# MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF 1

# FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE CHIMIE

# **Thèse**

Présentée par :

# **LADGHEM CHIKOUCHE Mohamed Djamel**

En vue de l'obtention du diplôme de

# **DOCTORAT EN SCIENCES**

Option : Chimie Appliquée

#### **THEME**

# Renforcement d'un polymère (polyester insaturé) par des fibres végétales (Arundo donax)

Soutenue le : 23 / 01 /2016 Devant le jury composé de :

| Président :  | K. Ouari     | Professeur | UFA-Setif I                   |
|--------------|--------------|------------|-------------------------------|
| Rapporteurs: | A. Merrouche | Professeur | UMB-M'Sila                    |
| Co-rapporteu | r: A. Azizi  | Professeur | UFA-Sétif 1                   |
| Examinateurs | : L. Telli   | Professeur | UMB-M'Sila                    |
|              | S. Lamouri   | Professeur | EMP-Alger                     |
|              | A. Bouchama  | MCA        | UFA-Sétif 1                   |
| Invité       | N. Fenineche | Professeur | U. Belfort-Montbéliard-France |

# Remerciements

Je remercie mon Dieu le tout puissant, de m'avoir donné la patience et le courage pour avoir repris mes études après tant d'années.

Après cela, j'adresse mes plus vifs remerciements au Professeur **Abdallah MERROUCHE**, pour sa grande disponibilité et pour ses précieux conseils, ainsi que de m'avoir orienté tout en me laissant développer mes idées.

Je remercie chaleureusement aussi le Professeur **Amor Azizi**, pour sa grande disponibilité et pour ses précieux conseils qui m'ont beaucoup facilité la tache, et son aide précieuse durant ce travail.

A Monsieur **K.OUARI**, Professeur à l'Université FERHAT ABBAS 1 – de SETIF, veuillez trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance, en acceptant de participer et d'être le président du jury. Je suis très touché, par l'honneur que vous me faites, en jugeant aussi ce travail.

A Monsieur **A.Bouchama**, Professeur à l'Université FERHAT ABBAS 1 – de SETIF, veuillez trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance en acceptant de participer à ce jury de thèse et de juger ce travail. Je suis très sensible à l'honneur que vous me faites en acceptant notre sollicitation.

Je remercie Monsieur **S. Laamouri**, Professeur à l'Université d'Alger. Veuillez trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance en acceptant de participer au jury, ainsi que pour l'intérêt que vous portez à mon travail, ainsi que d'avoir accepté de le juger.

Mes vifs remerciements vont aussi à monsieur **N. Fenineche** de l'université de Belfort-Montbeliard de France, d'avoir accepté notre invitation et de participer au jury, ainsi que pour l'intérêt porté à ce présent travail, et d'avoir accepté de le juger en faisant tout ce déplacement.

A Monsieur **L.Telli**, Professeur à l'Université Msila, je suis très touché de l'honneur que vous me faites en acceptant de juger ce travail. Merci encore une nouvelle fois de participer à ce jury.

Soyez assurés, Messieurs, de mon profond respect et de ma profonde gratitude.

Je remercie aussi Dr. **M. Rokbi** pour ses précieux conseils et son aide précieuse, aussi bien dans la partie expérimentale, que dans la rédaction de l'article, ainsi que le docteur Z. Belouadah qui m'a beaucoup aidé.

Toute ma gratitude au Professeur **H. Osmani** de me faire partager ses connaissances dans le domaine des matériaux composites et pour m'avoir laissé accéder aux matériels disponibles pour la caractérisation mécaniques (essais de traction et de flexion) de nos composites. J'ai apprécié votre rigueur scientifique mais aussi votre humour.

Comme je remercie également et chaleureusement le Professeur **D.Chikouche** pour ses précieux conseils et son aide précieuse.

Comme je remercie également et chaleureusement le Professeur **L.Telli** avec qui j'ai eu au cours de cette thèse de nombreux et fructueux échanges.

Aussi je remercie le Professeur **S.Walter** de m'avoir invité au laboratoire de sécurité de Mulhouse, pour ses conseils, ainsi que d'avoir amélioré la qualité de l'anglais de l'article.

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe chimie du matériau inorganiques de l'université de M'sila. Il s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche financé par le ministère de l'enseignement supérieur.

A cet effet, je voudrais exprimer également toute ma gratitude et mes remerciements :

A messieurs **A. Merrouche** et **Laid Telli**, responsables du labo des matériaux inorganiques de M'sila, je vous dédie mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli dans votre équipe et m'avoir permis de réaliser mes travaux et développer mes idées.

Un grand merci à mes collègues, amis et jeunes docteurs qui m'ont permis de travailler dans la joie et la bonne humeur : H. Bouleghlem, A. Henni, S.Zeghlache, M.Bentoumi, A. Bakhti.

Pour tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour la réalisation de ce travail, je dis merci.

# Dédicaces

# Toute ma gratitude et mes remerciements vont à ma famille :

Je dédie particulièrement ce manuscrit à Ma Maman en reconnaissance de tous ses sacrifices et son formidable et eternel soutien.

A ma famille qui m'a soutenu et à mes enfants Mahmoud, Amine, Fatima et Asma.

A mes frères : Brahim et Khemisti particulierement, qui étaient pour moi un support immense et m'ont guidé dans les moments les plus difficiles de ma carrière et de ma vie, de leurs encouragements et leur soutien. Je ne les oublierai jamais.

A tous mes frères et sœurs Habib, Omar, Ridha, Amel, Salim, Tamim et particulièrement Assia à laquelle je souhaite rapide guérison ainsi qu'à leurs enfants.

# Toute ma gratitude et mes remerciements vont à mes amis :

A tous mes amis, avec qui j'ai partagé de bons moments qui resteront gravés dans ma mémoire : **Mokrane Redjem, Nadjib Aroussi, Ahmed Dougha , Khalili Belalmi .** Je vous dédie ce travail

A **miloud Aroussi**, mon neveu, je dédie ce travail et je lui souhaite réussite dans sa vie, à la mesure de ses grandes qualités scientifiques et humaines.

Enfin, un Homme qui a été déterminant dans ma vie et ma carrière, grâce à son savoir immense, mais aussi sa modestie et ses qualités humaines particulières, il m'a fait découvrir mes compétences et a été derrière cet épanouissement. Merci, et je n'oublierai jamais cela. Merci à monsieur **Guy Bale.** 

.

Résumé – Récemment, les fibres naturelles ont été expérimentées à la place des fibres de verre, comme renfort des polymères thermodurcissables. Mais du moment que l'adhésion inter faciale entre le polymère et la matrice n'est pas adaptée aux applications espérées, souvent les fibres requièrent une modification chimique. Les fibres extraites de l'Arundo donax L., sont peu étudiées dans la littérature des composites fibres / polymères. Dans ce présent travail, les fibres à canne ont été traitées avec des solutions alcalines de NaOH, avec des concentrations 2-8 % durant 24h. Les composites renforcés par les fibres traitées à 6 %, ont montré les meilleures améliorations des performances mécaniques, avec des augmentations de 57 % et 45% dans les résistances à la traction et le module de traction respectivement. Une combinaison des techniques de caractérisations FTIR, DRX, MEB, absorption d'humidité ont été utilisées pour étudier les changements causés par le traitement sur les fibres et sur les composites. Enfin de telles composites (fibres à canne/polyester) peuvent devenir une alternative, aux composites existants avec d'intéressantes propriétés mécaniques et un bon impact écologique.

Abstract – In recent years, natural fibres have been experimented to replace glass fibres in reinforcing thermosetting polymer. Since the interfacial adhesion between the raw natural fibres and the polymer matrix are often not adapted to the intended applications, the fibre surface most often requires a preliminary chemical modification. The fibres which were extracted from the Arundo donax L. Plant (called Cane fibres), are little studied in the literature of fibre/polymer composites. In the present work, the Cane fibres have been treated at constant soaking time with 2-8% NaOH aqueous solutions for 24h. The composite reinforced by 6% NaOH-treated Cane fibres, exhibited maximum improvements in tensile and flexural strength by 57% and 45% respectively. A combination of FTIR, SEM, X-ray diffraction and moisture absorption techniques has been used for material characterisation. The crystallinity index yields information about fibre modification by NaOH. Such Cane fibre composites could become an alternative to existing materials, with interesting tensile and flexural strengths, low cost and less ecological impact.

