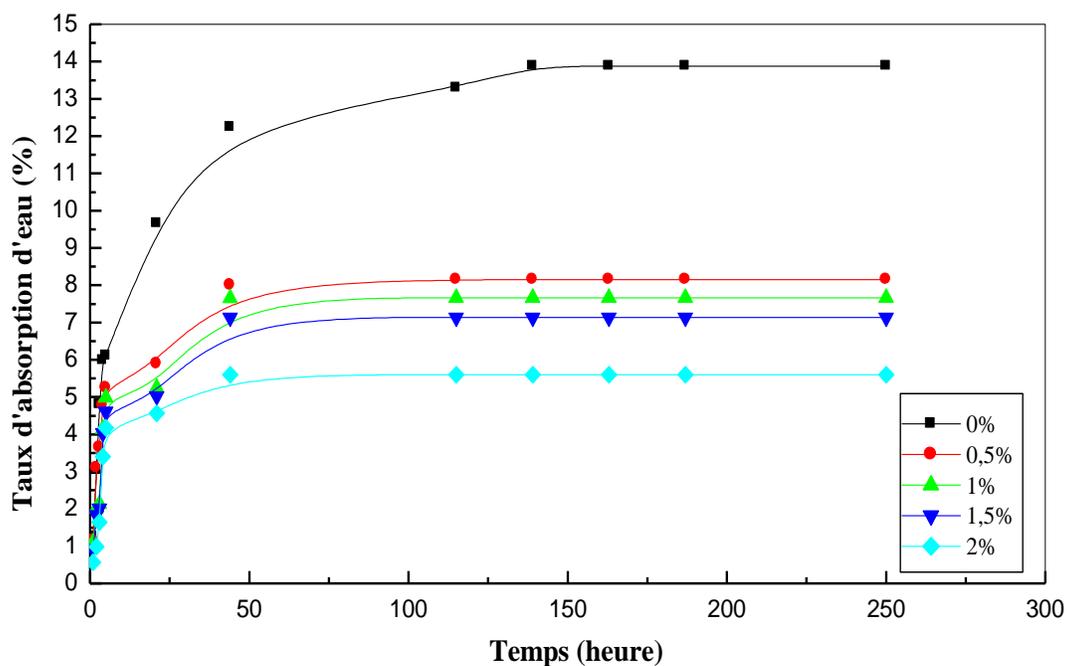
Le taux d'absorption d'eau des matériaux composites PP/GE dépend aussi de la température. La figure V-60, donne la variation du taux d'absorption d'eau en fonction du temps, à différentes température ( $T = 23^{\circ}\text{C}$  et  $T = 85^{\circ}\text{C}$ ) pour les composites PP/GE (70/30) à base de fibres non traitées. D'après cette figure, on constate qu'il y a une décroissance du temps de saturation avec l'augmentation de la température d'immersion (115 h pour  $T = 23^{\circ}\text{C}$  et 45 h pour  $T = 85^{\circ}\text{C}$ ). L'augmentation de la température, accélère la mobilité des segments ce qui facilite la diffusion de l'eau dans le matériau.



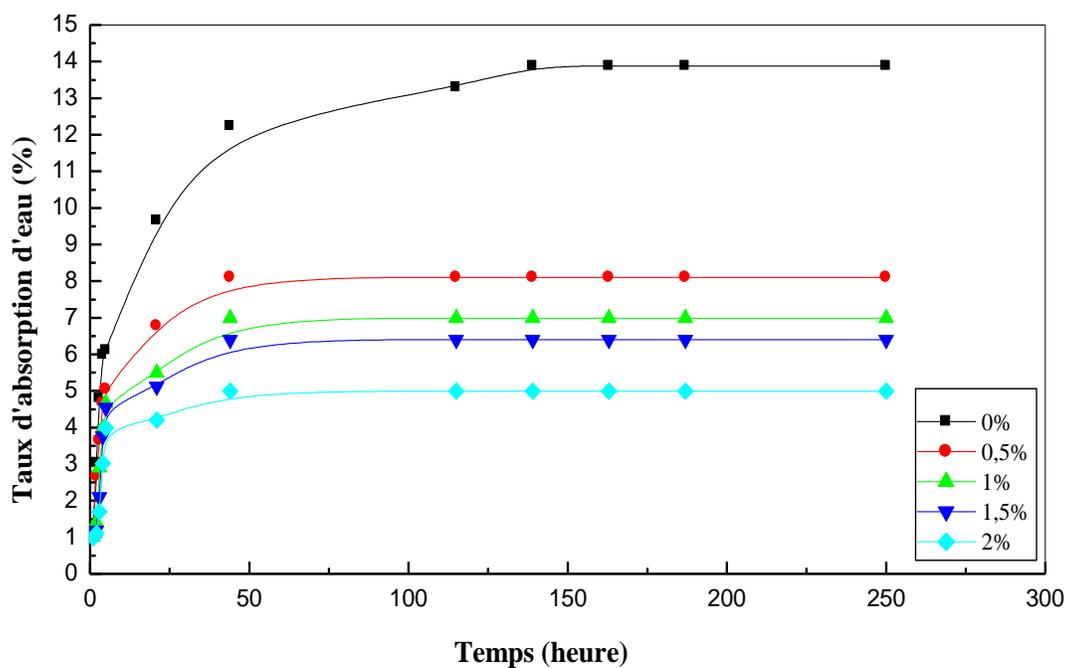
**Figure V-60.** Variation du taux d'absorption d'eau des composites PP/GE (70/30) à fibres non traitées, en fonction du temps et à différentes températures.

### c) Effet du traitement

Les figures V-61 et V-62 illustrent les courbes d'évolution du taux d'absorption d'eau en fonction du temps des composites PP/GE (70/30) formulés à partir de fibres traitées avec Z-6020 et avec l'acide stéarique à différentes concentrations respectivement. Nous remarquons que le traitement de la fibre contribue 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.

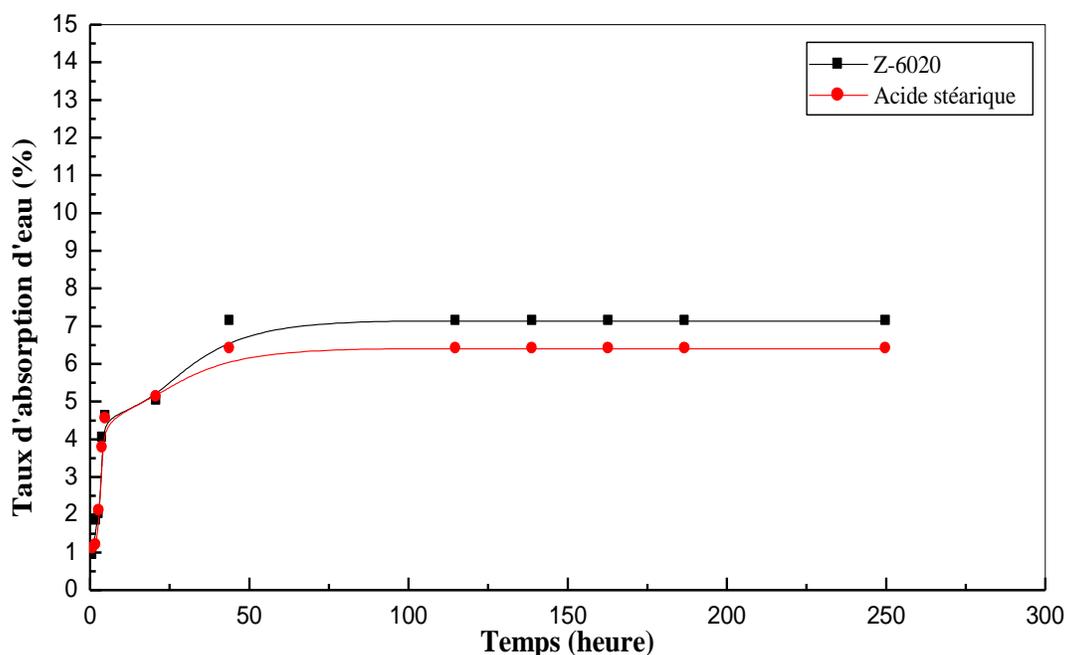


**Figure V-61.** Variation du taux d'absorption d'eau des composites PP/GE (70/30) à fibres traitées avec Z-6020 à différentes concentrations, en fonction du temps, à  $T = 23^{\circ}\text{C}$ .



**Figure V-62.** Variation du taux d'absorption d'eau des composites PP/GE (70/30) à fibres traitées avec l'acide stéarique à différentes concentrations, en fonction du temps, à  $T = 23^{\circ}\text{C}$ .

La comparaison entre l'effet du type de traitement pour des composites PP/GE (70/30) préparés à partir de fibres traitées avec Z-6020 et avec l'acide stéarique à 1,5 (% m) est représentée par la figure V-63. Cette figure nous montre que le taux d'absorption d'eau des composites à fibres traitées avec l'acide stéarique est plus faible que celui des composites à fibres traitées avec Z-6020. L'acide stéarique qui recouvre mieux la surface de la fibre (chaîne moléculaire plus longue et hydrophobe), fournit une meilleure protection à la pénétration de l'eau à l'intérieur du matériau composite. De plus, les groupements carboxyles (-COOH) de l'acide stéarique, réagissent avec les groupes hydroxyles des fibres à travers une réaction d'estérification, ce qui réduit le nombre des groupements hydroxyles de la fibre responsables de la formation des liaisons avec les molécules d'eau.



**Figure V-63.** Variation du taux d'absorption d'eau des composites PP/GE/Agent de couplage (70/30/1,5) en fonction du temps, à  $T = 23^{\circ}\text{C}$ .

#### d) Cinétique d'absorption d'eau

Le processus d'absorption d'eau dans les composites, consiste à la diffusion des molécules d'eau à l'intérieur des micro-vides entre les chaînes du polymère. Les autres mécanismes sont à l'interface entre les fibres et le polymère [125].

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 :

- **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.
- **Cas II**, la mobilité du pénétrant est plus élevée que les autres processus de relaxation.
- **Cas III**, est intermédiaire entre le cas I et le cas II.

Ces trois cas de diffusion sont présentés par l'équation:

$$M_t/M_\infty = K.t^n \quad (\text{V-1})$$

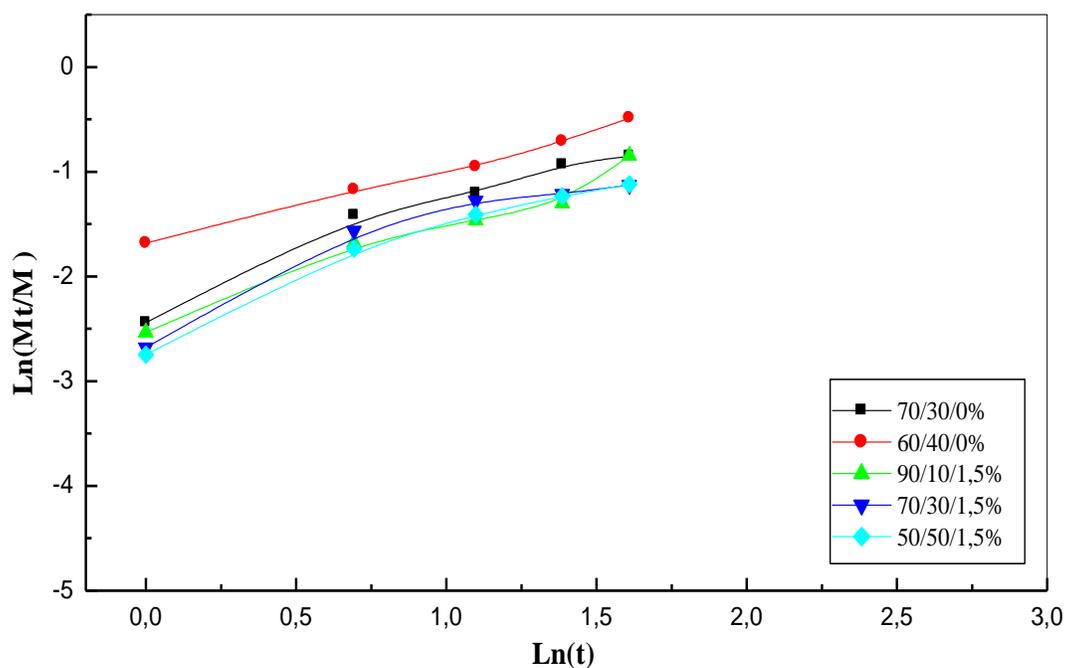
$M_t$  : La quantité d'eau absorbée au temps  $t$ ;

$M_\infty$  : 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 [100, 101].

Le tracé du  $\text{Ln}(M_t/M_\infty) = f(t)$  des composites PP/GE à fibres non traitées et traitées avec Z-6020 est illustré sur la figure V-64. 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 PP/GE sont données dans le tableau V-6. Nous constatons d'après ces valeurs que le taux d'absorption d'eau dans les composites PP/GE suit la loi de Fick (Cas I), ou la valeur de  $n$  pour presque tous les échantillons est égale à 0,5. Ce résultat concorde avec ceux trouvés par **Paunikallio** et ses collaborateurs [17] et **Martinez Urreaga** et ses collaborateurs [5].



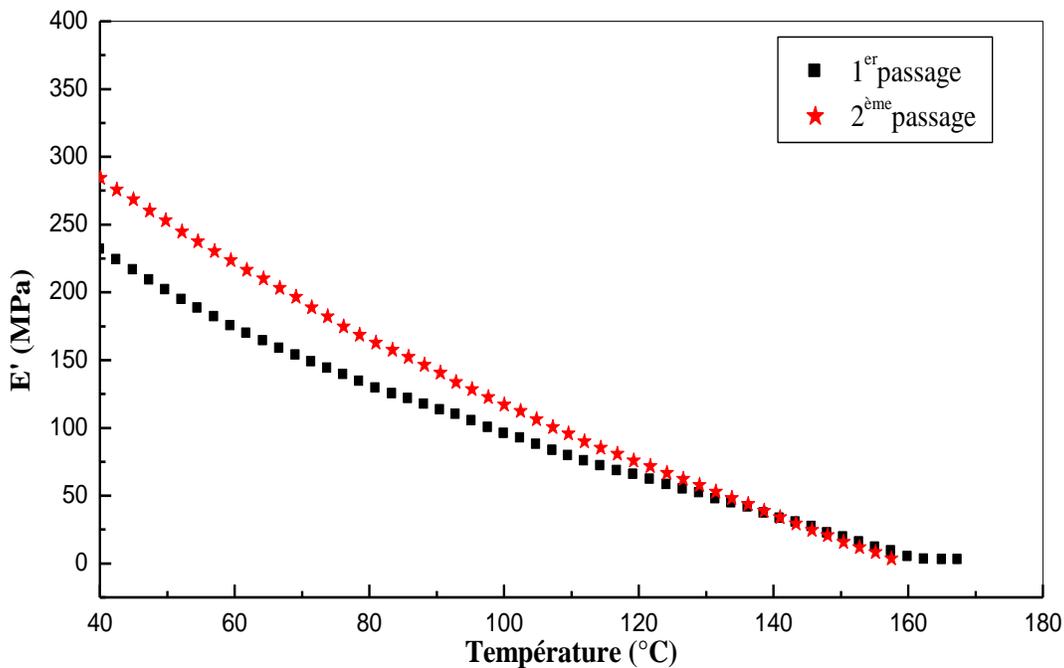
**Figure V-64.** Tracé de Diffusion de la Loi de Fick pour les composites PP/GE à fibres non traitées et à fibres traitées avec Z-6020 à  $T = 23^{\circ}\text{C}$ .