Keywords: Natural fibres, Composites, Arundo donax L., Alkali treatment, Mechanical properties

# **Sommaire**

| Introduction générale1                                  |    |
|---|----|
| <u>Chapitre I</u>                                       |    |
| I.1. Matériaux composites                               | 6  |
| I.1.1. Un peu d'Histoire                                | 6  |
| I.1.2. Données économiques                              | 7  |
| I.1.3. Qu'est-ce qu'un matériau composite               | 10 |
| I.1.4. Les matrices  I.2. Les renforts fibreux naturels |    |
| I.2.1. Morphologie de la fibre végétale                 | 15 |
| I.2.2. Structure d'une fibre végétale                   | 17 |
| I.2.3. Composition d'une fibre                          | 21 |
| I.2.3.1. La cellulose                                   | 21 |
| I.2.3.2. Les hémicelluloses.                            | 23 |
| I.2.3.3. Les lignines                                   | 24 |
| I.2.3.4 .Les cires                                      | 26 |
| I.3. Introduction aux matrices polymères                | 28 |
| I.3.1. Introduction.                                    | 28 |
| I.3.2. La résine polyester                              | 29 |
| I.3.3. Résine pour usage général                        | 32 |
| I.3.4. Résines avec une haute résistance mécanique      | 32 |
| I.3.4.1. Monomères de réticulation [56]                 | 33 |
| I.3.4.2. Initiateurs                                    | 33 |
| I.3.4.3. Les accélérateurs ou (promoteurs)              | 34 |
| I.3.4.4. Les inhibiteurs                                | 35 |
| I.3.5. Le mécanisme de polymérisation.                  | 36 |
| I.3.6. Propriétés générales                             | 36 |

| <u>Chapitre II</u>  |     |
|---|-----|
| II. 1. PREPARATIONS DES FIBRES A CANNES ET DES COMPOSITES                           |     |
| II.1.1. Préparation et conditionnement des fibres                                   | 47  |
| II.1.2. Préparation des mats et de composites.                                      | 50  |
| II.1.2.1. Introduction  | 50  |
| II.1.2.2. Influence du taux de renfort  | 50  |
| II.1.2.3. Influence de la morphologie   | 51  |
| II.1.2.4. Influence de l'orientation et de la dispersion du renfort                 | 51  |
| II.1.2.5. Préparation des composites  | 52  |
| II.2. NOTION D'ADHESION ET TRAITEMENTS CHIMIQUES DES FIBRES A CANNES.               | 56  |
| II.2.1.1. Adhésion par mouillage ou adhésion thermodynamique                        | 57  |
| II.2.1. Phénomènes d'adhésion.  | 57  |
| II.2.1.2. L'adhésion mécanique  | 57  |
| II.2.1.3. L'adhésion chimique   | 57  |
| II.2.1.4. L'adhésion électrostatique.   | 57  |
| II.2.1.5. l'adhésion de la diffusion.   | 58  |
| II.2.1.6.synthèse.  | 58  |
| II.2.1.Traitement alcalin des fibres à canne.                                       | 58  |
| II .2.2.Traitement au Permanganate de potassium.                                    | 59  |
| II.2.3.Traitement à l'acide acétique / anhydride acétique (Acétylation)             | 58  |
| II.2.4.Traitement au dichromate de potassium.                                       | 59  |
| II.3. CARACTERISATION CHIMIQUE ET PHYSIQUE DE LA FIBRE                              | .60 |
| II.3.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)                 | 60  |
| II.3.2.Analyse des fibres par MEB et des faciès des composite par microphotographie | 61  |

| II.3.3 Analyse par rayons X (DRX)63  |
|--|
| II.3.4.L'absorption d'humidité   |
| II.4.ESSAIS MECANIQUES   |
| <u>Chapitre III</u>  |
| III.1.Exploration de traitements des fibres par NaOH, KMnO4, acétylation               |
| <b>K2Cr2O7</b> 70  |
| III.1.1.Traitement par l'acide acétique ou acétylation                                 |
| III.1.2. Traitement par le permanganate  |
| III.1.3.Traitement par le par le dichromate76  |
| III.2. Propriétés mécaniques des composites TCF/UP                                     |
| III.3. Analyse des fibres par FTIR   |
| III.4. Analyse de fibres par MEB et de facies de composites                            |
| III.5. Analyse des fibres par DRX  |
| III.6. L'absorption de l'humidité par les fibres                                       |
| III.7. Interprétations des changements dans les propriétés hygrométriques des fibres91 |
| III.8. Effets du traitement alcalin sur les propriétés mécaniques95                    |
| III.9. Analyses des mesures électriques103   |
| Conclusion générale  |

# **CHAPITRE I**

# FIGURE DU CHAPITRE I

| <b>Figure I.1</b> : Nombre de publications sur les composites biodégradable à base de fibres lignocellulosiques (2009)   |
|--|
| Figure I.2: Production mondiale des matériaux composites (2008)  |
| Figure I.3 : Marché des composites en Europe   |
| <b>Figure I.4 :</b> Utilisation potentielle des matériaux composites (Mars 2003)   |
| <b>Figure I.5</b> : Représentation schématique d'un matériau composite   |
| Figure I.6 : Schéma d'un composite idéal   |
| <b>Figure 1.7 :</b> Classification schématique des différents types de composites (Selon Callister45, 2001)  |
| <b>Figure. I.8</b> : Perspective d'avenir en aéronautique  |
| <b>Figure I.9</b> : Principales familles de matrices utilisées dans les matériaux composites14   |
| <b>Figure 1.10</b> : Courbes schématiques contrainte-déformation des différents constituants d'un composite unidirectionnel sollicité en traction longitudinale : (a) $\epsilon$ $_{\rm f} \leq \epsilon_{\rm m}$ - (b) $\epsilon$ $_{\rm f} \geq \epsilon_{\rm m}$ 14 |
| Figure I.11 : Vue globale des fibres végétales   |
| <b>Figure I.12 :</b> Classification des principales fibres végétales selon leurs origines (Hormis bois)  |
| <b>Figure I.13 :</b> Répartition de la production mondiale des fibres végétales hors coton et bois 2001-2008 (2011)  |
| Figure I.14 : Structure des fibres de lin : de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique   |
| <b>Fig. I.15. :</b> Constitution Structurale d'une cellule d'une fibre végétale naturelle, dans laquelle le mur secondaire S2 représente plus 80% du total de l'épaisseur et agit alors comme le principal composant de la charge                                      |
| <b>Figure I.16</b> : Organisation structurale des trois constituants majeurs du mur de la cellule d'une fibre  |
| <b>Figure I.17 :</b> Représentation du modèle en frange fibrillaire de la structure des fibres végétales19   |
| Figure 1.18 : Structure de la microfibrille de cellulose   |
| Figure I.19: Schématisation d'une microfibrille  |
| <b>Figure I.20 :</b> Diagramme Schématique de (a) le modèle des séries modifiées, (b) structure physique possible d'une fibre de cellulose semi-cristalline  |

| <b>Figure I.21 :</b> Structure moléculaire de la cellulose                                      |
|---|
| <b>Figure I.22.</b> :structure d'un type xyloglucane  |
| <b>Figure I.23 :</b> Structures de 3 alcools formant la polymèrisation de la lignine            |
| <b>Figure I.24. :</b> Une représentation schématique de la lignine                              |
| <b>Figure I.25</b> : Structure chimique de (a)cellulose (b) hémicellulose et (c) lignine27      |
| <b>Figure I.26. :</b> Formules chimiques des 3 molécules précurceuses du monomère30             |
| <b>Figure I.27.</b> : Schéma de réaction chimique préparant à la production du monomère30       |
| <b>Figure I.28</b> : Formule chimique de la résine du polyester insaturé30                      |
| <b>Figure I.29</b> : Formules chimiques d'exemples d'initiateurs de polymérisation34            |
| TABLEAUX DU CHAPITRE I  |
| <b>Tableau I.1</b> :composition chimique de quelques fibres naturelles                          |
| <b>Tableau I. 2</b> : principales différences entre les thermodurcissables et thermoplastique29 |
|   |
| Tableau I.3 : Les caractéristiques générales des résines liquides du polyester                  |
| Tableau I.3 : Les caractéristiques générales des résines liquides du polyester                  |
|   |

# **CHPITRE II**

# FIGURE DU CHAPITRE II

| Figure II.1: Les tiges de l'Arundo donax   |
|--|
| <b>Figure II.2 :</b> Processus de prétraitement des fibres à Canne   |
| Figure II.3: Les fibres à Canne (UCF)  |
| Figure II. 4: microphotographies MEB des surfaces des fibres à Cannes (Arundo donax) à deux différents agrandissements : (a)faible et (b) haut |
| <b>Figure II.5</b> Mats des fibres à Cannes (300 x 300 mm <sup>2</sup> )   |
| Figure II.6 : Processus d'élaboration des composites   |
| <b>Figure II.7</b> : Spécimens de composites prêts aux essais mécaniques   |
| <b>Figure II.8 : Spectre</b> FTIR typique des fibres de l'Arundo donax   |
| Figure II.9: Microscopie électronique à balayage (SEM)   |
| <b>Figure II.10 :</b> micrographie MEB d'une vue longitudinale d'une fibre de l'Arundo donax 62  |
| Figure II.11 : Dispositif de microscopie électronique à balayage   |
| <b>Figure II.12 :</b> diffraction –Rayions X des plans réticulaires avec distance inter planaires d63  |
| Figure II.13. : Dispositif DRX   |
| <b>Figure II.14.</b> : Dispositif des tests de flexion   |
| <b>Figure II.15.</b> : Echantillon de composite et dispositif de traction  |
|  |
| TABLEAUX DU CHAPITRE II  |
| <b>Tableau II.1:</b> Designations et taux de charge en fibre % (pds/pds) % et (V/V) des composites   |

# **CHAPITRE III**

# FIGURE DU CHAPITRE III

| Figure III.1 : Courbe charge-élongation des essais de traction sur les composites   | 72   |
|---|------|
| Figure III.2 : Courbe charge-déformation des essais de flexion sur les composites   |      |
| <b>Figure III.3 :</b> Activation du greffage Polymère (UP)/cellulose par le permanganate  |      |
| <b>Figure III.4:</b> Microphotographie MEB des fibres à Cannes traitées par le KMnO <sub>4</sub>                                      |      |
| <b>Figure III.5 :</b> Résistances à la traction(TS) et à la flexion(FS) des fibres à canne traitées à                                 |      |
| l'NaOH.   | 77   |
| Figure III.6: Modules d'Young de traction (TM) et de flexion(FM) des fibres à canne   |      |
| traitées à l'NaOH.  | 77   |
| Figure III. 7 : Spectre TFIR des fibres à canne avant traitement (UCF) et après traitement  |      |
| (6ATCF)   | 81   |
| Figure III.8: Microphotographies MEB des : (a) fibres à canne non traitées et   |      |
| (b) fibres à Cannes traitées à la soude à 6%  | 82   |
| Figure III.9: Micrographies de faciès de composites : (a) et (b) pour NTCF/UP, (c) pour   |      |
| 6ATCF/UP.   | .85  |
| Figure III.10 : Diffractogrammes DRX des fibres non traitées(UCF) et traitées à l'NaOH  |      |
| (6ATCF)   | 86   |
| Figure III.11 : Diagramme de l'absorption d'humidité des fibres à canne   | .89  |
| Figure III.12: Courbes de l'absorption d'humidité des fibres à canne AH (%) en fonction   |      |
| temps: (a) à HR de 90%, (b) à HR de 75% et (c) à HR de 50%  | 90   |
| Figure III.13 : vue schématique d'une chaine de cellulose sur la surface d'un cristal de  |      |
| •   | .91  |
| Figure III.14: Représentation schématique de l'absorption d'eau (1) surface externe de la   |      |
|   | 93   |
| Figure III.15: Modèle de fermeture des pores. Lorsque l'eau s'évapore, les parois des po  |      |
| se rapprochent sous l'effet des forces capillaires créées par la forte tension de surface de l'é                                      |      |
|   | 93   |
| <b>Figure III.16 :</b> Fibres de lin : (a) fibre présentant un taux d'humidité 8.3% et (b) fibre                                      |      |
| séchée pendant 24h à 105°C  | .94  |
| scence pendant 24n a 105 C  | . ⊅+ |
| Figure II1.17 : Structure typique des fibres de cellulose (i) non traitées (ii) traitées par Nat                                      | ОН   |
|   | .97  |
|   |      |
| Figure II1.18: Structure typique des microfibrilles avant et après traitement par NaOH  |      |
|   | 98   |
| Figure III.19 : Réaction intervenant lors de traitement par la soude de fibres végétales  | 99   |
| rigure 111.19. Reaction intervenant fors de traitement par la soude de fiores vegetares   |      |
| Figure III.20 : Représentation schématique de motifs cristallins de la cellulose-I, Na-   |      |
| cellulose-I et cellulose-II   | 100  |
| T' TIT 44 D / / / 1/ / 1/ / 1/ / 11 T 11 T T  | 100  |
| Figure III.21 : Représentation schématique de transformation cellulose I en cellulose II  | 103  |
|   |      |
| TABLEAUX DU CHAPITRE III  |      |
|   |      |
| Tableau III.1: Propriétés mécaniques des différents composites élaborés avec des fibres à   | ì    |
| canne non traitées, traitées à 4% NaOH, traitées au KMnO <sub>4</sub> , au K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et à l'acide |      |
| acétique  | 71   |

| <b>Tableau III.2:</b> Assignements des pics remarquables du spectre FTIR des fibres à Canne |            |
|---|------------|
| après traitement par NaOH   | <i>1</i> 9 |
|   |            |
| les valeurs des CI des fibres.  | 87         |
| Tableau III.4: Absorption d'humidité des fibres à canne non traitées et traitées            |            |
| à6% NaOH  | 38         |
| Tableau III.5 : Permittivités électriques des composites    10                              | )4         |
|   |            |

# **Abréviations**

FTIR : transformée de fourrier à infra rouge.

**DRX**: diffractions par rayons x.

MEB: microscope électronique à balayage.

**6ATCF** canne fibre traitée par l'alcalin à 6%.

NTCF / UP : composite canne fibre non traitée/polyester insaturé.

**6ATCF / UP** : Canne fibre traitée par l'alcalin à 6% / polyester insaturé.

CI: index de cristallinité.

**HR**: humidité relative.

**TS**: résistance à la traction.

MS: résistance à la traction a la flexion.

**FM**: module de flexion.

TM: module de traction.

**UP:** polyester insaturé.

**4ATCF/UP**: canne fibre traitée par l'alcalin à 4% / polyester insaturé.

**DTCF/UP**: canne fibre traitée par le dichromate de potassium /polyester insaturé.

PTCF/UP : canne fibre traitée par le permanganate de potassium /polyester insaturé.

**AATCF/UP**: canne fibre traitée par l'acide acétique /polyester insaturé.

**TD**: thermodurcissable.

**TP**: thermoplastique.

# Introduction générale

#### **Introduction générale**

La compétitivité dans l'industrie repose en grande partie sur les matériaux innovants. Les matériaux composites dans ce contexte, et depuis presque 40 années d'évolution et d'innovations se sont imposés, grâce notamment à leurs propriétés mécaniques spécifiques (rapportées à leur densité) et de leur prédisposition à une conception sur mesure [1]. Ces matériaux composites évoluent pour être les moins coûteux possible, ou les plus performants, ou si possible les deux à la fois. De plus, depuis deux décennies et dans un souci de protection de l'environnement et de santé publique, les composites tendent en plus à intégrer un caractère écologique (ex : les matières qui entrent dans leur mise en œuvre sont de plus en plus couramment recyclées ou biodégradables) [2].

En outre, l'utilisation et le développement actuel des matériaux composites à matrice organique et à renfort fibreux constituent un événement important dans l'histoire des matériaux. En effet, d'une part les fibres naturelles quoi qu'utilisées pour renforcer les matériaux depuis plus de 3000 ans, certains secteurs industriels, comme l'emballage et le transport, s'intéressent de nos jours, à leur utilisation de ces fibres cellulosiques qui conduisent à des produits ayant une bonne aptitude à la mise en forme et de bonnes performances [2]. Plus particulièrement, ces quinze dernières années où les fibres végétales ont attiré l'attention des ingénieurs et des scientifiques en raison des avantages qu'elles offrent par rapport aux fibres de renforcement classiques comme les fibres de verre. Ces fibres naturelles sont à faible coût et à faible densité, et possèdent aussi des propriétés spécifiques ; par exemple elles sont biodégradables, non abrasives, renouvelables, flexibles d'usage [3-6], compatibles avec l'environnement et causent moins de problèmes de santé [7, 8]. D'autre part, l'industrie pétrochimique occupe une place prépondérante dans notre vie, principalement pour nous fournir de l'énergie mais aussi le plastique. En effet, la quasitotalité des produits manufacturés qui nous entourent contiennent au moins quelques pièces en plastique (dérivées du pétrole) : dans les maisons, dans les voitures, dans les ordinateurs etc....[9].

Un éventail de plus en plus important de fibres et de résines est utilisé par l'industrie aérospatiale, aéronautique, navale, et la robotique. Ces matériaux sont particulièrement bien adaptés à la construction des structures requérant légèreté avec à la fois une haute résistance et une excellente rigidité [5]. Le nombre d'études concernant ces nouveaux matériaux est en continuelle augmentation et leur développement représente un enjeu important. Les travaux antérieurs ont pu mettre en évidence leurs avantages et leurs limitations intrinsèques [2].

Cependant, il est important de noter que certains inconvenants sont rencontrés lors de leur conception:

- (i) principalement la faible adhésion d'interface entre la fibre de nature hydrophile et la matrice polymère hydrophobe.
- (ii) de plus, les propriétés des fibres sont intimement influencées par le lieu, les caractéristiques du sol, l'origine et la maturité de la plante, le climat, les circonstances de la météo etc. [10,11].