**Tableau V-6.** Valeurs des constantes de la loi de Fick (K et n) des composites PP/GE.

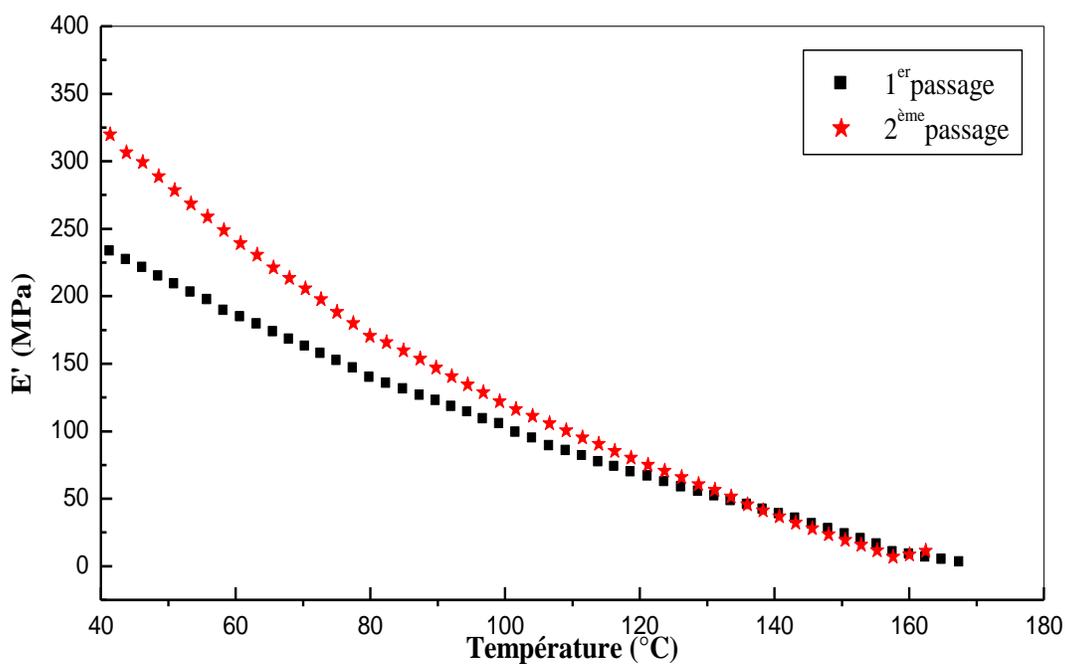
Composites PP/GE à $T = 23^{\circ}\text{C}$	K	n
70/30/0% Z-6020	0,10	0,52
60/40/0% Z-6020	0,18	0,53
80/20/1% Z-6020	0,05	0,60
60/40/1% Z-6020	0,97	0,50
90/10/1,5% Z-6020	0,08	0,43
70/30/1,5% Z-6020	0,07	0,60
50/50/1,5% Z-6020	0,06	0,57
80/20/2% Z-6020	0,07	0,60
70/30/2% Z-6020	0,10	0,57

### V.5.2. Effet d'absorption d'eau sur les propriétés dynamiques mécaniques des composites PP/GE

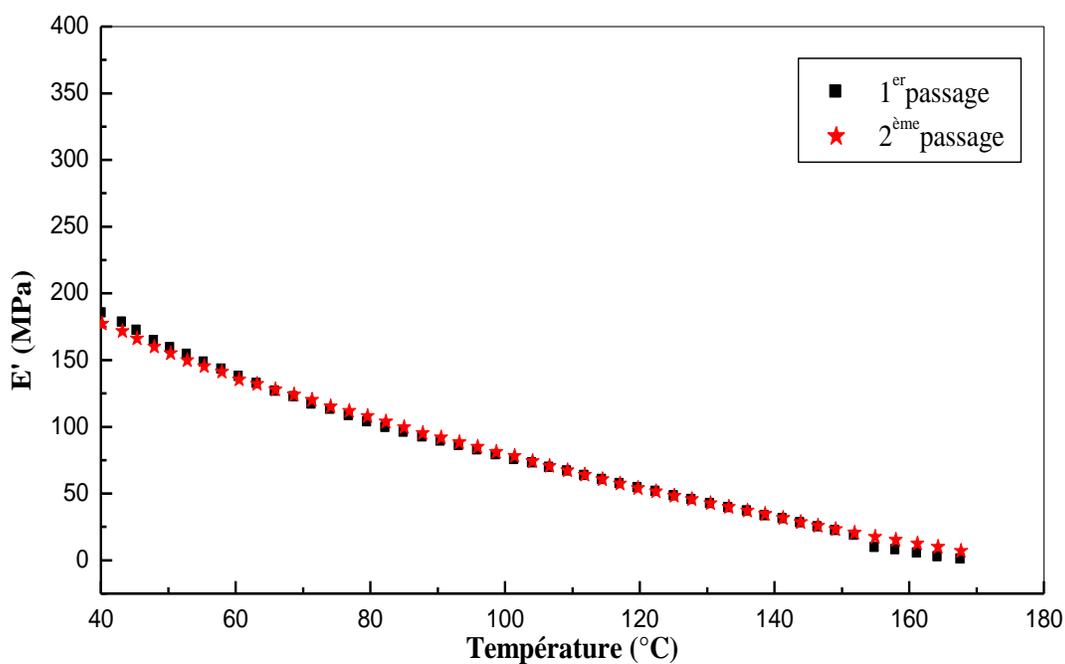
Les figures V-65, V-66 et V-67 montrent l'évolution du module de conservation  $E'$  en fonction de la température des composites PP/GE (70/30) à base de fibres non traitées, traitées avec Z-6020 et avec l'acide stéarique respectivement. On constate que le module de conservation  $E'$  durant le deuxième passage est plus élevé que celui du premier passage. Ceci est dû au fait que durant le premier passage l'échantillon contient l'eau absorbée lors de l'immersion. Alors que durant le deuxième passage, il n'y a plus de trace d'eau (complètement évaporée à cause de la température) d'où le module augmente.



**Figure V-65.** Effet d'absorption d'eau ( $T = 85^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 48\text{h}$ ) sur la variation du module de conservation  $E'$  du composite PP/GE (70/30) à fibres non traitées, à 0,1 Hz.



**Figure V-66.** Effet d'absorption d'eau ( $T = 85^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 48\text{h}$ ) sur la variation du module de conservation  $E'$  pour le composite PP/GE/Z-6020 (70/30/1,5), à 0,1Hz.

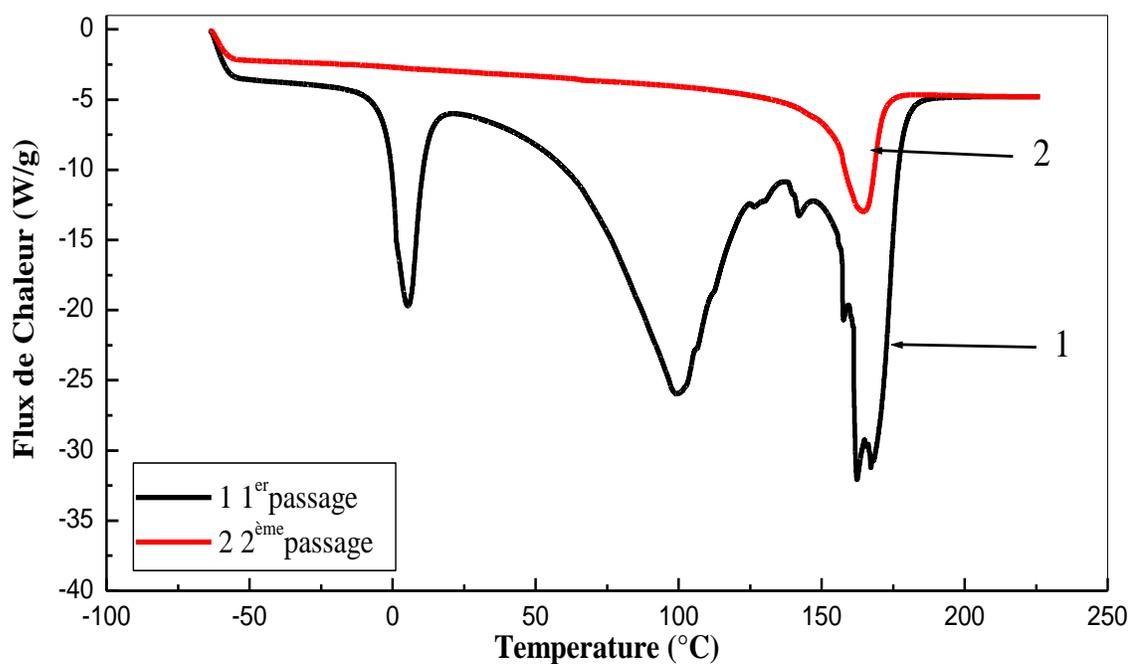


**Figure V-67.** Effet d'absorption d'eau ( $T = 85^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 48\text{h}$ ) sur la variation du module de conservation  $E'$  du composite PP/GE/Acide stéarique (70/30/1,5), à 0,1Hz.

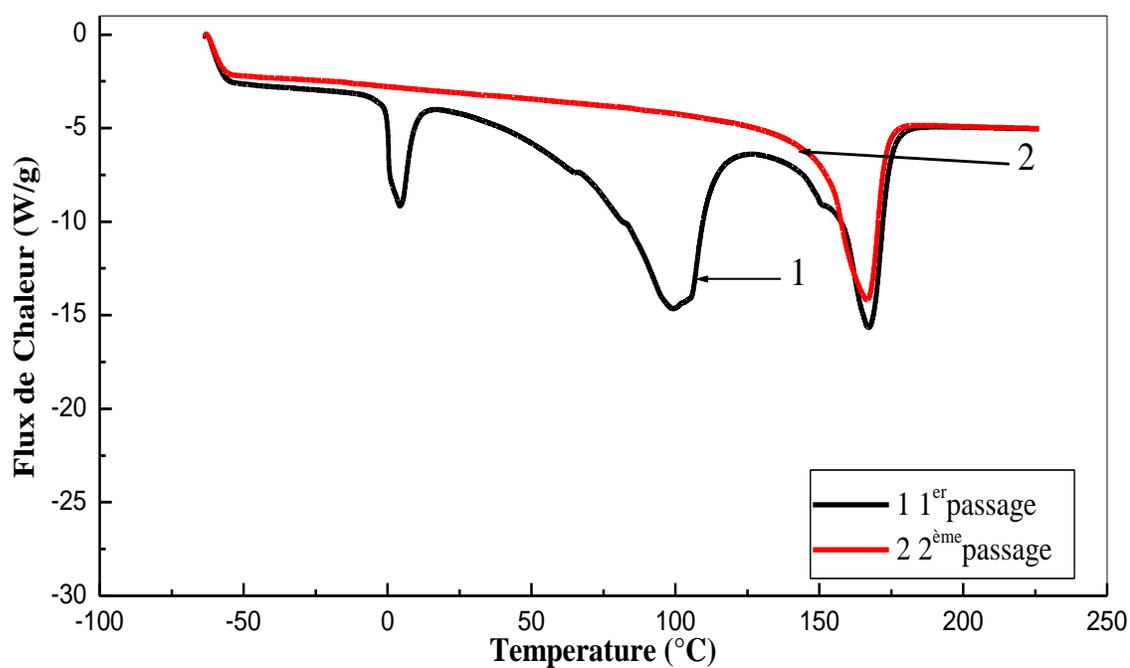
### V.5.3. Effet d'absorption d'eau sur les propriétés thermiques: Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les échantillons des composites PP/GE (70/30) préparés à partir de fibres traitées par 1,5 (% m) de Z-6020 (figure V-68) et par 1,5 (% m) d'acide stéarique (figure V-69), ont été immergés dans l'eau distillé à  $T = 85^{\circ}\text{C}$  pendant 48 heures. Les thermogrammes de ces échantillons durant le 1<sup>er</sup> passage présentent trois pics. Le premier pic correspond à la température de congélation de l'eau, le second est celui de la température sa vaporisation et le troisième correspond à la température de fusion du polypropylène. Les thermogrammes obtenus durant le deuxième passage montrent seulement un seul pic, qui correspond à la température de fusion du polypropylène dû à l'évaporation complète de l'eau lors du 2<sup>ème</sup> passage. Le tableau V-7, rassemble les valeurs des températures et des enthalpies pour les différents pics et à différents passages. On remarque, que les enthalpies de congélation et de vaporisation du composite à fibres traitées par l'acide stéarique sont inférieures à celles du composite à fibres traitées par Z-6020. Ceci, indique que le traitement par l'acide stéarique diminue le taux d'absorption d'eau dans le composite dû à sa longue chaîne de nature hydrophobe. Les températures de fusion du deuxième passage sont inférieures à celles du premier passage. Durant le deuxième passage, les échantillons ne présentent que les changements proprement liés au matériau sans aucune trace d'humidité.

En général, les propriétés des matériaux composites à base de fibres végétales sont affectées par l'humidité, dû à l'effet des molécules d'eau qui modifient les propriétés et la structure de la fibre, de la matrice polymérique et de l'interface polymère-fibre. L'eau absorbée conduit à un gonflement de la fibre et la structure de la matrice peut aussi être affecté par l'absorption d'eau tel que une réorientation de la chaîne et son rétrécissement. Aussi, 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 [98].



**Figure V-68.** Effet d'absorption d'eau ( $T = 85^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 48\text{h}$ ) sur la variation du thermogramme de DSC pour le composite PP/GE/Z-6020 (70/30/1,5).



**Figure V-69.** Effet d'absorption d'eau ( $T = 85^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 48\text{h}$ ) sur la variation du thermogramme de DSC pour le composite PP/GE/Acide stéarique (70/30/1,5).

**Tableau V-7.** Comparaison des valeurs de température et les enthalpies pour différents passages.

Echantillons	$\Delta H$ (J/g) et T (°C) au 1 <sup>er</sup> pic	$\Delta H$ (J/g) et T (°C) au 2 <sup>ème</sup> pic	$\Delta H$ (J/g) et T (°C) au 3 <sup>ème</sup> pic
70/30/1,5 Z-6020 1 <sup>er</sup> passage	T = 5 $\Delta H = 79$	T = 99 $\Delta H = 263$	T = 167 $\Delta H = 188$
70/30/1,5 Z-6020 2 <sup>ème</sup> passage	/	/	T = 165 $\Delta H = 90$
70/30/1,5 Acide stéarique 1 <sup>er</sup> passage	T = 4 $\Delta H = 22$	T = 99 $\Delta H = 123$	T = 167 $\Delta H = 91$
70/30/1,5 Acide stéarique 2 <sup>ème</sup> passage	/	/	T = 167 $\Delta H = 113$

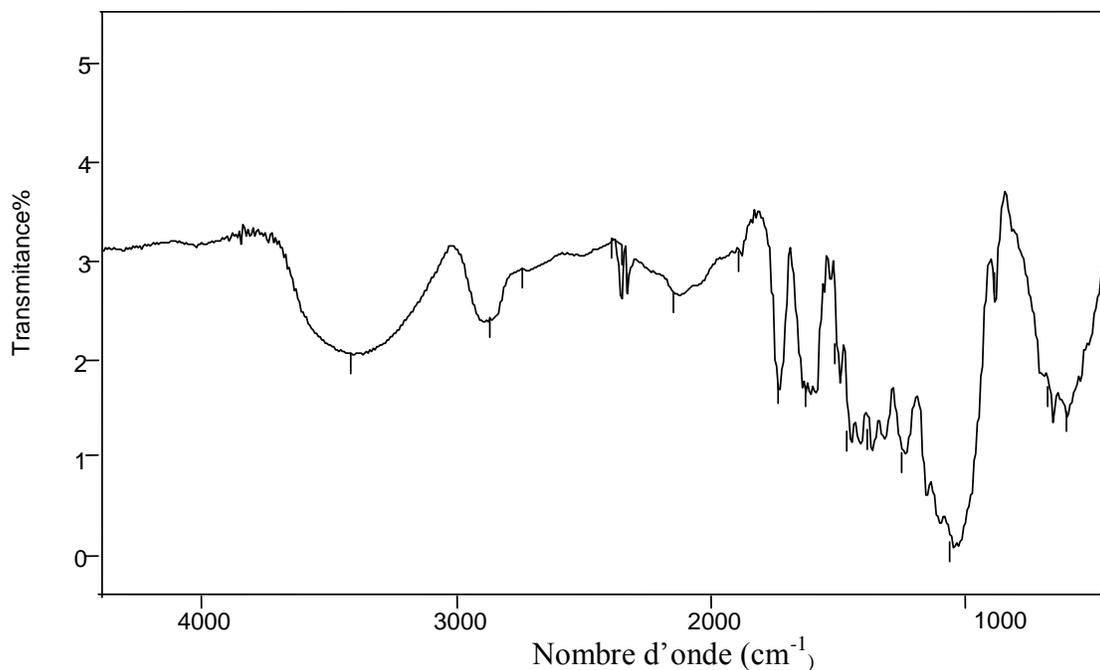
## V.6. Analyse spectroscopique par infrarouge à transformé de Fourier

Pour déterminer l'ensemble des changements de la structure causé par le traitement superficiel de la fibre, on a effectué une analyse par IRTF. Les spectres des fibres non traitées et traitées avec les agents de couplage sont représentés sur les figures V-70 à V-75. Pour ce qui est des spectres des composites à fibres traitées, on a jugé non utile de les présenter; vu qu'ils ne nous permettent pas de voir les modifications de la structure à cause de la faible concentration en agent de traitement. Cette constatation est similaire à celle mentionnée dans les références [126,127].

### V.6.1. Fibres non traitées

La figure V-70 montre l'analyse par spectroscopie infrarouge des fibres de Genêt d'Espagne non modifiées. Nous observons une bande assez large et intense à  $3416 \text{ cm}^{-1}$ , qui correspond aux groupements hydroxyles liés. Une bande d'intensité moyenne à  $2870 \text{ cm}^{-1}$  traduit les vibrations d'élongation des liaisons C-H du groupe  $-\text{CH}_2$  des segments de la cellulose ou lignine. On constate aussi la présence des bandes à  $1738$  et  $1200 \text{ cm}^{-1}$  qui sont associées à la

vibration des groupements carbonyles (C=O) des esters ou des groupes acétyles des substances d'hémicelluloses ou pectines dans la fibre de Genêt d'Espagne.



**Figure V-70.** Spectre IRTF des fibres de Genêt d'Espagne non traitées.

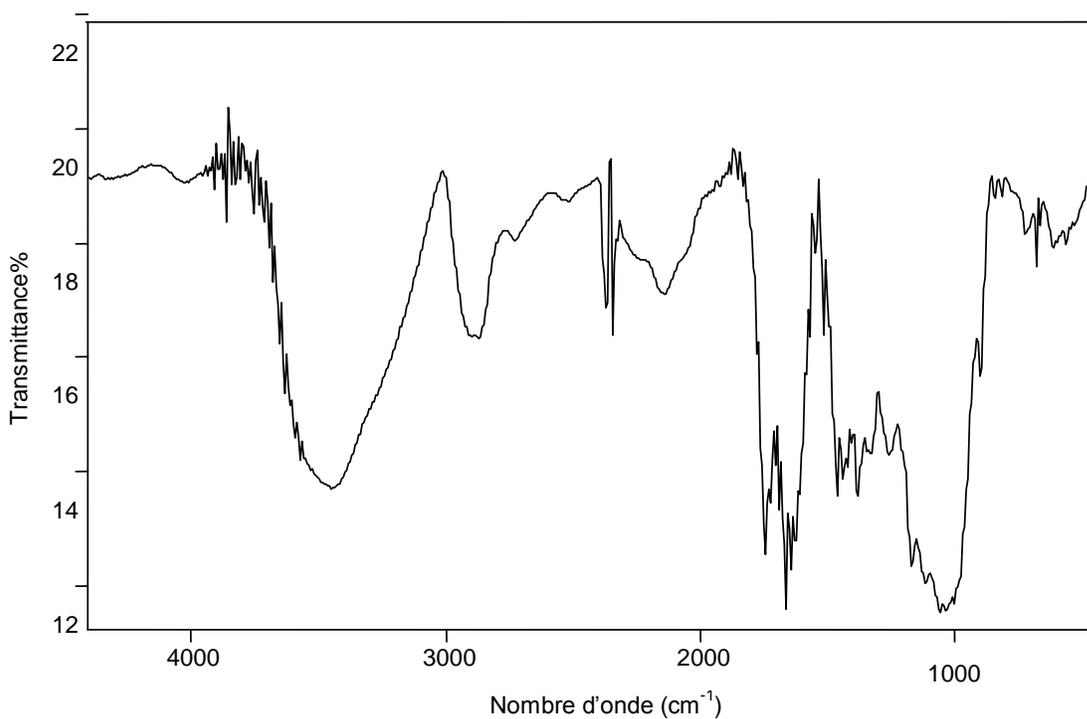
### V.6.2. Fibres traitées par Z-6020

Les figures V-71 à V-74 représentent les spectres infrarouges des fibres modifiées avec Z-6020, à différentes concentrations. Le traitement chimique de la fibre ne semble pas trop modifier la forme générale des spectres.