D'autres difficultés doivent être prises en compte lors de la fabrication des composites fibres/ matrice polymère.

- (iii) la procédure d'extraction des fibres à partir des plantes,
- (iv) la dégradation de la fibre durant le processus de fabrication due au blanchissage, rouissage, filage, etc. En plus, le mode d'incorporation des fibres au sein du composite, tels que manipulation, et consolidation qui pourraient causer des changements supplémentaires. La variabilité des paramètres complique la prédiction des performances mécaniques des composites [12] ce qui requiert une extrême prudence dans le choix des composants du matériel (fibre, polymère), le traitement adéquat, les techniques de fabrication du composite, et évidement leur compatibilité. De plus il est connu que les paramètres pour un composite optimal ne sont pas clairement spécifiés ou totalement maitrisées.

La majorité de ces désavantages peuvent être corrigées et la qualité de la fibre se trouvera améliorée en menant une modification de la surface de la fibre, par un traitement chimique et/ou physique. Le traitement alcalin, moins cher, simple mais encore efficace, est une des méthodes les plus largement utilisées menant à une adhésion inter faciale fibre - matrice améliorée [3, 4,12].

Donc, le problème essentiel lors de la conception des composites est l'incompatibilité d'interface entre la fibre et la matrice, et à un degré beaucoup moindre la dispersion des fibres au sein du composite. En effet, les fibres naturelles en contenant des groupes hydroxyles, sont hydrophiles, et donc sont incompatibles avec les thermodurcissables hydrophobes tels que le polyester avec aussi une faible résistance à l'humidité.

Ces deux points faibles, rendent difficiles l'utilisation des fibres végétales comme renfort de polymère. Il devient alors indispensable d'améliorer l'adhésion inter faciale, et donc la tension à l'interface. Effectivement, par le fait que lorsqu'une force est appliquée directement à la matrice, sur la surface d'un composite, elle est transférée sur les fibres les plus proches, et se propage de fibre en fibre via la matrice et l'interface. Si l'interface est

mauvaise, une distribution efficace des forces n'est pas atteinte et les propriétés mécaniques des composites sont altérées [8]. Il a été démontré qu'un traitement approprié (par NaOH principalement ou autre tel que le permanganate de potassium...) appliqué sur les fibres a permis d'améliorer la compatibilité des fibres avec la matrice. Une bonne interface confère au composite la capacité de supporter la contrainte, même après que plusieurs fibres soient coupées du fait que la force peut être transférée aux fibres non cassées [2,13].

Un traitement chimique des fibres naturelles utilisées dans le composite, assure la modification de la tension à l'interface et peut entraîner une compatibilité avec la matrice polymère, dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques du composite. Ainsi, il devient primordial de connaître le plus profondément possible les interactions chimiques de surface entre les constituants des composites.

D'autre part, la dispersion des fibres représente un important facteur influant sur les propriétés mécaniques. Ces deux problèmes peuvent limiter l'utilisation des fibres végétales comme renfort aux polymères. Une bonne maitrise de fabrication de composite avec une bonne dispersion des fibres joue aussi un rôle important.

Vu l'abondance des fibres à canne dans la région de Hodna (M'sila), et dans le but de valoriser à cette matière première, ce travail est axé sur un composite fibre à canne / polyester insaturé, nous avons à cet effet étudié les techniques d'extraction des fibres à Canne, les techniques de fabrication de composites, ainsi que les propriétés mécaniques de ces matériaux composites renforcés par ces fibres. D'autre part, les composites fibres à canne / polymère sont très peu étudiés (leur développement ne date que depuis 2014) [14]; L'association de fibres à canne à un thermodurcissable n'a fait l'objet d'aucune étude à notre connaissance, d'où notre choix a été porté sur une matrice thermodurcissable à base de polyester insaturé.

En résumé donc, l'objectif principal des travaux de cette thèse est l'élaboration de composites fibres à Cannes / polyester insaturé, en étudiant l'optimisation de leurs propriétés mécaniques, par l'analyse de l'amélioration de l'adhésion inter faciale avec principalement un traitement à l'NaOH en faisant varier sa concentration, suivi ensuite avec des tests soit avec le KMnO<sub>4</sub>, soit avec l'acide acétique ou soit enfin avec le K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,.

Cette étude aura été également une opportunité pour tester des processus adaptés dans la fabrication de mats et des composites.

Pour mener à bien ce travail, ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres:

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique portant sur les fibres (leurs morphologie, leurs composition) ainsi que leurs traitements chimiques (choix, avantages, inconvénients). Ce chapitre, présente aussi une étude sur les matrices (propriétés, application) avec une comparaison d'identification entre les résines thermodurcissables et thermoplastiques, en mettant l'accent sur la résine du polyester insaturé utilisée dans cette étude.
- -Quant au second, il traite les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude et qui sont relatifs à la préparation des fibres (extraction, conditionnement), la préparation des composites ainsi que les techniques de caractérisation (MEB, DRX, FTIR, Absorption d'humidité, tests mécaniques, mesures électriques...) des fibres et/ou des composites élaborés lors de cette étude.
- Dans le dernier chapitre enfin, sont exposés les résultats de cette étude, ainsi que la discussion des performances des composites après les différents traitements chimiques subis par les fibres à Cannes.
- Et pour finir, une conclusion générale clôt cette étude, où les principaux résultats sont synthétisés avec quelques perspectives.

#### Références

- [1] Le Duc A, Perez A, Vergnes B, Budtova T; «Compounding of polypropylène with natural fibres: impact on fibre dimensions and in situ observations of fibre rupture by rheo-optics » Proceedings of the 27th Conference on Polymer Progress Society (PPS-27), Marrakech, Maroc(2011).
- [2] Ragoubi M, Molina S, Béatrice G, Andres M; « Evaluation of mechanical behavior of Hemp-PP composites materialsunder plasmatic surface modification»; compte rendu des JNC 16-Toulouse, France (2009).
- [3] Yousif BF, Shalwan A, Chin CW; «Flexural properties of treated and untreated kenaf/epoxy composites»; Mater Des, 40: 378–385(2012).
- [4] Rout J, Misra M, Tripathy SS; «The influence of fibre treatment on the performance of coir-polyester composites»; Compos Sci Technol, 6: 1303–1310 (2001).
- [5] Rokbi M, Osmani H, Imad A; « Effect of chemical treatment on flexure properties of natural fiber reinforced polyester composite»; Procedia Eng, 10: 2092–2097 (2011).
- [6] Obi Reddy K, Sivamohan Reddy G, Uma Maheswari C; «Structural characterization of coconut tree leaf sheath fiber reinforcement»; J For Res, 21: 53–58 (2010).
- [7] Li X, Tabil LG and Panigrahi S; « Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review»; J Polym Environ, 15: 25–33 (2007).
- [8] Do Thi V V; « Matériaux composites à fibres naturelles/polymère biodégradables ou non»; Food and Nutrition, Thèse doctorat, Université de Grenoble, France (2011).
- [9] Aucher J; « Etude comparative du comportement composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable »; Engineering Sciences, Thèse doctorat, INSA de Rouen, France (2009).
- [10] Sever K; «The Improvement of mechanical properties of jute fiber/LDPE composites by fiber surface treatment »; J Reinf Plast Compos, 29: 1921–1929 (2010).
- [11] Maikambo LY, Ansell MP; «Chemical modification of hemp, sisal, jute and kapok fibers by alkalization »; J Appl Polym Sci, 84: 2222–2234 (2002).
- [12] Van de Weyenberg I, Chitruong T, Vangrimde B, et al; «Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment »; Compos Part A: Appl Sci Manuf, 37: 1368–1376 (2006).
- [13] Bledzki AK, Mamun AA, Lucka-Gabor M; «The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites»; Express Polym Lett, 2: 413–422 (2008).
- [14] Fiore V, Scalici T, Valenza A; « Characterization of a new natural fiber from Arundo donax L. as potential reinforcement of polymer composites»; Carbohydr Polym, 106: 77–83 (2014)

# **Chapitre I**

# Les composites, les fibres naturelles et les polymères

L'objectif de cette partie est de présenter les composites, les fibres en général et les fibres à Cannes en particulier (leurs morphologie, leurs composition), ainsi que les matrices polymères (propriétés, application) avec une comparaison entre les résines thermodurcissables et thermoplastiques. L'accent est surtout mis sur la résine du polyester insaturé utilisé dans cette étude.