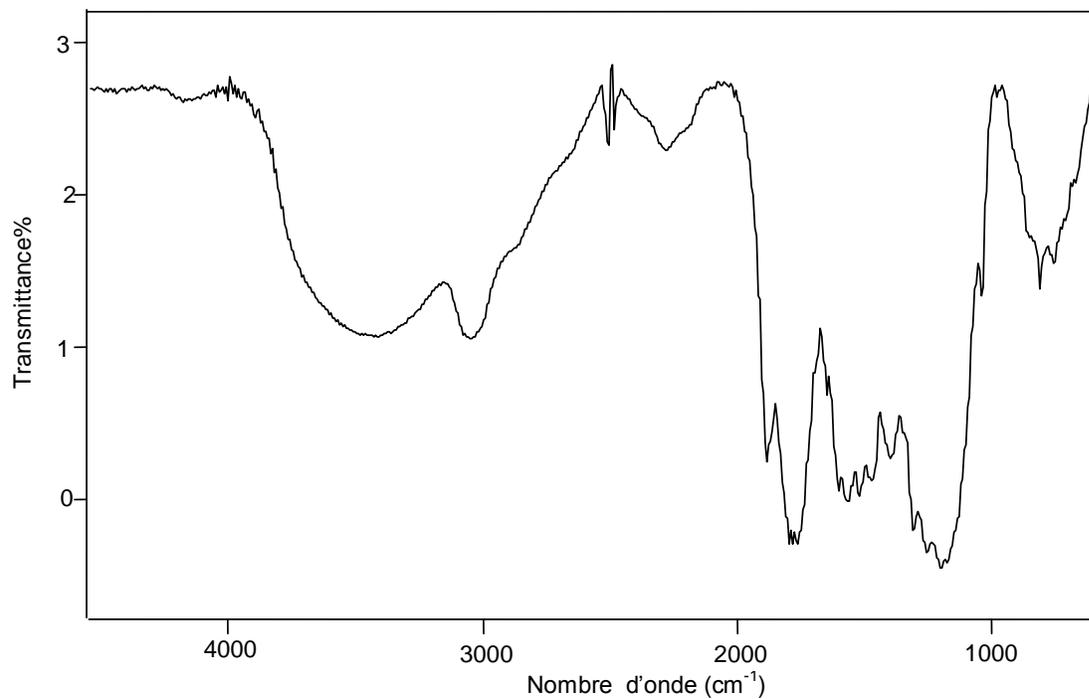
On observe une large bande à  $3400\text{ cm}^{-1}$  dû aux groupements OH liés de la cellulose. On note également la présence d'une bande à  $2904$  et  $2870\text{ cm}^{-1}$  traduisant les vibrations d'élongation des liaisons C-H de la fibre de Genêt d'Espagne ou du groupe  $-\text{CH}_2$  des segments aminopropyle du Z-6020.

Les bandes d'absorption à  $1664\text{ cm}^{-1}$  et à  $1408\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations de déformation N-H dans les amines primaires de l'ion  $\text{-NH}_2^+$  du Z-6020. Une bande d'absorption à  $1374\text{ cm}^{-1}$  traduit l'élongation C-N d'une amine primaire.

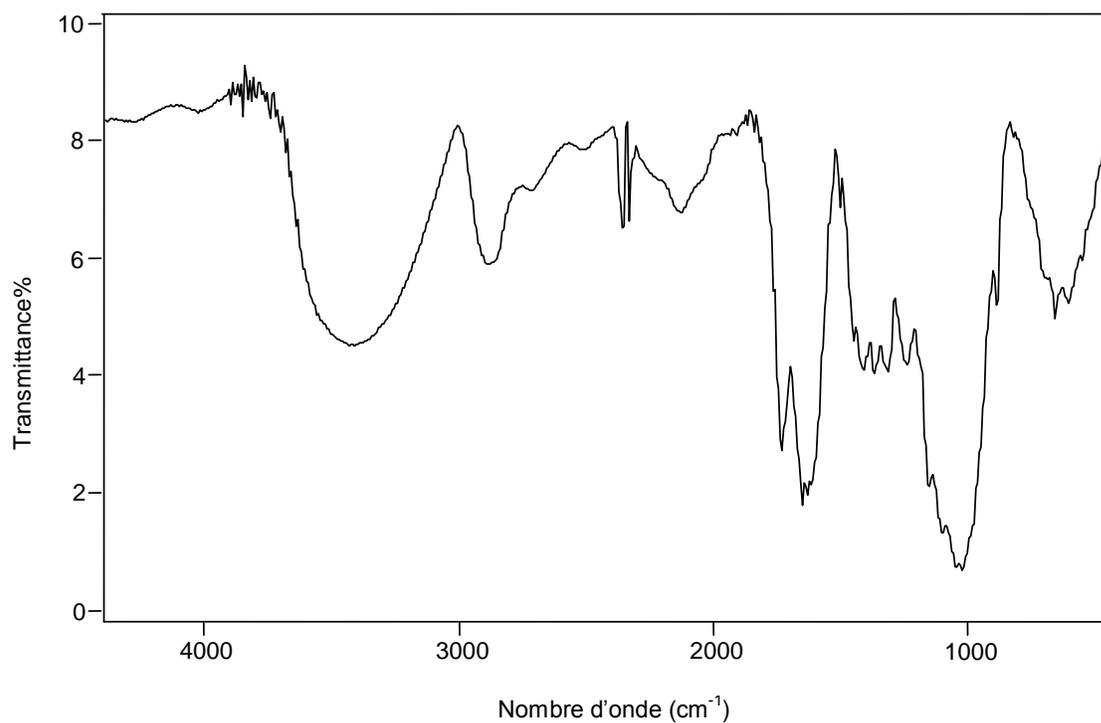
Les spectres montrent aussi la présence des bandes d'absorption à  $1030\text{ cm}^{-1}$  et  $1064\text{ cm}^{-1}$  assignées aux vibrations d'élongation des liaisons siloxanes Si-O-Si formées suite à une condensation des silanes en polysiloxanes [88]. On remarque aussi des bandes à  $1260\text{ cm}^{-1}$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$  qui sont caractéristiques des vibrations de liaisons Si-O-Cellulose et Si-O-Si.



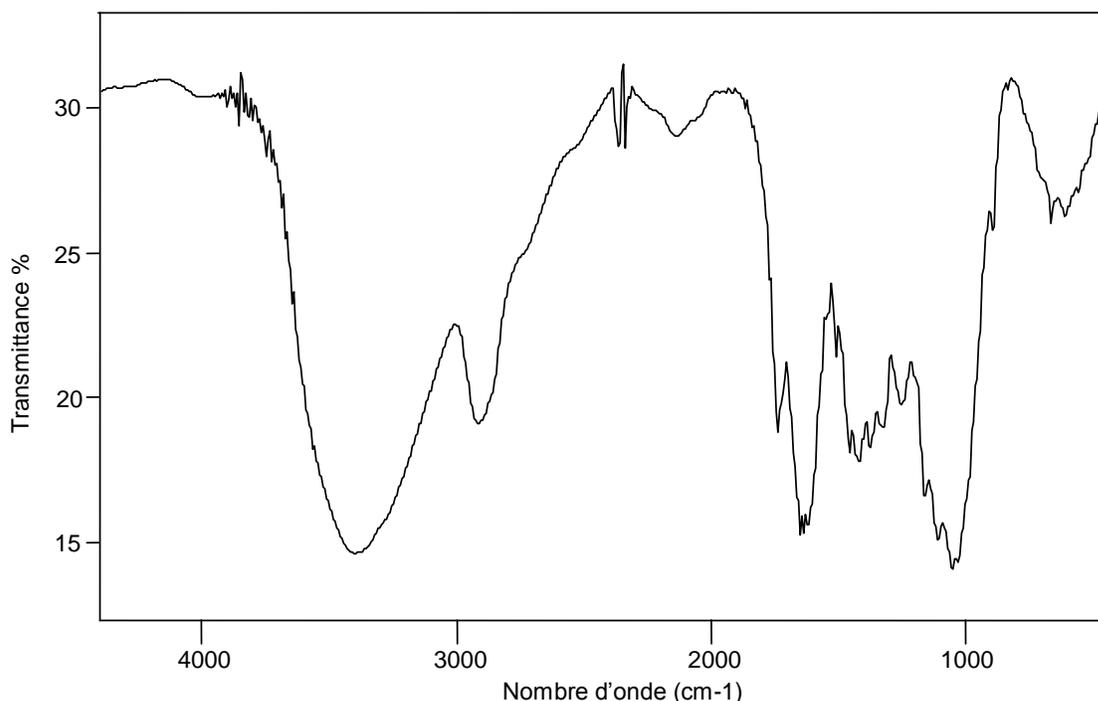
**Figure V-71.** Spectre IRTF des fibres de Genêt d'Espagne traitées avec 0,5 (% m) de Z-6020.



**Figure V-72.** Spectre IRTF des fibres de Genêt d'Espagne traitées avec 1 (% m) de Z-6020.



**Figure V-73.** Spectre IRTF des fibres de Genêt d'Espagne traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020.



**Figure V-74.** Spectre IRTF des fibres de Genêt d'Espagne traitées avec 2 (% m) de Z-6020.

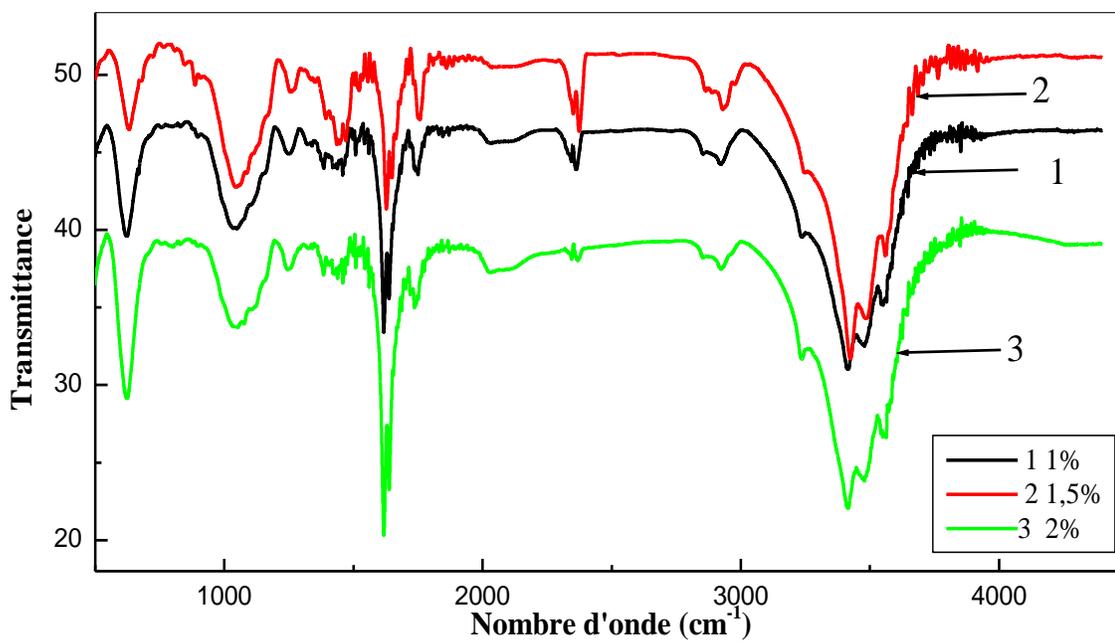
### V.6.3. Fibres traitées par l'acide stéarique

La figure V-75 montre les spectres d'infrarouge des fibres de Genêt d'Espagne traitées par l'acide stéarique à différentes concentrations. On observe des bandes d'absorption entre 1594 et 1459  $\text{cm}^{-1}$  indicatives de la présence de la lignine (composée aromatique) et sont attribués à la vibration de C=C du noyau benzénique. La bande à 1460  $\text{cm}^{-1}$  caractérise également la liaison C-H des groupes méthylènes (-CH<sub>2</sub>-).

La présence du groupement C=O de la fonction ester se manifeste par une bande à 1730  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui nous permet de supposer que les groupements hydroxyles de la fibre réagissent avec la fonction acide de l'acide stéarique par la réaction d'estérification, ou des groupes acétyles des substances d'hémicelluloses ou pectines dans la fibre de Genêt d'Espagne.

La bande d'absorption à 1150 et 1058  $\text{cm}^{-1}$  caractérise la liaison C-O-C de la lignine ou d'hémicellulose. La bande d'absorption à 1635  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'absorption d'eau, due au caractère hydrophilique de la fibre de Genêt d'Espagne. A 2923  $\text{cm}^{-1}$ , on observe la bande de vibration d'élongation des liaisons C-H de la fibre de Genêt d'Espagne ou du groupe -CH<sub>2</sub> des

segments d'acide stéarique. La bande à  $1064\text{ cm}^{-1}$  correspond à des oligomères cycliques des constituants de la fibre.



**Figure V-75.** Spectres IRTF des fibres de Genêt d' Espagne traitées avec l'Acide stéarique à différentes concentrations.

# **CONCLUSION GENERALE**

## **CONCLUSION GENERALE**

L'ensemble des travaux que nous avons présentés dans le cadre de cette thèse concerne la préparation et la caractérisation de nouveaux matériaux composites à base de fibres végétales locale: Le Genêt d'Espagne.

Nous nous sommes principalement intéressés, aux composites à base de polypropylène et de fibres de Genêt d'Espagne non traitées et traitées avec la N [3-(Triméthoxysilyl) propyl]éthylènediamine (Z-6020) et avec l'acide stéarique. L'ensemble des traitements chimiques a été réalisé sur les fibres avant la préparation des matériaux composites. Cela nous a conduit à utiliser plusieurs techniques de caractérisation afin de nous donner le maximum d'information sur les propriétés (mécaniques, rhéologiques, thermiques, morphologiques, structurale par IRTF et une étude de l'effet d'absorption d'eau) des composites réalisés.

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement mécanique (traction et choc) des composites PP / fibres de Genêt d'Espagne. Les résultats des composites à fibres de Genêt d'Espagne non traitées, montrent que la contrainte à la rupture et la résistance au choc passe par un maximum pour un pourcentage de fibres entre 10 et 20 (% m). Le module d'élasticité croît progressivement, alors que la déformation à la rupture diminue.

Nous avons montré que le traitement par le Z-6020 ou par l'acide stéarique améliore les propriétés mécaniques. Ces évolutions sont directement liées à la création de liaisons entre l'agent de couplage et les fibres. La chaîne longue de l'acide stéarique joue un rôle de plastifiant et d'agent glissant et permet une bonne mouillabilité avec la matrice.

Dans un second temps, une étude des propriétés rhéologiques par l'indice de fluidité et l'analyse dynamique mécanique des composites a été entreprise. Les composites préparés à partir 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.

Les résultats obtenus des propriétés dynamiques mécaniques DMA des composites formulés à partir des fibres non traitées, traitées par le Z-6020 ou par l'acide stéarique montrent

que l'effet renforçant semble d'autant plus remarqué avec l'addition de 50 (% m) de fibres traitées avec 1,5 (% m) de Z-6020, au polypropylène. Le traitement avec l'acide stéarique n'améliore pas l'effet renforçant. La taille de la molécule de l'acide stéarique recouvre la surface des fibres ce qui facilite sa dispersion (effet plastifiant). La température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) des composites glisse vers des valeurs légèrement élevées avec l'augmentation du taux de fibres.

D'après les études thermiques par DSC, l'incorporation des fibres de Genêt d'Espagne non traitées ou traitées à la matrice du polypropylène n'a pas d'influence sur la valeur de la température de fusion, mais une augmentation du taux de cristallinité est observée. La surface des fibres agit comme des sites de nucléation qui modifient la cinétique de cristallisation du polypropylène. Le traitement par le silane donne des composites avec un taux de cristallinité élevé.

L'analyse thermogravimétrique a permis de montrer que les fibres non traitées et traitées présentent deux stades de perte de masse. Les valeurs de la température de décomposition diminuent avec le traitement, d'où il n'améliore pas la stabilité thermique de la cellulose. Pour les composites PP/GE à fibres traitées avec le Z-6020 ou avec l'acide stéarique, l'augmentation de la température de décomposition (T<sub>d</sub>), a été mise en évidence. Cette évolution a été attribuée aux interactions développées entre les fibres et la matrice. La valeur de T<sub>d</sub> pour le traitement par l'acide stéarique est supérieure à celle des fibres traitées par le Z-6020, dû à la longueur de chaîne de l'acide stéarique qui enrobe la surface des fibres.

L'analyse morphologique a montré que la fibre de Genêt d'Espagne présente une structure tridimensionnelle. Elle est sous forme de faisceaux élémentaires multiples arrangés en groupes. L'observation au microscope électronique des composites exhibe une certaine phase de séparation entre la matrice polymérique et les fibres de Genêt d'Espagne en absence d'agents de couplage et une amélioration d'adhésion entre les deux phases en leur présence.

D'autres part, nous avons montré l'influence du taux d'absorption d'eau sur les propriétés du matériau composite. 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 contribue à une diminution du taux d'absorption d'eau. La diffusion des molécules d'eau dans les composites PP/GE suit la loi de Fick (Cas I), ou la valeur de n pour presque tous les échantillons est de l'ordre de 0,5.

Enfin, les résultats obtenus sur les composites de polypropylène renforcés par les fibres de Genêt d'Espagne comblent le vide de nombre de publications en comparaison avec les recherches faites sur les matériaux à base de fibres cellulosiques telles que fibres de bois, de jute, flax...etc. Néanmoins, nous avons effectué quelques caractérisations sur les composites de polypropylène/fibres de Genêt d'Espagne qui nous ont permis d'avoir des conclusions encourageantes.