# **Sommaire**

| I.1. Matériaux composites                          | 6  |
|--|----|
| I.1.1. Un peu d'Histoire                           | 6  |
| I.1.2. Données économiques                         | 7  |
| I.1.3. Qu'est-ce qu'un matériau composite          | 10 |
| I.1.4. Les matrices                                | 13 |
| I.2. Les renforts fibreux naturels                 | 15 |
| I.2.1. Morphologie de la fibre végétale            | 15 |
| I.2.2. Structure d'une fibre végétale              | 17 |
| I.2.3. Composition d'une fibre                     | 21 |
| I.2.3.1. La cellulose                              | 21 |
| I.2.3.2. Les hémicelluloses                        | 23 |
| I.2.3.3. Les lignines                              | 24 |
| I.2.3.4 .Les cires.                                | 26 |
| I.3. Introduction aux matrices polymères           | 28 |
| I.3.1. Introduction                                | 28 |
| I.3.2. La résine polyester                         | 29 |
| I.3.3. Résine pour usage général                   | 32 |
| I.3.4. Résines avec une haute résistance mécanique | 32 |
| I.3.4.1. Monomères de réticulation                 | 33 |
| I.3.4.2. Initiateurs                               | 33 |
| I.3.4.3. Les accélérateurs ou (promoteurs)         | 34 |
| I.3.4.4. Les inhibiteurs                           | 35 |
| I.3.5. Le mécanisme de polymérisation              | 36 |
| I.3.6. Propriétés générales.                       |    |
| I.3.6.1. Propriétés des résines liquides           |    |

#### I.1.MATERIAUX COMPOSITES

#### I.1.1. Un peu d'Histoire

Les matériaux composites sont vieux comme le monde. Il y a plus de 4000 ans, les artisans de l'ancienne l'Egypte savaient améliorer les performances mécaniques des briques en ajoutant un certain taux de la paille courte à l'argile fraichement préparée.

Plusieurs matériaux naturels comme les os (mélange complexe de collagène et de phosphate de calcium), le bois (fibre de cellulose dans une matrice de lignine) le corps humain (le squelette dans une matrice : les muscles) peuvent être considères comme des matériaux composites [1].

Depuis plus de 4 décades, les bateaux de plaisance sont essentiellement fabriqués à l'aide de matériaux composites, et le développement actuel de ces matériaux à matrice organique et à renfort fibreux constitue un événement important dans l'histoire récente des matériaux.

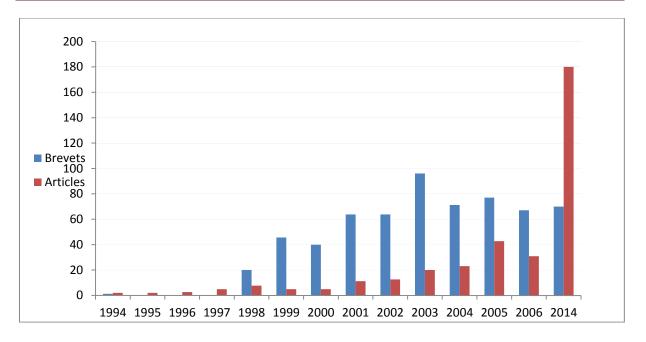
Une gamme croissante de fibres et de résines est utilisée par l'industrie que ce soit dans l'automobile, dans l'aérospatiale, dans l'industrie navale ou en robotique etc... Ces matériaux sont particulièrement adaptés aux structures qui requièrent à la fois haute résistance et excellente rigidité, avec en même temps une grande légèreté.

En effet, ces composites présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux matériaux métalliques : résistance à la fatigue mécanique, insensibilité à la corrosion, facilité et possibilité de mise en œuvre ainsi qu'un faible coût [2].

Néanmoins, malgré un important développement, la conception des composites reste encore largement artisanale, et le calcul de ses structures s'appuie beaucoup plus sur l'expérience que sur une démarche explicitement scientifique.

Le nombre croissant de publications scientifiques ces dernières années (par exemple 1994-2008 (figure I.1.) [3]) traduit l'importance croissante de ces matériaux biodégradables récents.

L'accent est surtout mis sur la maitrise scientifique de la conception des composites en maitrisant les aspects d'adhésion matrice /renfort à l'échelle moléculaire notamment.



**Figure I.1**: Nombre de publications sur les composites biodégradable à base de fibres lignocellulosiques (2009) [3].

### I.1.2. Données économiques

Bien que les matériaux composites soient considérés comme des matériaux d'avenir avec un potentiel d'innovation avancé, leur production mondiale reste cependant bien inférieure à celle par exemple des aciers (environ trois fois plus faible) [4].

Le marché mondial des composites, avec un chiffre d'affaire de quelques dizaines de milliards d'euros, est également très inferieur relativement à celui des matériaux métalliques.

La croissance mondiale du secteur des composites est de 5,7 % par an en moyenne [5]. En 2000, la production européenne représente environ les deux tiers de la production des Etats-Unis tandis que le Japon (premier producteur de fibres de carbone), sa production en matériaux est de l'ordre de la moitié de celle des Etats-Unis (figure I.2) [4].

Dans cette démarche par exemple, l'industrie française a permis de se hisser aux premiers rangs mondiaux dans le domaine de l'industrie nautique grâce aux composites [6].

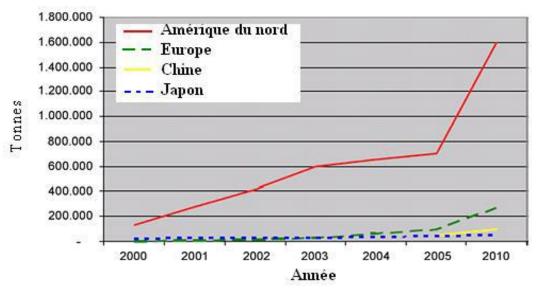


Figure I.2: Production mondiale des matériaux composites (2008) [6].

Les polymères renforcés par les fibres de verre représentent 95% environ de la production mondiale des composites. D'après les estimations de Nodals Consultants en 2002 [7], la production européenne des composites, qui suit aussi cette tendance, est dominée en terme de part de marché par l'Allemagne (28 %) suivie de l'Italie (18 %) et de la France (15 %). L'Espagne (10%), La Belgique (8%) et Le Royaume Uni (7 %) viennent après (figure I.3) [3]. Des composants structuraux pour avions commerciaux ou de tourisme et des cellules complètes pour avions de tourisme sont maintenant fabriqués en composite à base de fibres.

La production européenne des matériaux composites à base de fibres naturelles a pris durant la dernière décennie une importance technologique en perpétuelle croissance. Quelques domaines ont été révolutionnés par l'introduction des composites à base de ces fibres naturelles [8] notamment ceux liés aux sports, aux loisirs et aux technologies avancées (figure I.4) [9].

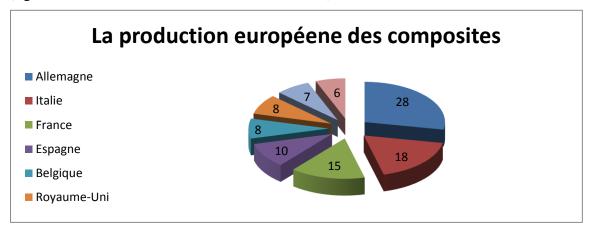


Figure I.3: Marché des composites en Europe [7].

De même, dans le domaine spatial, pour les satellites en particulier, on utilise massivement ces matériaux. Même l'automobile, domaine plutôt traditionnel, s'ouvre progressivement aux composites pour certaines pièces structurales (ressorts de suspension ou de carrosserie, portière de hayon...) [1].

Le secteur de l'automobile est un autre exemple de l'utilisation des fibres cellulosiques, et ce dans les panneaux de porte, les dossiers de sièges, les tableaux de bord et les pièces intérieures. Ces renforts constituent un substitut aux fibres synthétiques. Ces dernières quoi que dures et rigides, notamment les fibres de verre, elles sont cependant abrasives avec un danger potentiel pour la santé particulièrement par les particules qu'elles produisent lors de l'usinage. Aussi, dans le domaine spatial, les composites à base des fibres naturelles sont utilisés notamment pour les satellites.

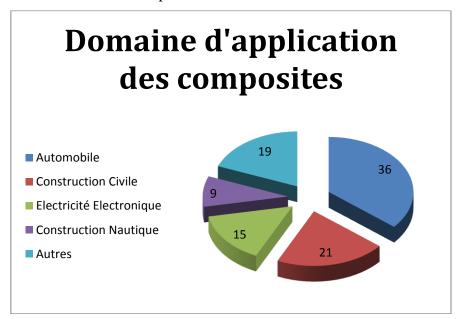


Figure I.4: Utilisation potentielle des matériaux composites (Mars 2003) [9].

En conclusion, les fibres de cellulose sont des renforts permettant :

- (i) de diminuer le coût du composite,
- (ii) de produire des matériaux ayant d'acceptables propriétés mécaniques
- (iii) d'éviter les problèmes potentiels relatifs à la santé causés par l'utilisation des fibres minérales [8].

Les marchés actuels et les prévisions laissent présager une augmentation constante dans les années à venir, et ce vu l'importance économique des matériaux composites.

Une grande diversité de matériaux en est concernée, des composites dits « de grande diffusion », jusqu'aux composites utilisés dans l'aérospatial à hautes performances mécaniques [10].

# I.1.3. Qu'est-ce qu'un matériau composite

Un matériau composite est un matériau solide et hétérogène qui peut être assimilé à un assemblage (association) de deux ou plusieurs composés distincts. L'association de ces matériaux élémentaires (renforts et matrices) aux caractéristiques complémentaires, permet de conférer au matériau composite un ensemble original de propriétés à l'échelle macroscopique, qu'aucun des composants du composite considéré ne possède séparément à lui seul [11].

Il est composé d'une ossature dite renfort qui assure la tenue mécanique, et d'une protection appelée matrice, qui doivent être compatibles entre eux et se solidariser ensemble [12]. Une interface se crée entre les deux constituants, et à son niveau les contraintes se transmettent de l'un à l'autre, établissant l'adhésion recherchée (figure I.5) [13]. Peuvent être ajoutés au composite des charges et des additifs, sous forme d'éléments fragmentaires, soient liquide ou sous forme de poudres, afin de modifier une propriété du matériau (par exemple la résistance aux flammes, le comportement face aux chocs, la résistance aux rayons UV ...).

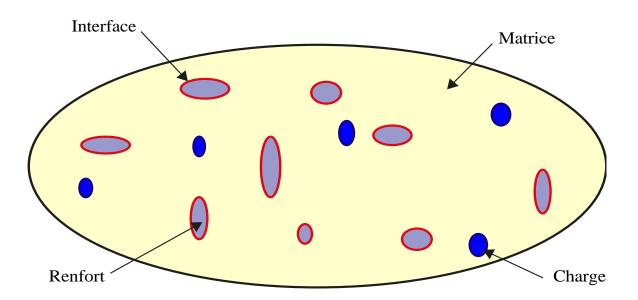


Figure I.5: Représentation schématique d'un matériau composite [13].

Page 10

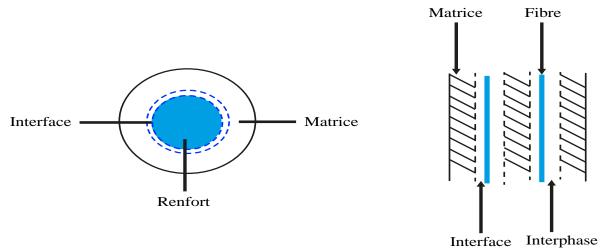
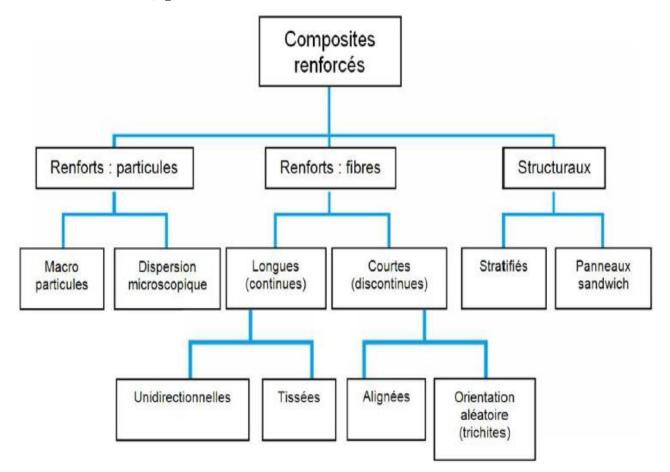


Figure I.6: Schéma d'un composite idéal [11].

On classe les composites, selon la nature du renfort qu'il soit en fibres ou en particule ou autres comme suit (figure I.7) [14,15].



**Figure 1.7 :** Classification schématique des différents types de composites (Selon Callister45, 2001) [14,15].

Les matériaux composites sont dotés de propriétés et d'atouts par rapport à des produits concurrents. Ils ont de nombreux avantages: grande résistance à la fatigue, faible

vieillissement sous l'action de l'humidité de la corrosion ou de la chaleur, ainsi que leur insensibilité vis-à-vis des produits chimiques tels que les huiles, les liquides hydrauliques, les graisses, les peintures, les solvants, le pétrole ... [16].

Les matériaux composites sont généralement répartis suivant la nature de la matrice, en trois grandes classes [17]:

- ➤ les composites à matrices organiques (CMO), avec près de 90% en volumes à l'échelle industrielle.
- ➤ les composites à matrices céramiques (CMC), réservés aux applications de technologie de pointe en travaillant à haute température (peuvent être utilisés au delà de 1000°C) comme le spatial, le nucléaire et le militaire, ainsi que le freinage (freins carbone).
- ➤ les composites à matrices métalliques (CMM), dont le domaine d'utilisation en température allant jusqu'à 600°C.

Pour prendre un exemple de l'importance des matériaux composites, en aéronautique la sélection et l'évolution des matériaux composites sont primordiales. Afin de mettre à profit toutes les qualités de ces matériaux (facilité de mise en œuvre, propriétés mécaniques et en considérant d'autres critères tels que la recyclabilité, le coût ou l'économie d'énergie), de nouveaux matériaux composites sont mis au point.

Aussi face à la raréfaction des énergies fossiles et à l'augmentation du trafic aérien, la réduction combinée de la consommation en kérosène et de l'émission de particules polluantes est un des challenges de l'industrie aéronautique (figure I.8) [18].

Cette diminution passe par un allègement des aéronefs. Un constat global s'est donc imposé : davantage de matériaux composites dans les avions de demain. L'évolution du trafic de passagers s'accompagne d'une demande équivalente du nombre d'avions. L'enjeu est donc capital.

En somme les ressources provenant de la biomasse (ressources renouvelables) [2]) sont de plus en plus utilisées de nos jours dans l'élaboration des matériaux composites. Pour répondre à une demande croissante en produits respectueux de l'environnement [15,17], les marchés sont de plus en plus orientés vers ce genre de matériaux. Suite à cela, de nombreuses recherches pointues sont menées dans différents laboratoires à l'échelle mondiale. Ces matériaux sont ainsi appelés souvent bio-composites ou parfois éco-matériaux ou encore matériaux éco-conçus etc. [19].

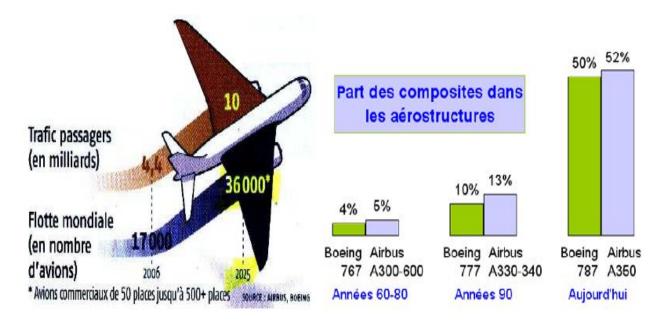


Figure. I.8: Perspective d'avenir en aéronautique [18].

Il est impératif pour bien comprendre les interactions entre les fibres de renforts et les matrices, une bonne connaissance de la structure et la composition chimique de chacun des constituants du composite est prioritairement nécessaire.

C'est dans cette optique, que la suite de ce chapitre a été consacrée à l'étude bibliographique des différents constituants entrant dans la fabrication et la composition de ces matériaux. L'étude présente une description macroscopique et microscopique de ces différents constituants répartis par catégories.

Sans être forcément exhaustifs, et pour que notre étude soit à la fois la plus complète possible mais aussi la plus courte , notre attention s'est surtout portée sur les aspects qui nous apparaissent essentiels et notamment ceux relatifs aux composants utilisés dans notre étude à savoir la fibre à Canne ainsi que le polyester insaturé (iso phtalique).

#### I.1.4. Les matrices

L'un des constituants de base des matériaux composites est la matrice, dont les trois fonctions principales sont :

- a/ la répartition de la charge mécanique sur tout le renfort,
- b/ la cohésion des fibres pour une meilleure homogénéisation de l'ensemble et
- c/ la protection des renforts vis à vis du milieu extérieur (chocs mécaniques ou thermiques) [20].

Les matrices sont classées en deux grandes classes : organique et minérale (Figure I.9.).

On s'est contenté dans cette étude que des matrices organiques, objet de notre étude. Les résines thermodurcissables et les résines thermoplastiques sont les résines polymères les plus utilisées dans les matériaux composites.