### ***PERSPECTIVES***

La substitution des fibres traditionnelles telles que les fibres de verre, de carbone...etc. par les fibres végétales locales est intéressante du point de vue économique et environnemental.

Des travaux réalisés dans des pays Européens et Américains cherchent à utiliser ces fibres (sisal, alfin, jute,...) principalement dans le but de fabriquer des pièces plus légères. Nous nous sommes intéressés à valoriser cette fibre végétale locale Genêt d'Espagne.

Plusieurs aspects de ce travail mériteraient d'être développés par la suite. Citons la présentation sous forme de mat, car elle permet de réaliser, à l'aide des techniques industrielles, un renfort de fibres longues traitées.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Brahmakumar, C. Pavithran et R.M. Pillai, **Compos. Sci. Technol.**, Vol.65, 563, (2005).
- [2] G. Canché-Escamilla, J.I. Cauich-Cupul, E. Mendizaba, J.E. Puig, H. Vázquez-Torres et P.J. Herrera-Franco, **Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.**, Vol. 30, 349, (1999).
- [3] V.N. Hristov, R. Lach et W. Grellmann, **Polym. Test.**, Vol. 23, 581, (2004).
- [4] L. Rigal "Les Matériaux Issus du Végétal" Journée technique Biomasse et Environnements, Agrice-Ademe, (2005). <http://www.ademe.fr/htdocs/actualite/manifestations/jt-filiers-vegt.htm>.
- [5] J. Martinez Urreaga, M.C. Matias, M.U. De la Orden, M.A. Lechugamunguia et C. Gonzalez Sanchez, **Polym. Eng. Sci.**, Vol. 40, 407, (2000).
- [6] P.Ozenda " Flore du Sahara ", 2<sup>ème</sup> Edition du Centre National de la Recherche Scientifique, 15-quai Anatole France 75700 Paris (1983).
- [7] L.G. Angelini, A. Lazzeri, G. Levita, D. Fontanelli et C. Bozzi, **J. Ind. Crops and Products**, Vol. 11, 145, (2000).
- [8] A.K. Bledzki et J. Gassan, **Prog. Polym. Sci.**, Vol. 24, 221, (1999).
- [9] R.M. Rowell, R.A. Young et J.K. Rowell, "Paper and Composites from Agro-Based Resources" Edition Lewis Publishers, Boca Raton, USA, (1997).
- [10] W.J. Roff et B.Sc. Aric " **Fibres Plastics and Rubbers**" a Handbook of Common Polymers, London Butterworths Scientific Publications (1956).
- [11] B. Monties, " **Les Polymères Végétaux, Polymères Pariétaux et Alimentaires non Azotés**", Edition Gauthier –Villards, Paris, 66, (1980).

- [12] R.H. Marchessault et P.R. Sundararajan, **Molecular Biology Series.**, Vol. 2, (1983).
- [13] S. Pavithran, P.S. Mukherjee, M. Brahmakumar et A.D. Domadarn, **J. Mater. Sci. Letters.**, Vol. 6, 882, (1987).
- [14] P.S. Mukherse et K.G. Satyanarayana, **J. Mater. Sci.**, Vol. 21, 4162, (1986).
- [15] S. Thiebaud, " **Valorisation Chimique des Composés Lignocellulosiques : Obtention de Nouveaux Matériaux**", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (France), (1995).
- [16] J. Weiss et C. Bord " **Les Matériaux Composites: Structures, Constituants, Fabrication** " CETIM, (1983).
- [17] T. Paunikallio, M. Suvanto et T.T. Pakkanen, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 91, 2676, (2004).
- [18] M.N. Ichazo, C. Albano, J. Conzàlez, R. Perera et M.V. Candal, **Composites Structures**, Vol. 54, 207, (2001).
- [19] B. Liao, Y. Huang et G. Cong, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 66, 1561, (1997).
- [20] N. Quelenis " **Les Matériaux Composites à Base fibres Végétales** " ,2005.  
<http://www.valbiom.be/applications/fibres/index.html>.
- [21] F.P. Liu, M.P. Wolcott, D.J. Gardner et T.G. Rials, **Composites Interfaces**, Vol. 2, 419, (1994).
- [22] I.K. Varma, S.R. Anantha Krishman et S.K. Thy, **Composite**, Vol. 20, 383, (1989).
- [23] I. Chun et R.T. Woodhams., **Polym. Comp.**, Vol.5, N°4, 250, (1984).

- [24] M.H. Schneider et K.I. Brenbner . **Wood. Sci. Technol.**, Vol.19, N°1, 67, (1985).
- [25] J.Stepek et H. Daoust "**Additives for Plastics**", Springer,Verlag, New York p84, (1983).
- [26] R.G. Raj, B.V. Kokta, D. Maldas et C. Daneault, **Polym. Comp.**, Vol.9, 404, (1988).
- [27] K. Oksman et H. Lindberg, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 68, 1845, (1998).
- [28] A.R. Denes, M.A. TS. Habalala, R. Rowell, F. Denes et R.A. Young, **Holzforschung**, Vol. 53, 318, (1999).
- [29] L. Podgorsk, B. Chevet, L. Onic et A. Merlin, **Int. J. Adhes. Adhes.**, Vol. 20, 103, (2000).
- [30] J. Gassan et V.S. Gutowski, **Compos. Sci. Technol.**, Vol. 60, 2857, (2000).
- [31] P. Jandura, B.V. Kokta et B. Riedl, **Polym. Degrad. Stab.**, Vol. 70, 387, (2000).
- [32] D.N.S. Hon et W.Y. Chao, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 50, 7, (1993).
- [33] M.L. Hassan, R.M. Rowell, N.A. Fadl, S.F. Yakoub et A.W. Christainsen, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 76, 561, (2000).
- [34] A.K. Bledzki, H.P. Fink et K. Specht, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 93, 2150, (2004).
- [35] P. Gatenholm, J. Felix, C.Klason et J. Kubat, **Advances in new Materials**, Vol. 7, Plenum Press, New York, (1992).
- [36] H. Chtourou, B. Riedl et A. Ait.Kadi, **J. Reinf. Plast. Comp.**, Vol. 11, 372, (1992).
- [37] J.Z. Lu, Q. Wu et H.S. Menabb., **Wood. Fib. Sci.**, Vol. 32, 88, (2000).

- [38] D. Maldas, B.V. Kokta et C. Daneault., **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol.37, 751, (1989).
- [39] D. Maldas, B.V. Kokta et C. Daneault., **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 38, 413, (1989).
- [40] D. Maldas, B.V. Kokta et C. Daneault, **J. Vinyl. Technol.**, Vol. 11, 90, (1989).
- [41] B.V. Kokta, D. Maldas, C. Daneault et P. Béland, **Polym. Plast. Technol. Eng.**, Vol. 29, N°1, 87, (1990).
- [42] D. Maldas et B.V. Kokta, **J. Adhes. Sci. Technol.**, Vol. 5, 727, (1991).
- [43] H.D. Rozman, W.B. Banks et M.L. Lawther, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 54, 191, (1994).
- [44] J.M. Chen, J.J. Meister, D.W. Gunnels et D.J. Garder, **Adv. Polym. Technol.**, Vol. 14, 97, (1995).
- [45] K. Oksman, H. Lindberg et A. Holmgren, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 69, 201, (1998).
- [46] J. Simonsen, R. Jacobsen et R.Rowell, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 68, 1567, (1998).
- [47] D. Maldas et B.V. Kokta, **J. Adhes. Sci. Technol.**, Vol. 8, 1439, (1994).
- [48] F.M.B. Coutinho et T.H.S. Costa, **Polym. Test.**, Vol. 18, 581, (1999).
- [49] L.M. Matuana, J.J. Balantinecz, R.N.S. Sodhi et C.B. Park., **Wood. Sci. Technol.**, Vol. 35, 191, (2001).
- [50] P. Zadorecki et P. Flodin, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 30, 3971, (1985).
- [51] P. Zadorecki et P. Flodin, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 31, 1699, (1986).

- [52] N.E. Zafeiropoulos, D.R. Williams, C.A. Baillie et F.L. Matthews, **Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.**, Vol. 33, 1083, (2002).
- [53] R.M. Rowell, S. Kawai et M. Inone, **Wood. Fib. Sci.**, Vol.27, 428, (1995).
- [54] H. Dalvag, C. Klason et H.E. Stromvall, **Int. J. Polym. Materials**, Vol. 11, 9, (1985).
- [55] B.V. Kokta, D. Maldas, C. Daneault et P. Béland, **J. Vinyl. Technol.**, Vol. 12, 146, (1990).
- [56] P. Mani et K.G. Satynarayana, **J. Adhes. Sci. Technol.**, Vol. 4, 17, (1990).
- [57] S.Y. Lee et T. Ohkita, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 90, 1900, (2003).
- [58] D. Ray, B.K. Sarkar, A.K. Rana et N.R. Bose, **Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.**, Vol. 32, 119, (2001).
- [59] X.P. Zhou, R.K.Y. Li, X.L. Xie et S.C. Tjong, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 88, 1055, (2003).
- [60] N.E. Zafeiropoulos, C.A. Baillie et J.M. Hodgkinson, **Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.**, Vol. 33, 1185, (2002).
- [61] X.L. Fung, R.K.Y. Li et S.C. Tjong, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 85, 169, (2002).
- [62] P.J. Herrera-Franco et A.V. Conzalèz, **Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.**, Vol. 35, 339, (2004).
- [63] H.P.S. Abdul Khalil et H. Ismail, **Polym. Test.**, Vol 20, 65, (2000).

- [64] H.K. Mishra, B.N. Dash, S.S. Tripathy et B.N. Padhi, **Polym. Plast. Technol. Eng.**, Vol. 39, 187, (2000).
- [65] D. Metin, F. Tihminlioglu, D. Balkose et S.Ulku, **Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.**, Vol. 35, 23, (2004).
- [66] H.D. Rozman, M.J. Saad et Z.A. Mohd Ishak, **Polym. Test.**, Vol. 22, 335, (2003).
- [67] A.K. Bledzki et O. Faruk, **Appl. Compos. Mater.**, Vol. 10, 365, (2003).
- [68] M. Baiardo, E. Zini et M. Scandola, **Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.**, Vol. 35, 703, (2004).
- [69] M. Takatani, H. Ito, S. Ohsugi, T. Kitayama, M. Saegusa, S. Kawai et T. Okamoto, **Holzforschung**, Vol. 54, 197, (2000).
- [70] R. Doufnoune "**Contribution à l'Etude du Comportement de Composites PP/CaCO<sub>3</sub> en Présence d'Agents de Couplage**" Thèse de doctorat d'Etat, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Ferhat Abbas Sétif (Algérie), (2005).
- [71] G.E. Myers, I.S.Chahyadi, C.A. Coberly et D.S. Ermer, **Int. J. Polym. Materials**, Vol. 15, 21, (1991).
- [72] D. Maldas et B.V. Kokta, **Int. J. Polym. Materials**, Vol. 14, 165, (1990).
- [73] A.D. Beshay, B.V.Kokta et C. Daneault, **Polym.Comp.**, Vol. 6, 261, (1985).
- [74] F.M.B. Coutinho, T.H.S. Costa et D.L. Carvalho, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 65, 1227, (1997).
- [75] R.M. Simon, **Polymer News**, Vol. 11, 102, (1985).

- [76] K.L. Yam, B.K. Gogoi, C.C. Lai et S.E. Selke, **Polym. Eng. Sci.**, Vol. 30, 693, (1990).
- [77] J. A.Youngquist, G.E. Myers et T.M. Herten., **ACS. Symp. Series**, 476, 42, (1992).
- [78] J.A. Youngquist, A.M. Krzysik, J.H. Muehl et C.Carll, **Forest. Prod. J.**, Vol.42, 42, (1992).
- [79] M.A. Khan, K.M. A. Idriss et M.U. Ahmdad, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 45, 2113, (1992).
- [80] M.A. Khan et K.M.A. Idriss, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 45, 167, (1992).
- [81] C. Klason, J. Kubat et H.E.Stromvall, **Int. J. Polym. Materials**, Vol. 10, 159, (1984).
- [82] R.G. Raj et B.V. Kokta, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 38, (1989).
- [83] R.T. Woodhams, S. Law et J.J. Balantinecz, **Proc. Symp. Wood. Adhesives**, Conférence in Madison., WI, (1990).
- [84] A.R. Sanadi, D.I. Caulfield et R.M. Rowell, **Plast. Eng.**, Vol. 27, (1994).
- [85] X. Colom, F. Carrasco, P. Pagès et J. Canavate, **Compos. Sci. Technol.**, Vol. 63, 161, (2003).
- [86] A.K. Mohanty, M.A. Khan et G. Hinrichsen, **Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.**, Vol.31, (2000).
- [87] G. Canché-Escamilla, J. Rodroguéz-Laviada, J.I. Cauch-Cupul, E. Mendizabal, J.E. Puig et P.J. Herrera-Franco, **Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.**, Vol. 33, 539, (2002).

- [88] M. Abdelmouleh, S. Bouffi, M.N. Belgacem, A.P. Durate, A. Ben Saleh et A. Gandini, **Int. J. Adhes. Adhes.**, Vol. 24, 43, (2004).
- [89] P.W. Balasuriya, L. Ye, Y.W. Mai et J. Wu, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 83, 2505, (2002).
- [90] J.J. Robin et Y. Breton, **J. Reinf. Plast. Compos.**, Vol. 20, 1253, (2001).
- [91] P.S. Razid, R. Portier et A. Raman, **J. Compos. Mater.**, Vol. 33, 1064, (1999).
- [92] Z. Nogellova, B.V. Kokta et I. Chodak, **J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem.**, Vol. A 35, 1069, (1998).
- [93] P. Gatenholm, J. Felix, C. Klason et J. Kubat, **Proc of the 1st Wood Fiber-Plastic Composite**, Conférence in Madison , WI, (1993).
- [94] A.J. Mishra et J.B. Naik , **Polym. Plast. Technol. Eng.**, Vol. 38, 1051, (1999).
- [95] M.A. Khan et K.M.A. Idriss, **Polym. Plast. Eng.**, Vol. 32, 5, (1993).
- [96] F.R.J. Cichocki et J.L. Thomason, **Compos. Sci. Technol.**, Vol. 62, 669, (2002).
- [97] E.T.N. Bisanda et M.P. Ansell, **Compos. Sci. Technol.**, Vol. 41, 165, (1991).
- [98] A.K. Bledzki et O. Faruk, **Compos. Sci. Technol.**, Vol. 64, 693, (2004).
- [99] J. Gassan et A.K. Bledzki, **Polym. Compos.**, Vol. 18, 179, (1997).
- [100] T.H.S. Costa et J.R.M. D'Almeida, **Polym. Plast. Technol. Eng.**, Vol. 38, 1081, (1999).
- [101] A. Espert, F. Vilaplana et S. Karlsson, **Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.**, Vol. 35, 1267, (2004).

- [102] G. Cantero, A. Arbelaiz, R.L. Ponte et I. Mondragon, **Compos. Sci. Technol.**, Vol. 63, 1247, (2003).
- [103] S. Nekkaa, F. Chebira et N. Haddaoui, **J. Eng. Appl. Sci.**, Vol. 1, 278, (2006).
- [104] P.W. Balasuriya, L.Ye et Y.W. Mai, **Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.**, Vol. 32, 619, (2001).
- [105] S.Y. Lee, H.S. Yang, H.J. Kim, C.S. Jeong, B.S. Lim et J.N. Lee, **Composites Structures**, Vol. 65, 459, (2004).
- [106] B.Van Voorn, H. H. G. Smit, R. J. Sinke et B. de Klerk, **Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.**, Vol. 32, 1271, (2001).
- [107] K. Oksman et C. Clemons, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 67, 1503, (1998).
- [108] M. Kozayawoko, J.J. Balantinecz et L.M. Mutuana. **J. Mater. Sci.**, Vol. 34, 6189, (1999).
- [109] J. Wu, D. Yu, C. M. Chan, J. Kim et Y. W. Mai, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 76, 1000, (2000).
- [110] T.H.S. Costa, D.L. Carvalho, D.C.S. Souza, F.M.B. Coutinho, J.C. Pinto et B.V. Kokta., **Polym.Test.**, Vol.19, 419, (2000).
- [111] X. Yuan, K. Jayaraman et D. Bhattacharyya, **Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.**, Vol. 35, 1363, (2004).
- [112] J. L. Thomason, **Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.**, Vol. 33, 1641, (2002).
- [113] J.P. Tancrez, F. Rietsch et J. Pabiot., **Eur. Polym. J.**, Vol. 30, 789, (1994).