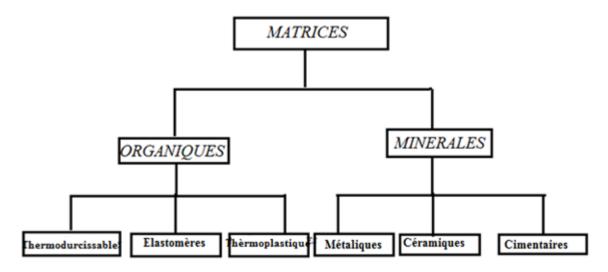
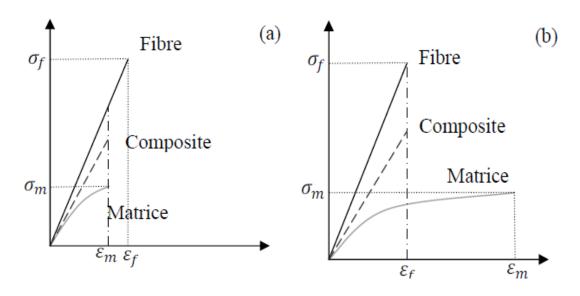


Figure I.9: Principales familles de matrices utilisées dans les matériaux composites.

La performance générale du composite (matrice/renfort) dépend énormément du choix de la matrice (figure I.10). En effet, dans le cas où la déformation à la rupture de la matrice est inférieure à celle des fibres pour une sollicitation en déplacement imposé, la matrice ne permet pas de bénéficier totalement du renfort des fibres. D'autre part pour une tenue à long terme (fatigue, fluage), le rôle de la matrice dans ce cas devient alors très important [20].



**Figure 1.10**: Courbes schématiques contrainte-déformation des différents constituants d'un composite unidirectionnel sollicité en traction longitudinale : (a)  $\epsilon$   $_{\rm f} \leq \epsilon_{\rm m}$  - (b)  $\epsilon$   $_{\rm f} \geq \epsilon_{\rm m}$  [17].

# I.2. LES RENFORTS FIBREUX NATURELS

Les fibres naturelles sont principalement composées de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. Elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques en faibles proportions. Les fibres végétales trouvent beaucoup d'applications dans le domaine du textile, habillement, ameublement... Vu leurs propriétés mécaniques spécifiques et leur caractère renouvelable, elles commencent à trouver des débouchés dans d'autres secteurs d'activité industrielle (emballage...).

# I.2.1. Morphologie de la fibre végétale

La morphologie de la fibre végétale présente une variabilité très importante en fonction de son origine, de l'état de maturité et aussi des conditions environnementales de croissance de la plante. La variabilité du diamètre peut être très importante le long de la même fibre végétale [21]. La fibre végétale se caractérise aussi par la variabilité de l'épaisseur de sa paroi cellulaire qui découle de celle de la porosité des fibrilles [22]. La morphologie des fibres végétales peut constituer une donnée importante pour bien appréhender les transferts de contrainte dans les interfaces fibre-matrice (figure I.11. et I.12). La géométrie des fibres végétales pose un problème difficilement maitrisable en ce qui concerne la micromécanique des composites renforcés par de telles fibres [23].

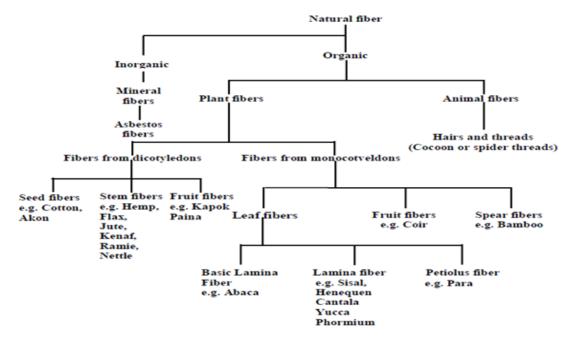
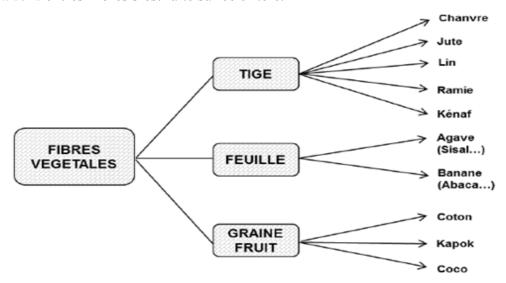


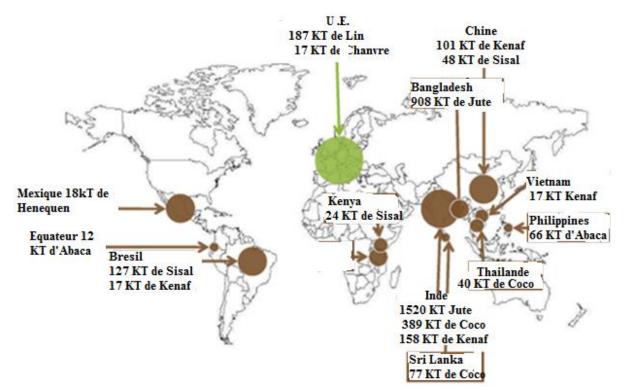
Figure I.11 : Vue globale des fibres végétales [24].

On peut aussi classer les fibres végétales selon leurs origines (figure I.12), car bien de comparaisons entres fibres s'est faite sur ce critère.



**Figure I.112 :** Classification des principales fibres végétales selon leurs origines (Hormis bois).

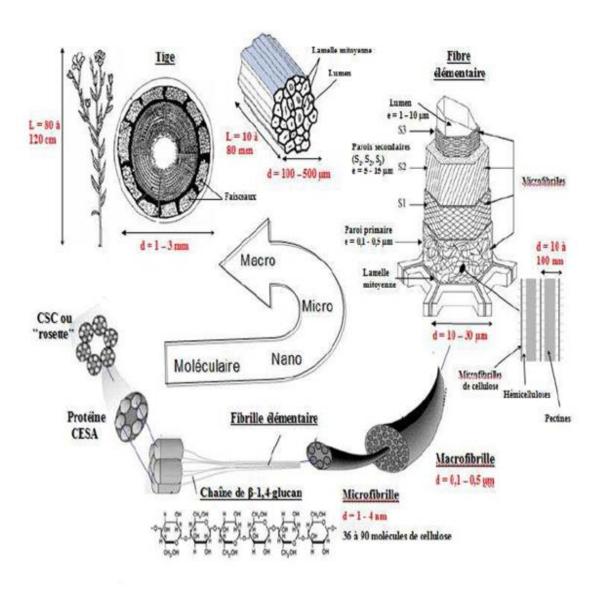
La répartition des fibres végétales à travers le monde, peut être vue à travers la figure I.13. [27], car elle peut représenter dans le futur une donnée economique .



**Figure I.13 :** Répartition de la production mondiale des fibres végétales hors coton et bois 2001-2008 (2011) [25].

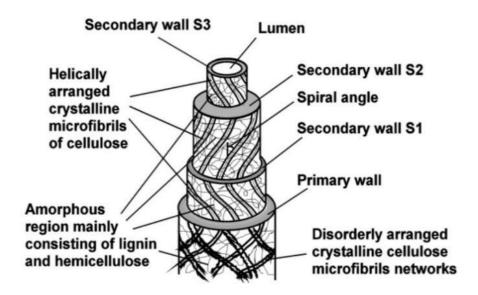
# I.2.2. Structure d'une fibre végétale

La biomasse végétale est constituée de plusieurs macromolécules étroitement liées entre elles au sein de la paroi végétale. Essentiellement, on distingue quatre composés: la cellulose, les hémicelluloses, les pectines et la lignine. D'autres produits comme les protéines, l'amidon et des sels inorganiques sont présents en quantités plus faibles [26]. Les proportions de ces constituants varient beaucoup selon les fibres, et la cellulose est l'élément constitutif majeur. Chaque fibre se présente sous la forme d'un bi composite multicouche dans lequel la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant l'élément structurant très rigide qu'est la cellulose.

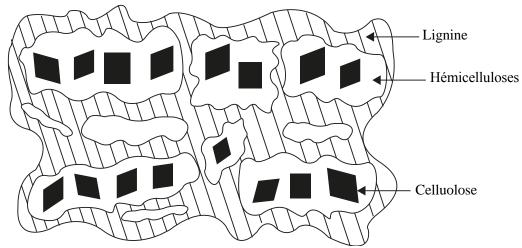


**Figure I.14 :** Structure des fibres de lin : de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique [27].

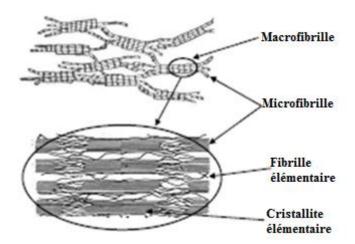
Les figures I.15 , I.16 , I.17 , I.18 et I.19. représentent respectivement un exemple de structure des fibres de lin de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique, d'une constitution structurale d'une cellule d'une fibre végétale, d'une représentation du modèle en frange fibrillaire de la structure des fibres végétales, d'une structure de la microfibrille de cellulose et enfin d'une schématisation d'une microfibrille. Cette façon d'introduire la structure d'une fibre, c'est pour lever toute confusion concernant cette structure et ce pour avoir une idée globale et précise sur ces fibres végétales, tant elles sont présentées différemment selon les auteurs.