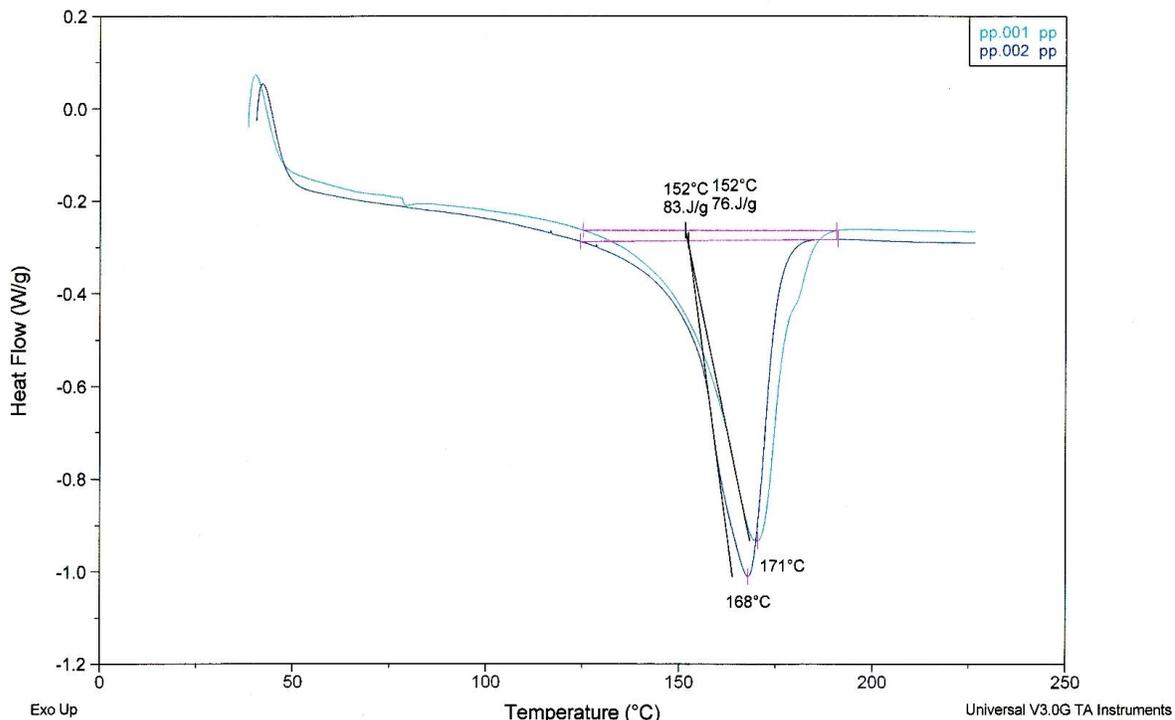
- [114] P.V. Joseph, G. Mathew, K. Joseph, G. Groeninckx et S. Thomas, **Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.**, Vol. 34, 275, (2003).
- [115] A. Amash et P. Zugenmaier, **Polym. Bull.**, Vol. 40, 251, (1998).
- [116] R.F. Boyer, "**Transitions and Relaxations in Amorphous and Semicrystalline Organic Polymers and Copolymers**", 415 West Main, Midland, Michigan 48640, John Wiley and Sons Inc (1977).
- [117] S. Nekkaa, N. Haddaoui, A.C. Grillet et G. Merle, **Int. J. Polym. Materials**, Vol.55, 837, (2006).
- [118] A. Amash et P. Zugenmaier, **Polymer**, Vol. 41, 1589, (2000).
- [119] L. Avérous, C. Fringant et L. Moro, **Polymer**, Vol. 42, 6565, (2001).
- [120] F. Le Digabel, N. Boquillon, P. Dole, B. Monties et L. Avérous, **J. Appl. Polym. Sci.**, 93, 428 (2004).
- [121] P.V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas, C.K.S. Pillai, V.S. Prasad, G. Groeninckx et M. Sarkissova, **Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.**, 34, 253, (2003).
- [122] J.G. Fatou, **Eur. Polym. J.**, Vol. 7, 1057, (1971).
- [123] G.H. Doh, S.Y. Lee, I.A. Kang et Y.T. Kong, **Compos. Structures**, Vol. 68, 103, (2005).
- [124] S. Ouajai et R.A. Shanks, **Polym. Degrad. Stab.**, Vol. 89, 327, (2005).
- [125] Q. Lin, X. Zhou et G. Dai, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 85, 2824, (2002).

[126] M. Varma " **Coir Fibers: Modifications, Characterizations and Application in Fibrous Composites** " Doctorate of Philosophy, Indian Institute of Technology, New Delhi (1985).

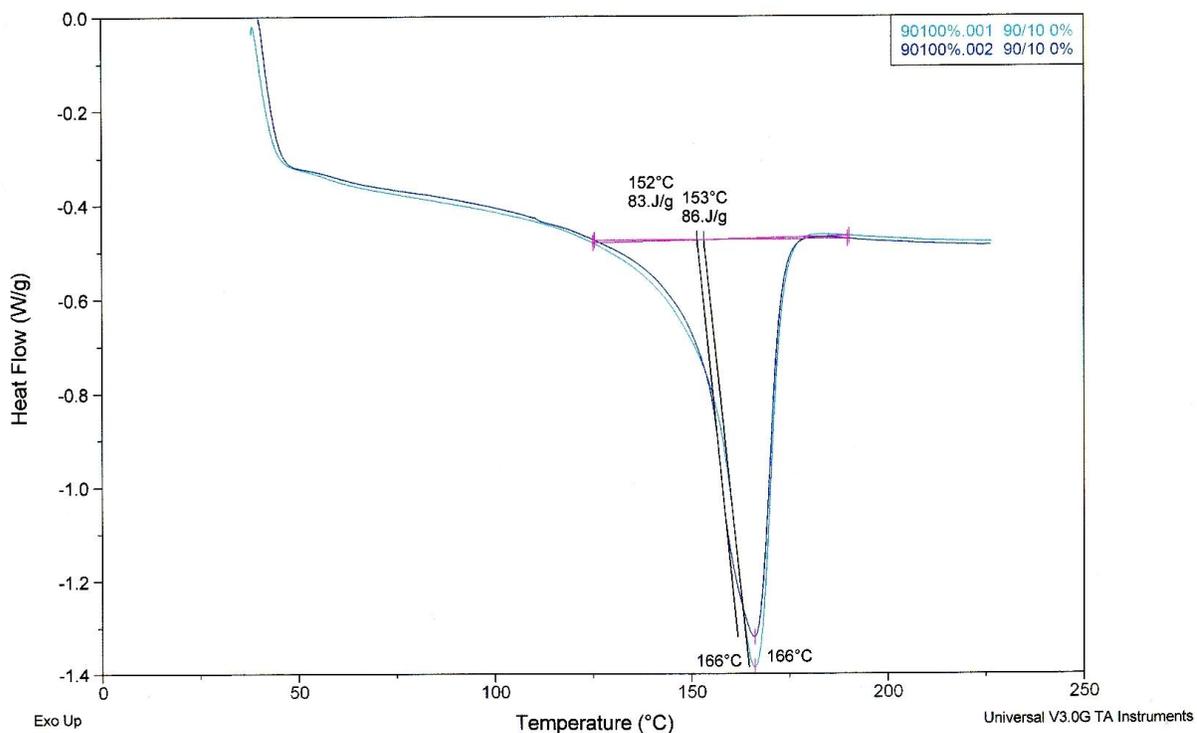
[127] S.R. Anantha Krishanan "Modification of **Jute Fibers for Applications in Fiber Reinforced Composites**" Doctorate of Philosophy, Indian Institute of Technology, New Delhi, (1988).

# **ANNEXE**

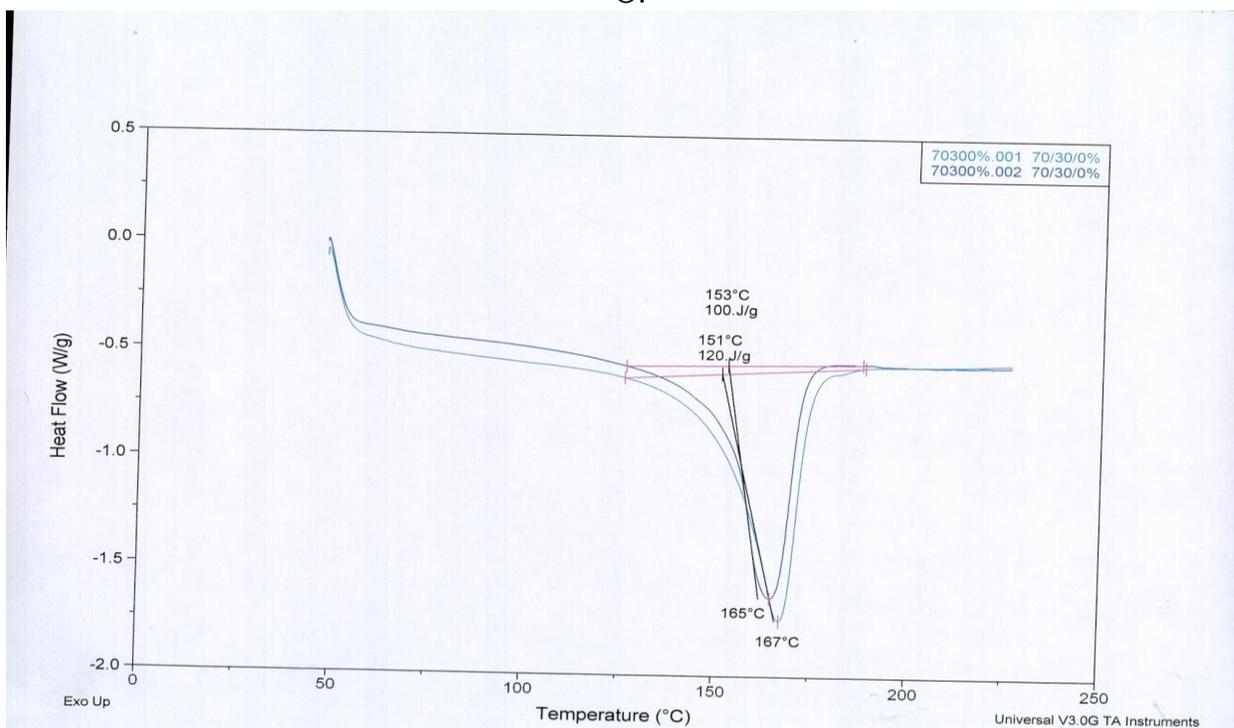
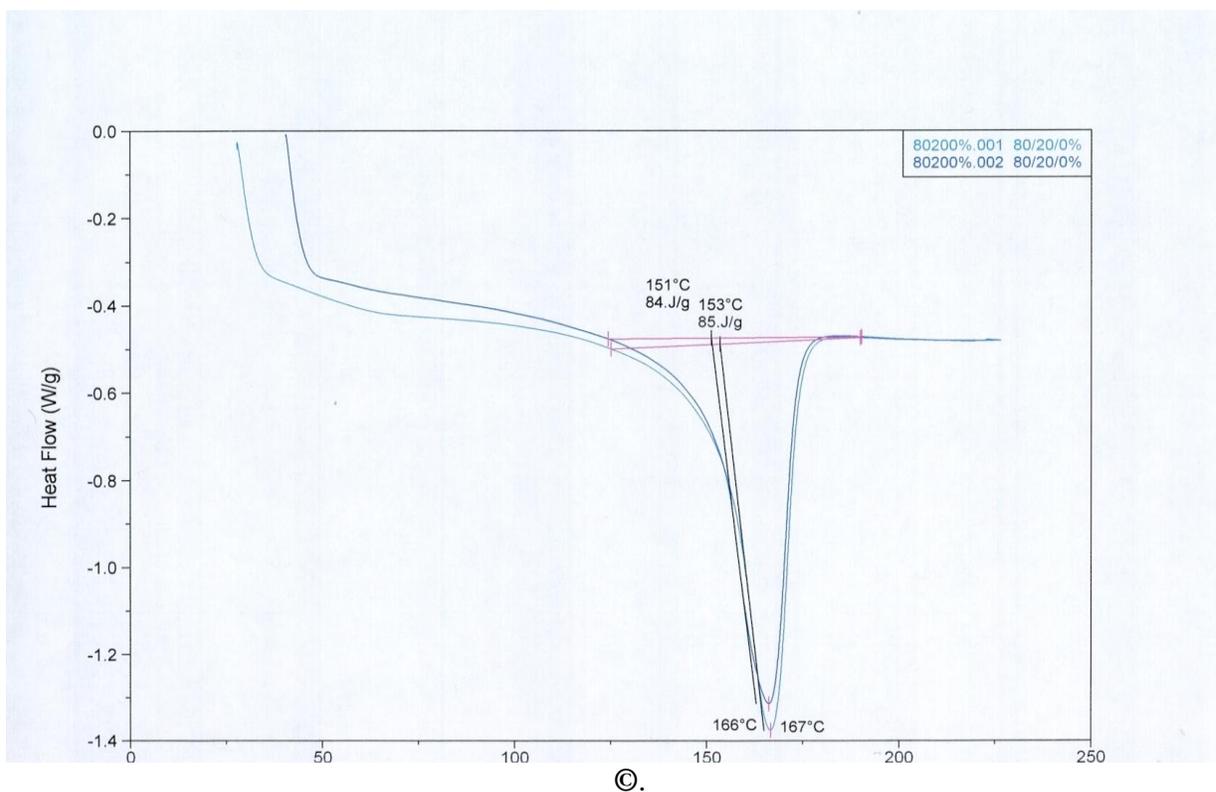
# ANNEXE



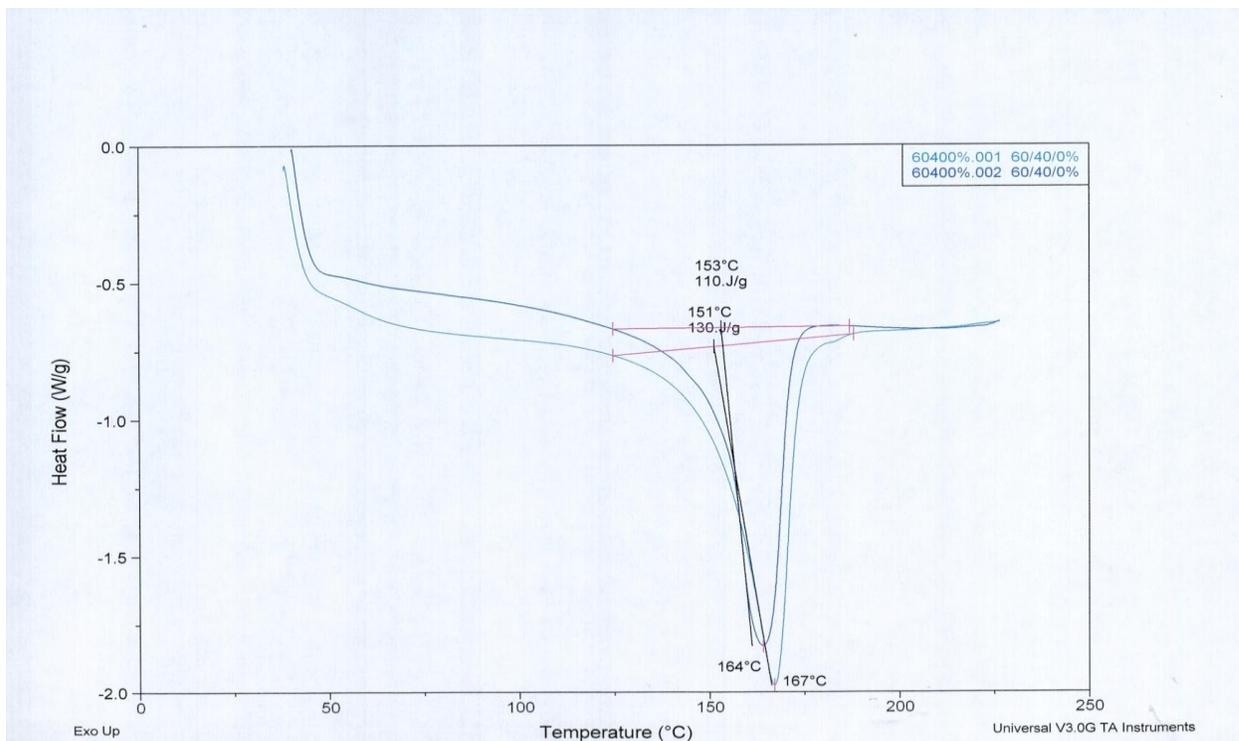
(a)



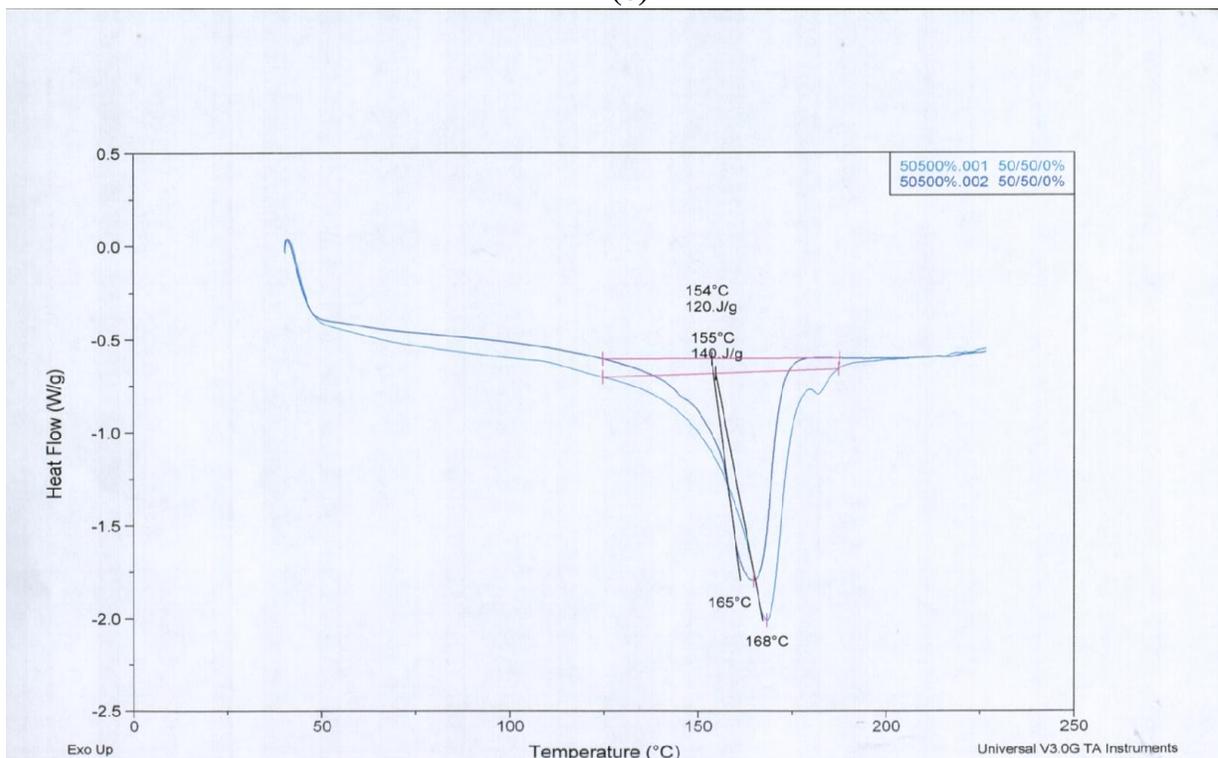
(b)



(d)

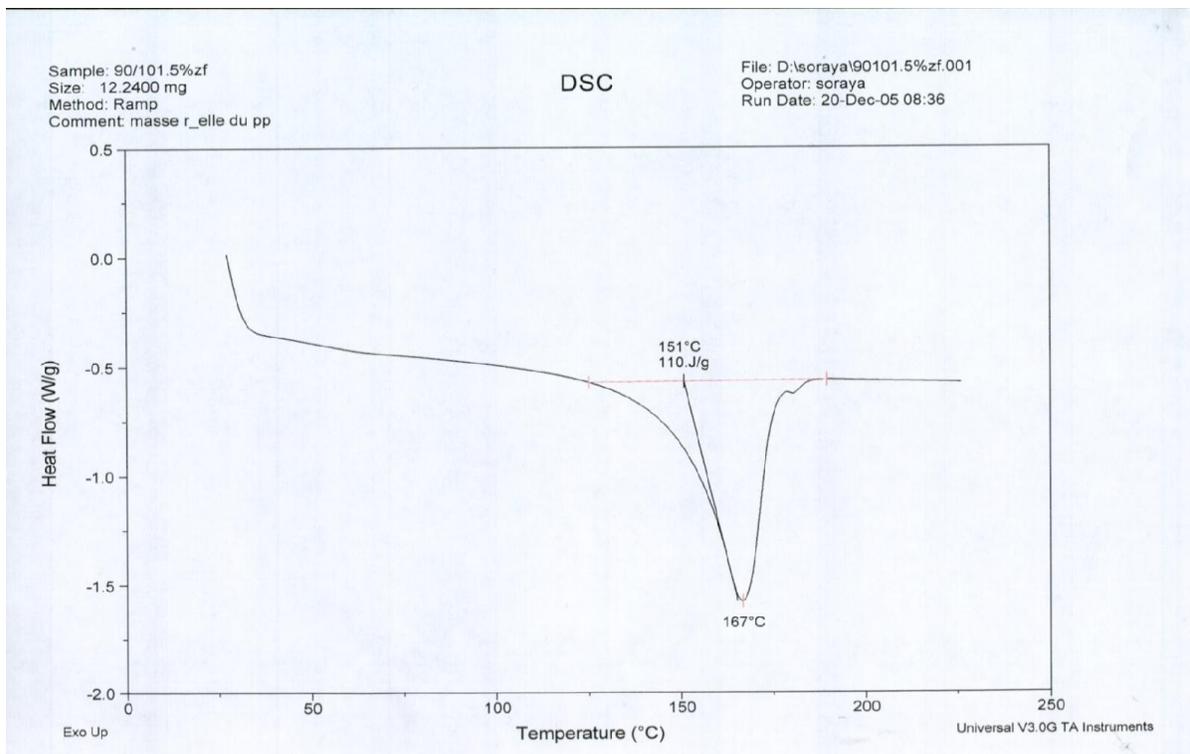


(e)

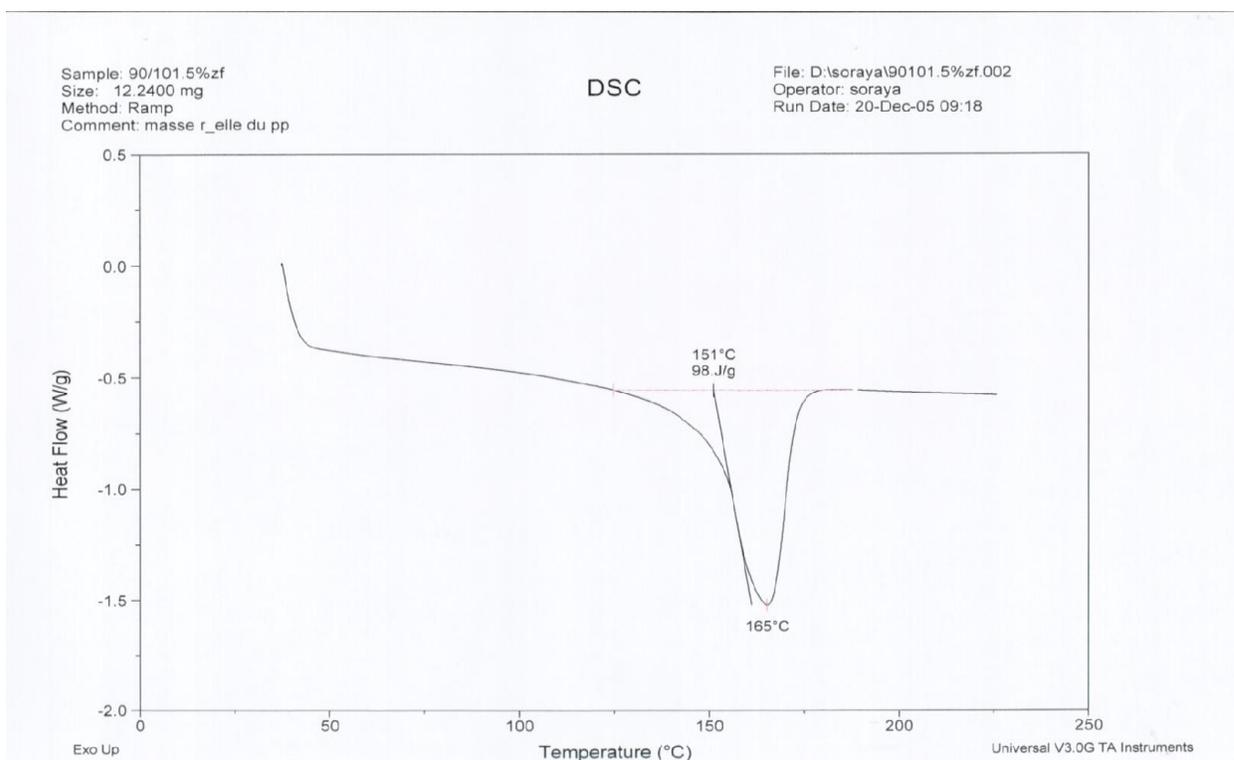


(f)

**Figure 1.** Thermogrammes (DSC) à différents passages du polypropylène et des composites PP/GE, (a) PP, (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 60/40, (f) 50/50.

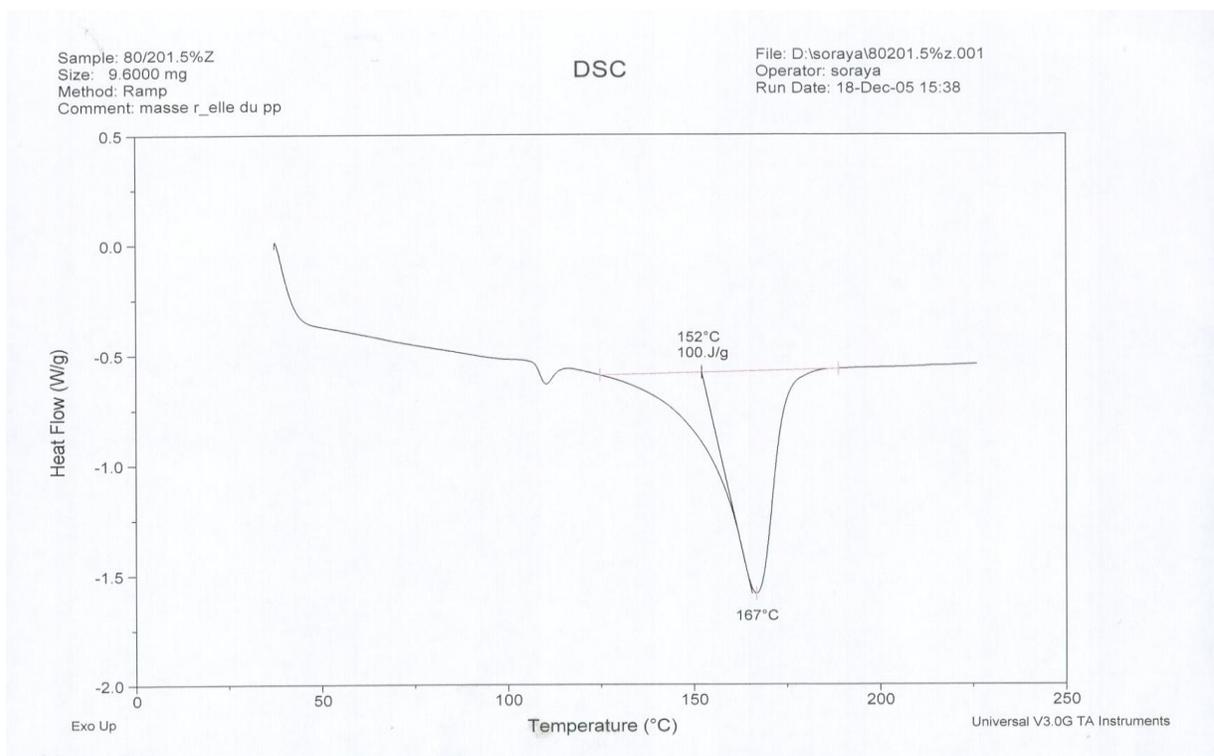


(a)

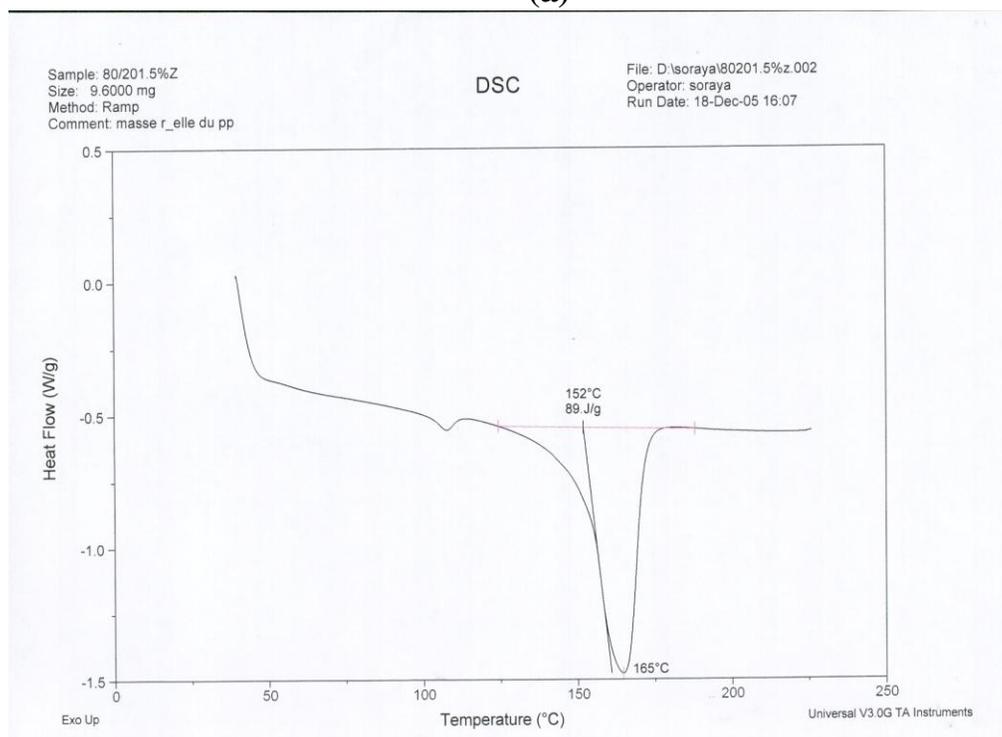


(b)

**Figure 2.** Thermogrammes (DSC) des composites PP/GE (90/10) à fibres traités avec 1,5 (% m) de Z-6020, (a) premier passage, (b) deuxième passage.

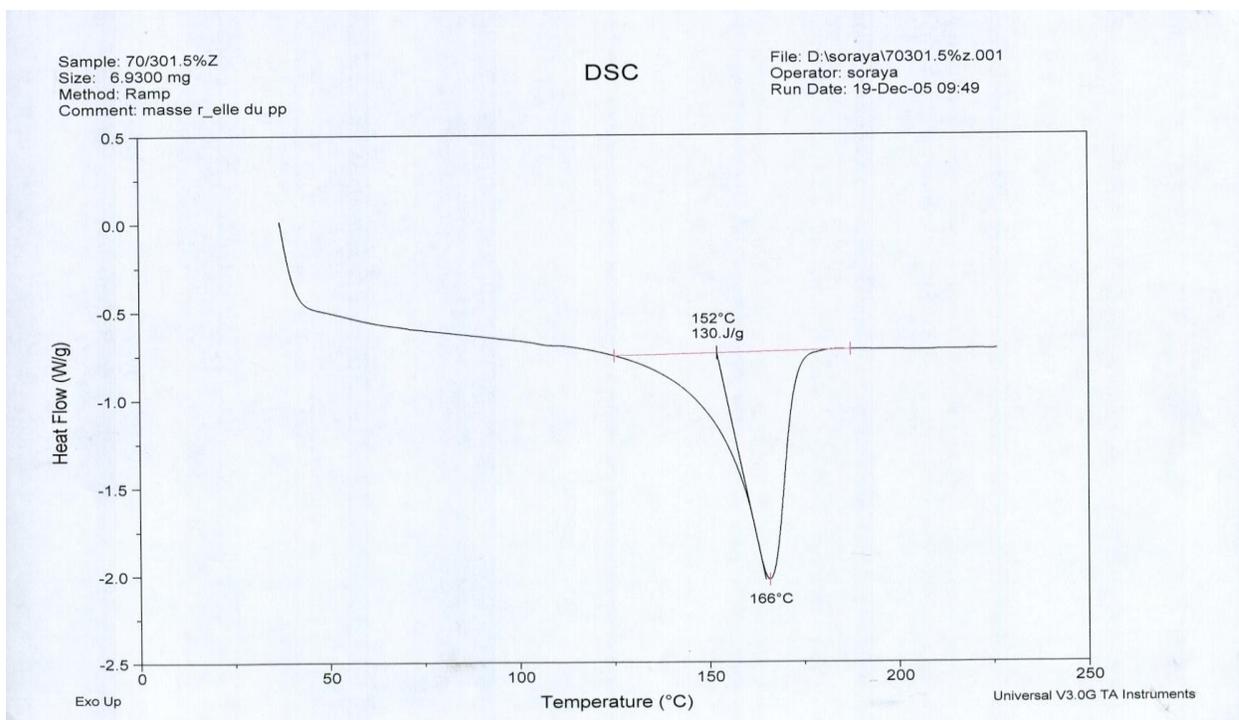


(a)

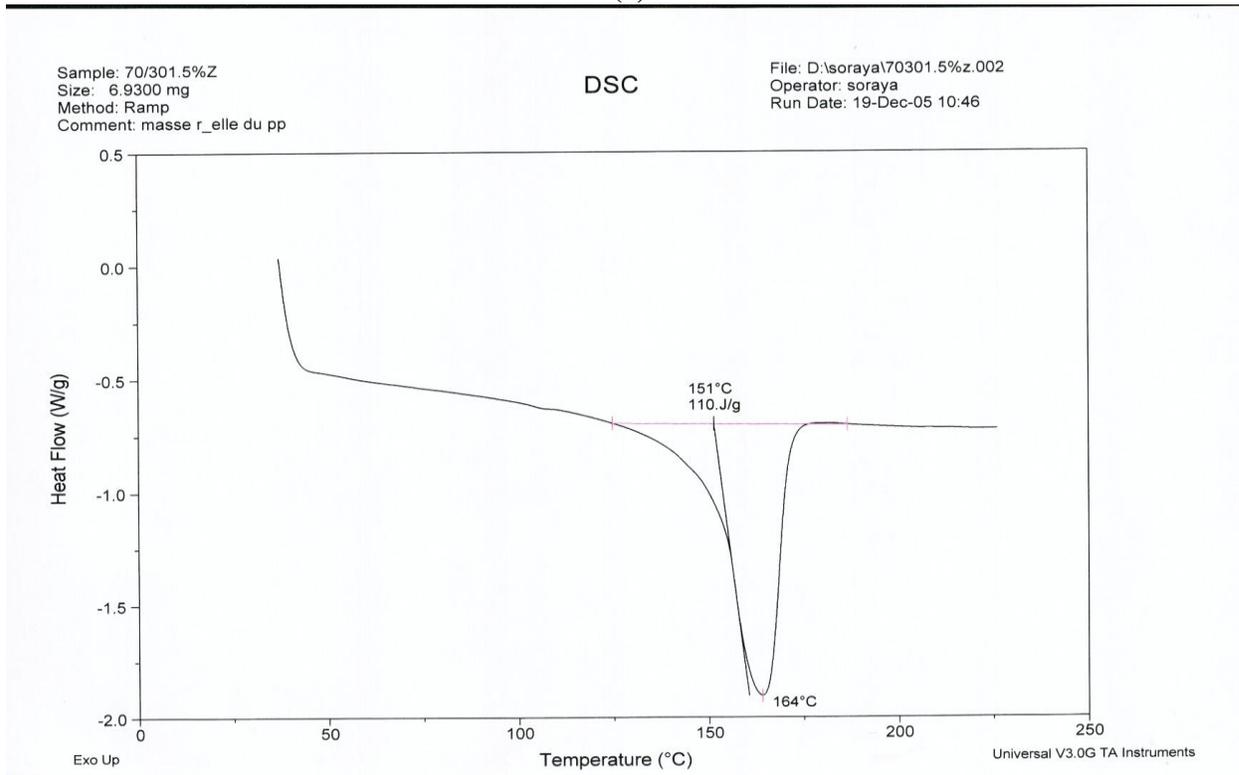


(b)

**Figure 3.** Thermogrammes (DSC) des composites PP/GE (80/20) à fibres traités avec 1,5 (% m) de Z-6020, (a) premier passage, (b) deuxième passage.

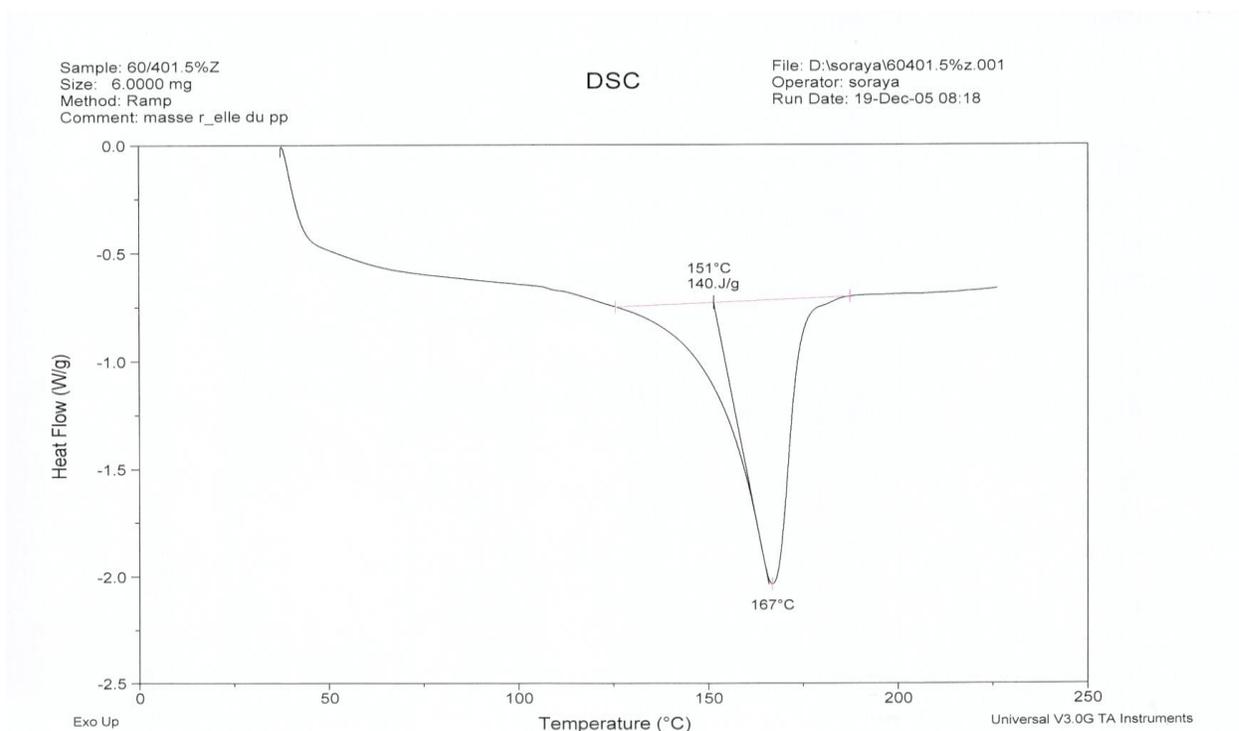


(a)

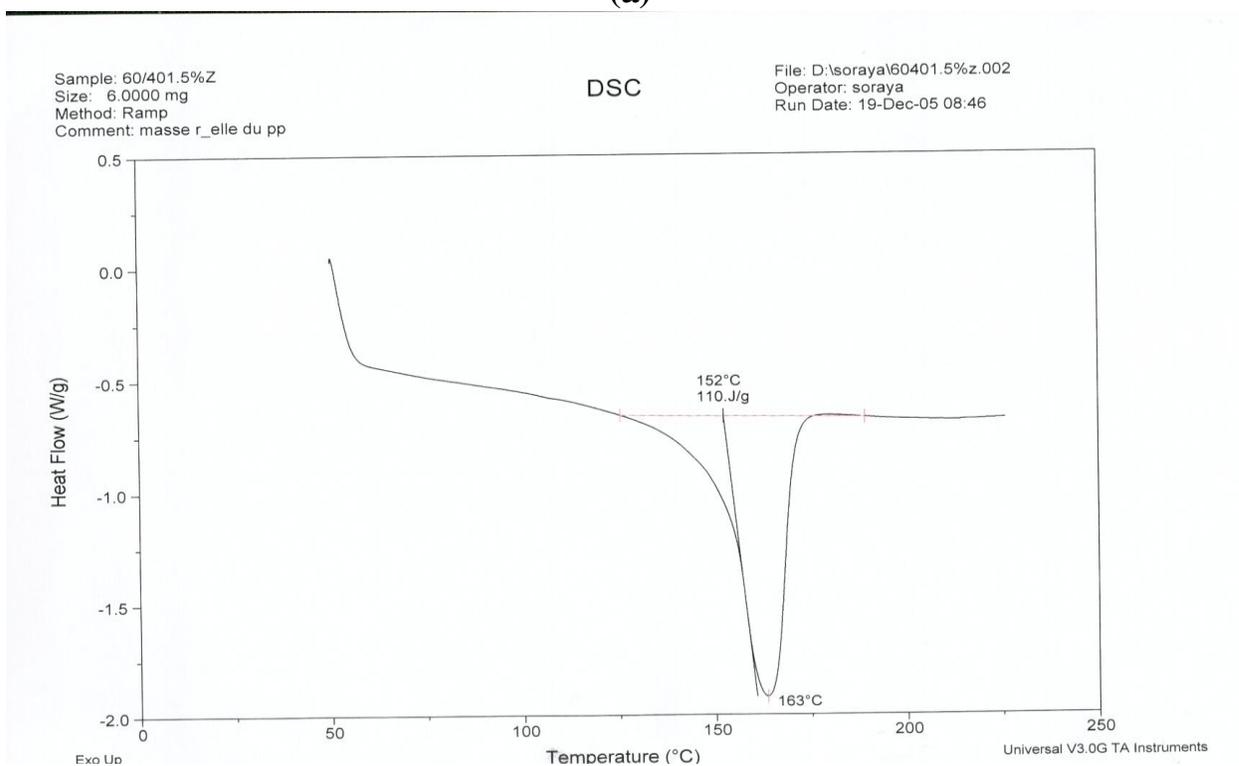


(b)

**Figure 4.** Thermogrammes (DSC) des composites PP/GE (70/30) à fibres traités avec 1,5 (% m) de Z-6020, (a) premier passage, (b) deuxième passage

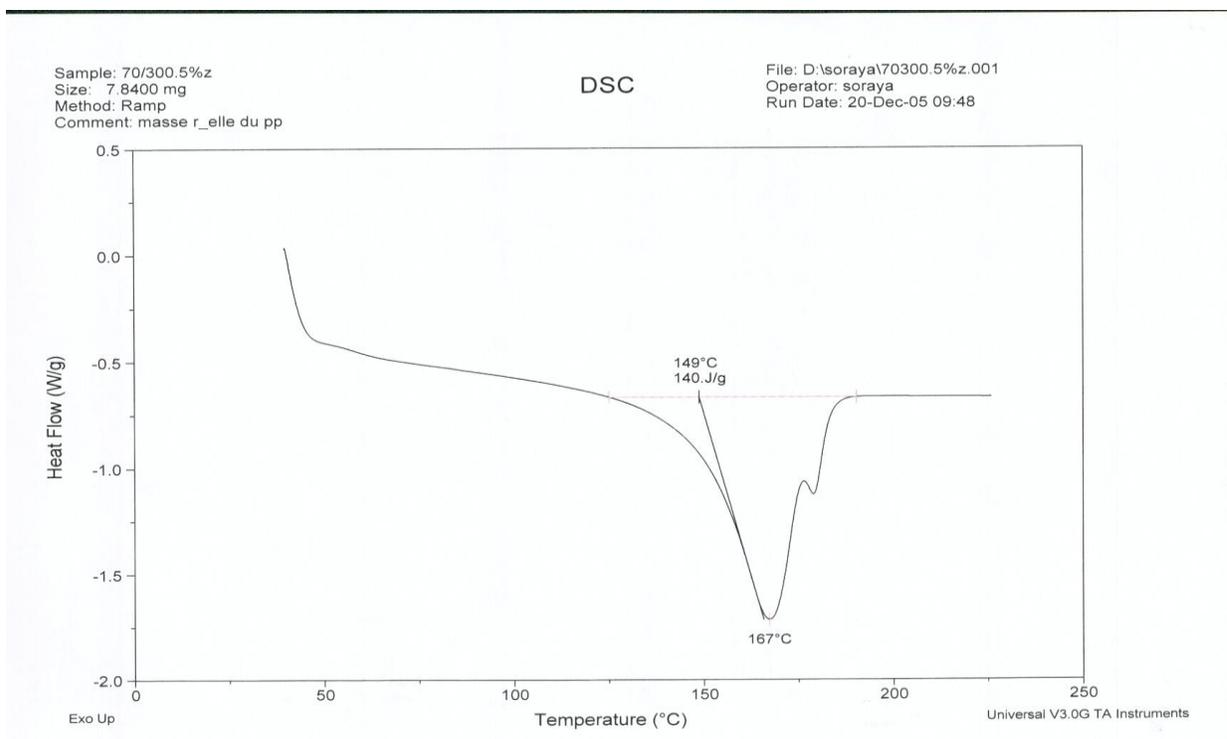


(a)

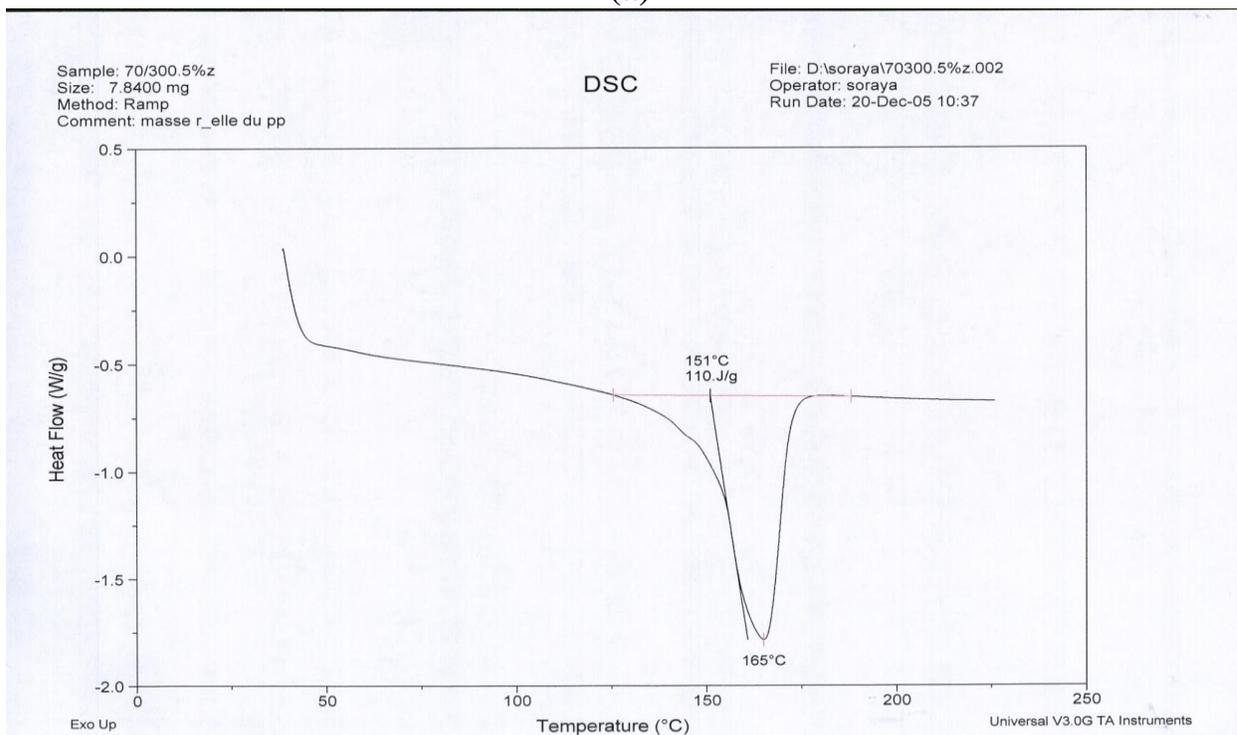


(b)

**Figure 5.** Thermogrammes (DSC) des composites PP/GE (60/40) à fibres traités avec 1,5 (% m) de Z-6020, (a) premier passage, (b) deuxième passage.

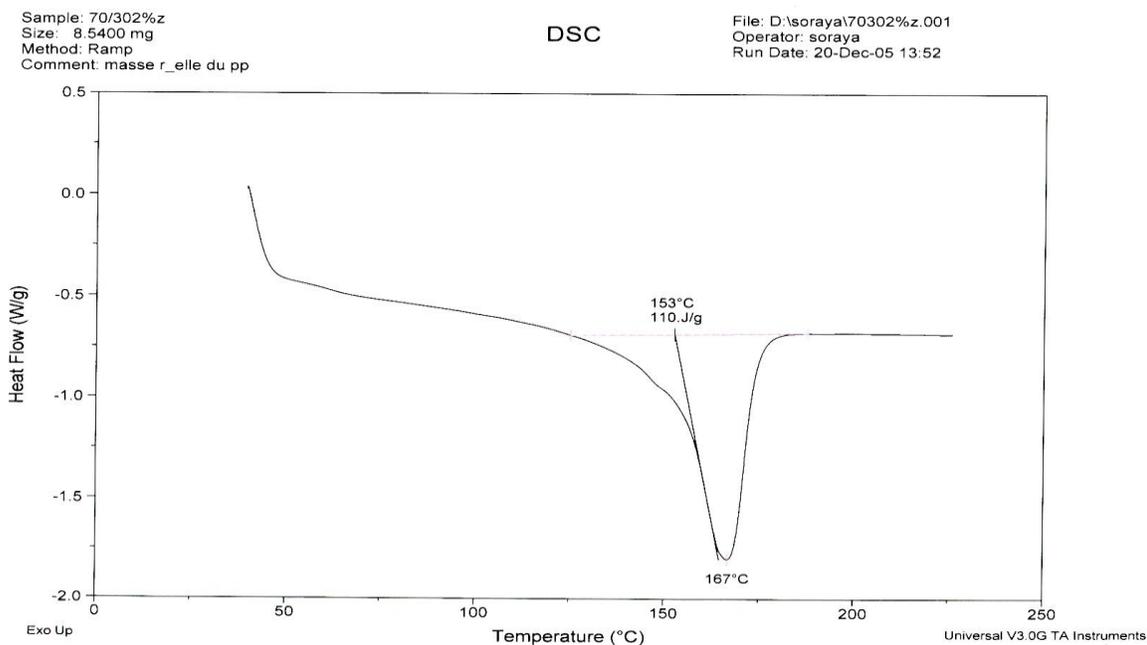


(a)

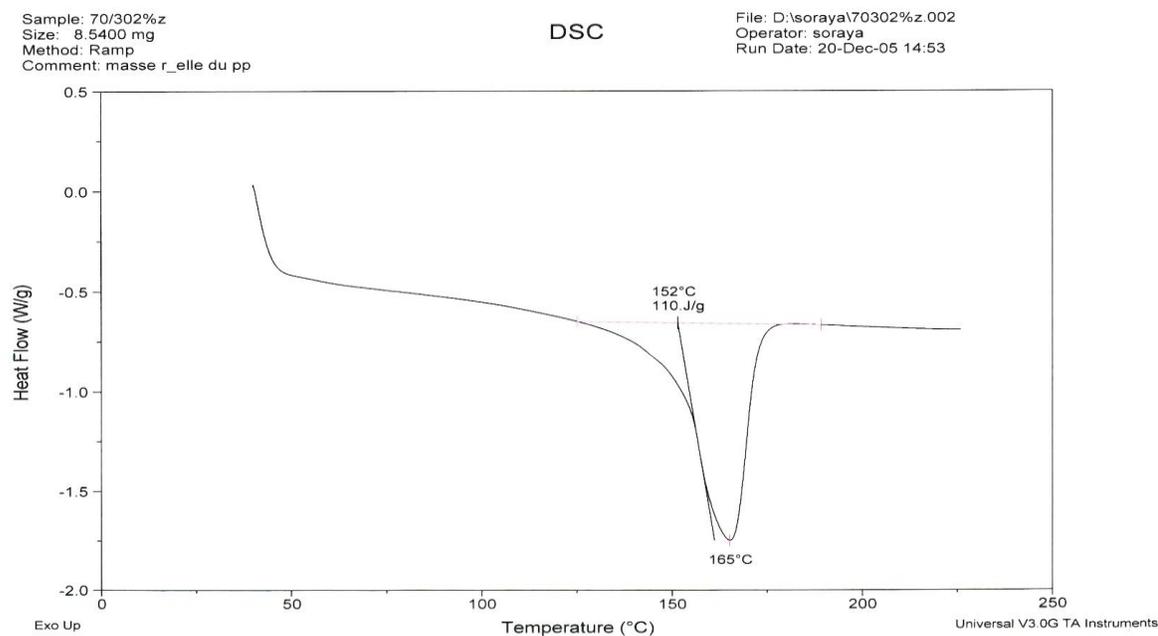


(b)

**Figure 6.** Thermogrammes (DSC) des composites PP/GE (70/30) à fibres traités avec 0,5 (% m) de Z-6020, (a) premier passage, (b) deuxième passage.



(a)



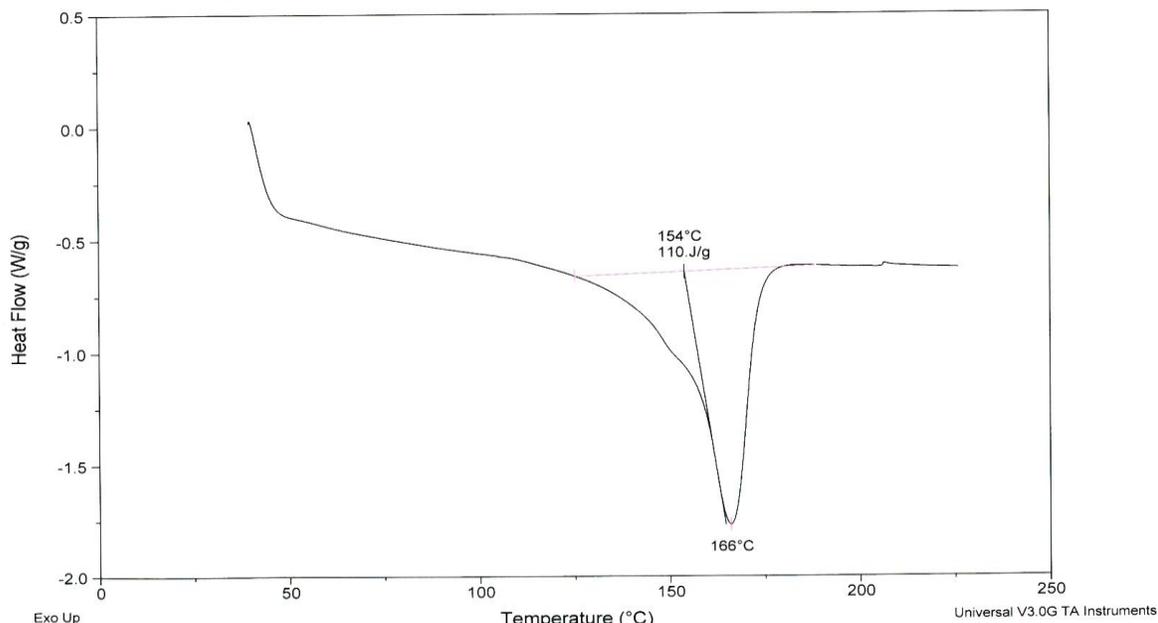
(b)

**Figure 7.** Thermogrammes (DSC) des composites PP/GE (70/30) à fibres traités avec 2 (% m) de Z-6020, (a) premier passage, (b) deuxième passage.

Sample: 70/300.5%as  
Size: 8.7500 mg  
Method: Ramp  
Comment: masse r\_elle du pp

DSC

File: D:\soraya\70300.5%as.001  
Operator: soraya  
Run Date: 19-Dec-05 11:16

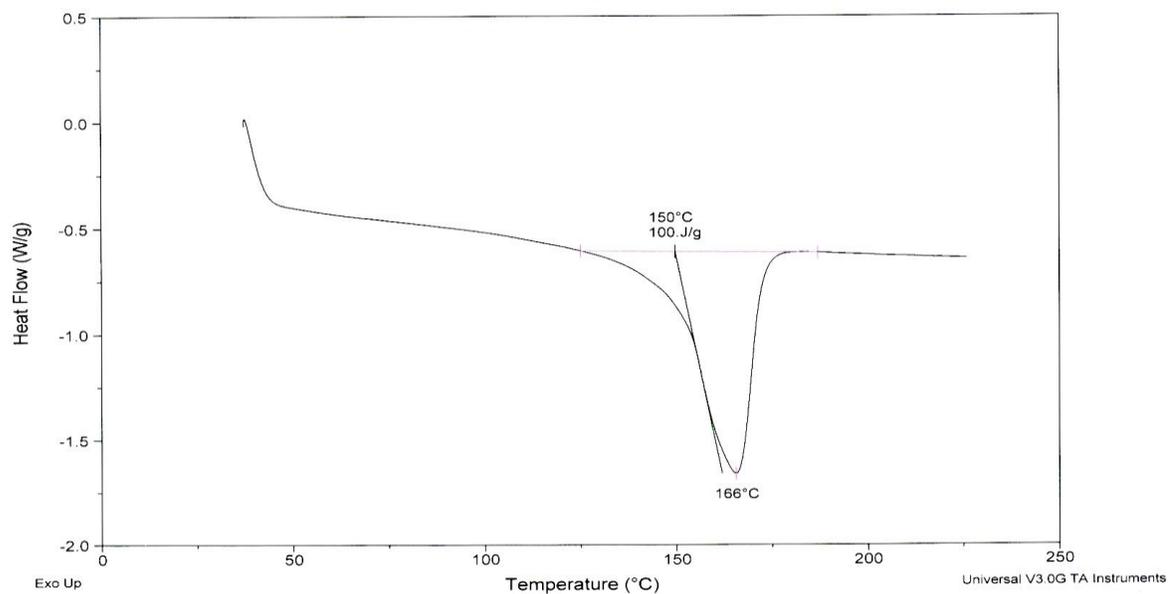


(a)

Sample: 70/300.5%as  
Size: 8.7500 mg  
Method: Ramp  
Comment: masse r\_elle du pp

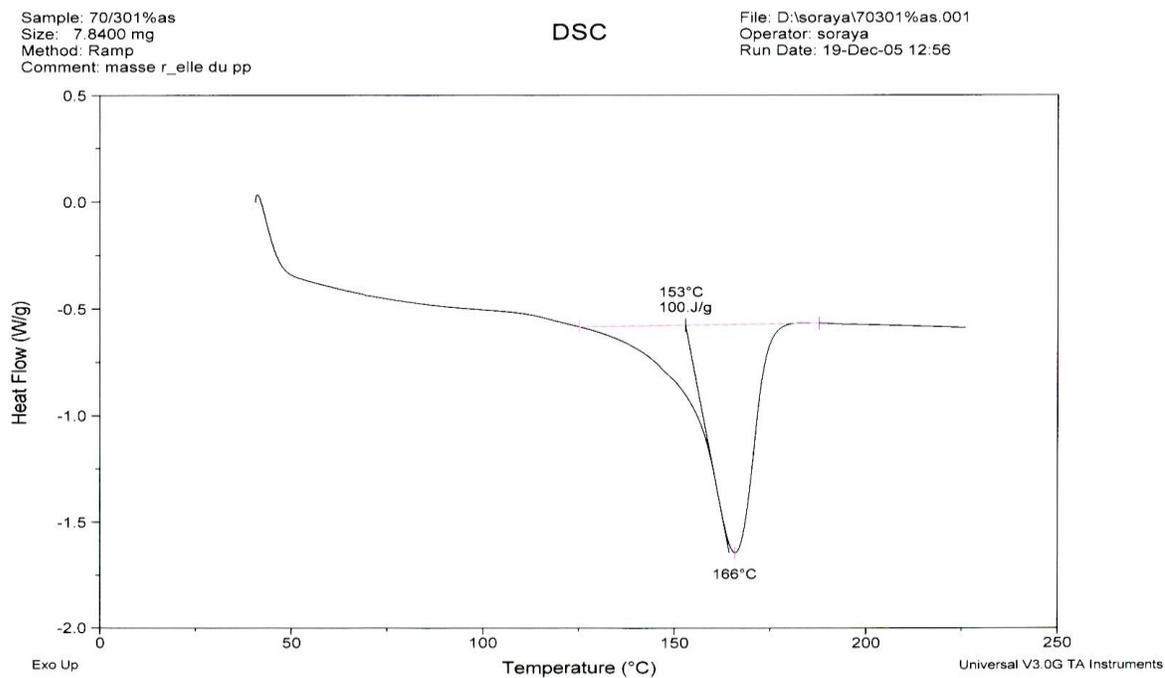
DSC

File: D:\soraya\70300.5%as.002  
Operator: soraya  
Run Date: 19-Dec-05 12:24

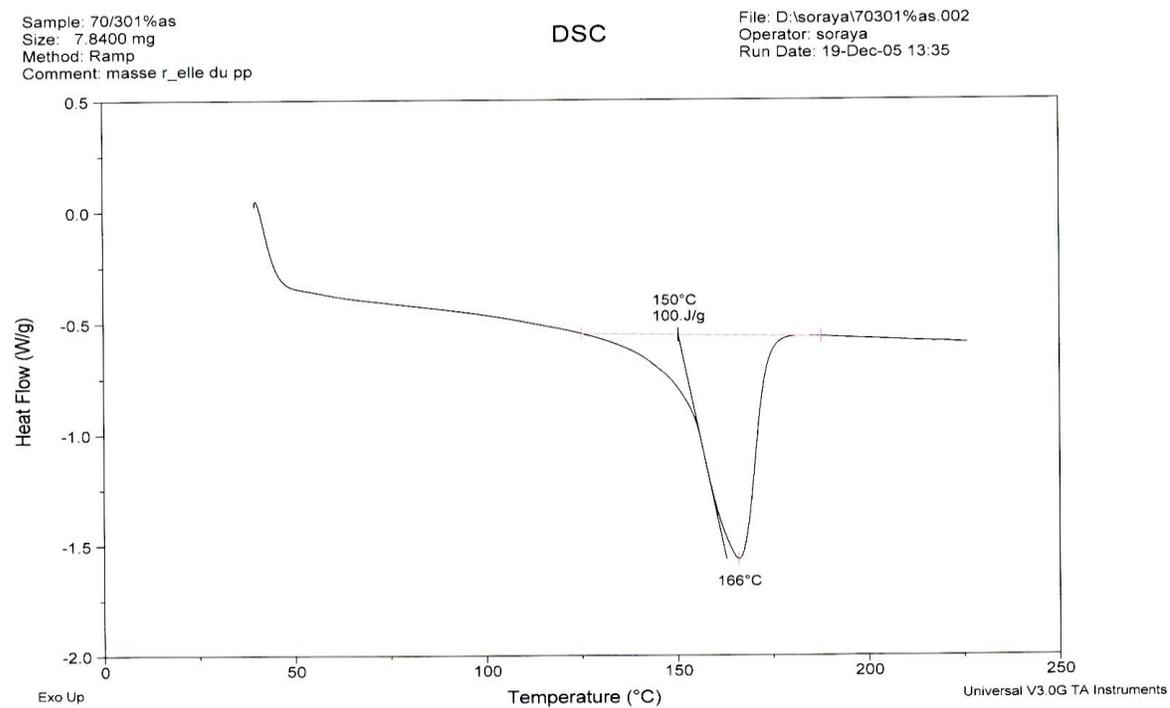


(b)

**Figure 8.** Thermogrammes (DSC) des composites PP/GE (70/30) à fibres traités avec 0,5 (% m) d'acide stéarique, (a) premier passage, (b) deuxième passage.

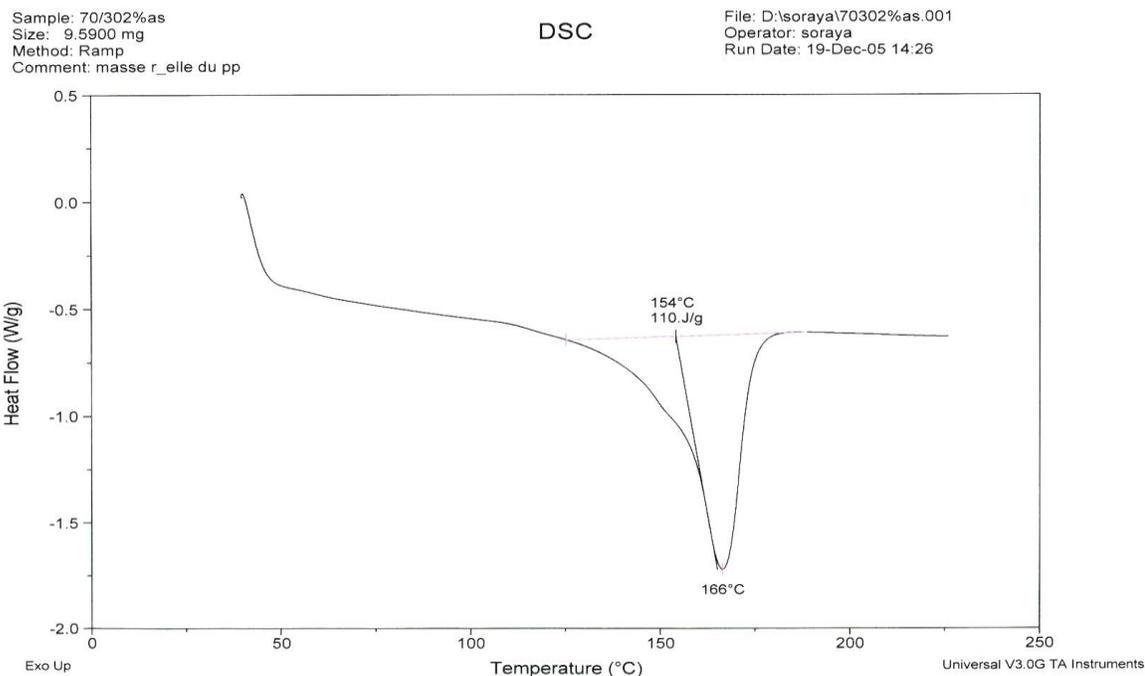


(a)

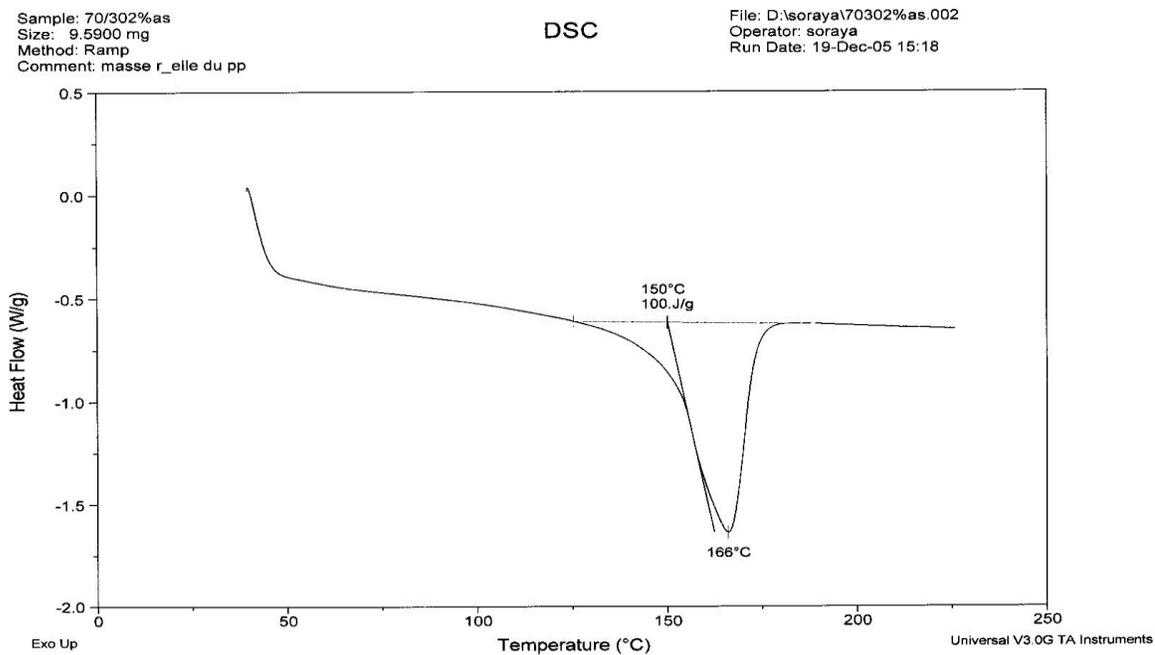


(b)

**Figure 9.** Thermogrammes (DSC) des composites PP/GE (70/30) à fibres traités avec 1 (% m) d'acide stéarique, (a) premier passage, (b) deuxième passage.



(a)



(b)

**Figure 10.** Thermogrammes (DSC) des composites PP/GE (70/30) à fibres traités avec 2 (% m) d'acide stéarique, (a) premier passage, (b) deuxième passage.

**Tableau 1:** Valeurs du taux d'absorption d'eau des composites PP/30%FG en fonction du temps et de la température.

Temps (heures)	T = 23°C	T = 85°C
1	1,2491	2,1472
2	3,0266	4,1093
3	4,7956	5,8393
4	5,9765	6,0387
5	6,1087	6,0387
21	9,654	6,469
22	10,875	6,9876
23	11,4571	7,5264
24	11,6341	8,2341
25	11,8821	8,7086
26	11,9821	8,9472
27	12,1875	9,256
44	12,2325	9,4843
45	12,3568	9,5952
46	12,879	9,5952
49	13,1479	9,5952
115	13,2879	9,5952
139	13,879	9,5952
163	13,879	9,5952
187	13,879	9,5952
250	13,879	9,5952

## **Résumé:**

L'utilisation des fibres végétales dans la conception des matériaux composites permet d'associer un matériau résistant, léger, abondant et de faible coût avec les matrices polymériques. Ce travail a pour but de développer et de caractériser une nouvelle génération de composites: Polypropylène/fibres de Genêt d'Espagne (PP/GE). Nous nous sommes intéressés particulièrement aux problèmes d'adhésion à l'interface fibre/matrice polymérique.

Les fibres ont été modifiées avec le silane N-[-3(Triméthoxysilyl)propyl]éthylène diamine( Z-6020) et avec l'acide stéarique afin d'améliorer l'affinité et l'adhésion avec le polypropylène. Les propriétés mécaniques, rhéologiques, thermiques et morphologiques des composites PP/GE ont été évaluées en fonction du taux de fibres et du traitement.

**Mots Clés: Composites, genêt d'Espagne, polypropylène, propriétés mécaniques, propriétés dynamiques mécaniques, traitement de surface.**

## **Abstract:**

The use of vegetable fibers in the conception of material composites enable us to associate traditional fillers having low density, high specific stiffness and strength and low cost to a polymeric matrix. The aim of this work was to develop and characterize a new generation of polymeric composites based on Polypropylene/Spartium Junceum fibers.

The surface of the Spartium Junceum fibers was modified with two types of coupling agents the N [-Trimethoxysilyl)propyl]ethylene diamine (Z-6020) and the stearic acid to improve their affinity and adhesion with the polypropylene matrix. The mechanical, rheological, thermal and morphological properties of the Polypropylene/Spartium Junceum composites were investigated to determine the effect of fiber content and its surface treatment on the evolution of these properties.

**Keywords: Composites, spartium junceum , polypropylene, mechanical properties, dynamic mechanical properties, surface treatment.**

## **ملخص:**

إن استعمال الألياف النباتية في تكوين المواد المركبة يسمح بإضافة مادة مقاومة، خفيفة، وجد متوفرة وذات تكلفة بسيطة مع المبلمارات. الهدف من هذا العمل تطوير وإنشاء جيل جديد من المواد المركبة: بوليبروبيلان/ ألياف - الطرطاق ( PP/GE ). وقد تم الاهتمام بمشاكل تجانس الألياف والمبلمارات.

تم تحويل الألياف باستعمال السيلان (Z-6020) وكذلك حمض ستياريك، وهذا قصد تحسين التجانس والتداخل مع البر وبيلان. إن الخصائص الميكانيكية، الحرارية والمورفولوجية للمواد المركبة (PP/GE) قد تم تقويمها وفقا لنسبة الألياف و المعالجة.

**الكلمات المفتاحية: المواد المركبة، الطرطاق، بوليبروبيلان، الخصائص الميكانيكية، الخصائص الديناميكية الميكانيكية، معالجة السطح.**