**Fig. I.15.:** Constitution Structurale d'une cellule d'une fibre végétale naturelle, dans laquelle le mur secondaire S2 représente plus 80% du total de l'épaisseur et agit alors comme le principal composant de la charge [28].

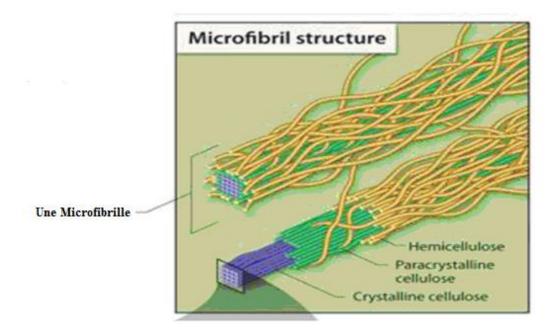


**Figure I.16**: Organisation structurale des trois constituants majeurs du mur de la cellule d'une fibre [29].



**Figure I.17 :**Représentation du modèle en frange fibrillaire de la structure des fibres végétales [30].

C'est cette représentation schématique de la structure d'une cellule d'une fibre végétale naturelle (figure I.15), ainsi que celle du modèle fibrillaire (figure I.17) qui sont les plus utilisées dans la recherche, car la première sert à l'argumentation se basant sur l'angle spirale surtout, quant à la seconde, où l'argumentation porte sur la structure de la microfibrille. C'est sur ces deux modèles qu'interviennent l'ensemble des changements suite aux traitements subis par la fibre naturelle.



**Figure 1.18**: Structure de la microfibrille de cellulose [31].

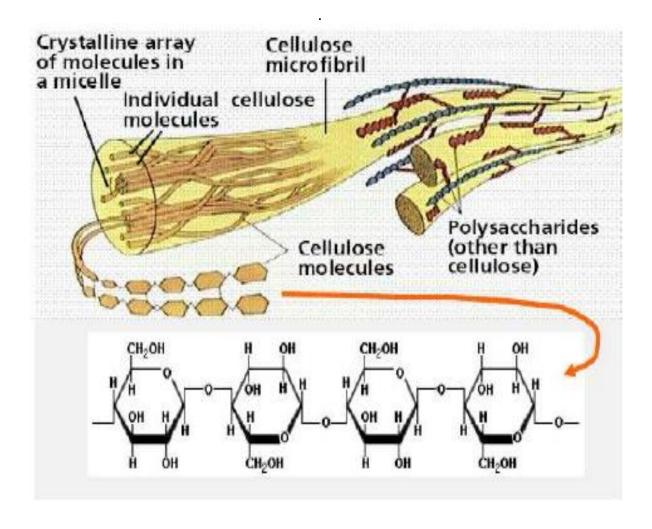
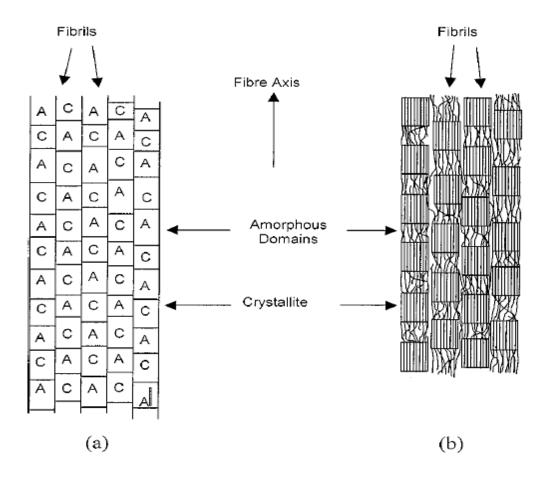


Figure I.19: Schématisation d'une microfibrille [32].

Les cristallites élémentaires correspondent respectivement à des zones des micros fibrilles pour lesquelles les fibrilles élémentaires sont très bien alignées, parallèles et distantes d'environ 1 nm [33], alors que des interstices apparaissent entre les fibrilles pour les zones moins ordonnées (figure I.20). De même, à une échelle plus large, des vides sont présents entre les microfibrilles et entre les macros fibrilles, créant un certain désordre dans la structure. Dans les zones d'ordre, les microfibrilles seraient distantes les unes des autres de 10 nm d'après Baley (2002) [33] et de 100 nm d'après Emons (1989) [34].



**Figure I.20 :** Diagramme Schématique de (a) le modèle des séries modifiées, (b) structure physique possible d'une fibre de cellulose semi-cristalline [35].

#### I.2.3. Composition d'une fibre

#### I.2.3.1. La cellulose

La cellulose est la plus abondante molécule biologique sur notre planète (environ 40% du carbone organique). Chimiquement, la cellulose est un polymère linéaire naturel, donc une macromolécule formée par de très longues chaînes, et composée de maillons réguliers de glucose  $C_6H_{12}O_6$ , dont la masse molaire peut varier de  $5.10^4$  à  $2,5.10^6$  g/mol [36].Le motif de répétition est constitué d'un dimère le D-anhydroglucopyranoses qui sont liés par des liaisons  $\beta$ -(1,4)-glycosidiques en position C1 et C4 (figure I.21) appelé le cellobiose. Le degré de polymérisation (DP : Le nombre de motifs de répétition) est d'environ 10 000, mais il est variable selon l'origine de la cellulose.

Ce polymère qu'est la cellulose est d'un grand intérêt que ce soit dans l'industrie (fibres de coton, jute, chanvre, lin...), mais aussi dans l'alimentation humaine et animale.

C'est un polymère dont trois groupes hydroxyles se trouvent sur l'unité de répétition. Ces groupes hydroxyles jouent un rôle majeur dans la cristallinité par la formation de liaisons hydrogène [37,38]. Les chaînes de cellulose sont rassemblées en structures basiques appelées micro fibrilles (figure I.17) dont le diamètre varie de 2 à 20 nm [39]. Chaque micro fibrille peut être considérée comme des chaînes de cellulose cristalline liée par des domaines amorphes.

La cellulose possède une structure fibrillaire partiellement cristalline (*Figure 1.20*). Les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines ordonnées et de zones amorphes totalement désordonnées [39].

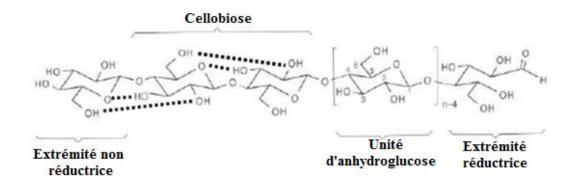


Figure I.21 : Structure moléculaire de la cellulose.

Contrairement aux autres composants de fibres qui possèdent une structure amorphe, la cellulose possède en effet une structure cristalline, mais une autre partie est amorphe. La cellulose cristalline est l'un des polymères ayant le module d'élasticité le plus élevé, soit environ 136 GPa à comparer aux 75 GPa de la fibre de verre par exemple [37,38].

Les propriétés de la cellulose sont directement liées à la forte densité de liaisons hydrogène qui se développent entre les chaînes. Malgré la présence de groupements fonctionnels hautement réactifs que sont les hydroxyles, la cellulose réagit difficilement. Ces fortes interactions moléculaires entre et à l'intérieur des chaînes sont essentiellement responsables de la cohésion, et empêchent la pénétration des réactifs car la rupture de ces interactions est à l'origine de toute réaction.

Dans l'utilisation courante, la cellulose peut contenir jusqu'aux 2/3 de son poids (70%) en eau plus ou moins liée. Elle n'est donc pas hydrosoluble quoi que fortement hydrophile, propriété importante pour le confort humain dans l'exploitation des fibres textiles (sueur, lavage...).

La plastification du matériau et donc une diminution de ses caractéristiques mécaniques peut être causée par le remplacement d'une partie de ces liaisons hydrogènes existantes entre la cellulose et l'eau. Ainsi, alors que la résistance à la rupture des fibres de cellulose cristalline peut atteindre 680 MPa à sec, sa valeur en atmosphère humide perd jusqu'à 1/3 de cette valeur [40,38].

Les propriétés thermiques de la cellulose sont d'une telle stabilité, en effet la destruction de l'ordre cristallin n'apparaît qu'au-dessus de 320°C [41].

Enfin, une autre remarque essentielle, est que la cellulose résiste aux bases fortes (d'où le traitement si répandu par NaOH), cependant elle est facilement hydrolysée par les acides [37].

#### I.2.3.2. Les hémicelluloses

L'hémicellulose représente la matrice dans la fibre. L'hémicellulose n'est pas une forme de cellulose, comme laisse penser la dénomination.

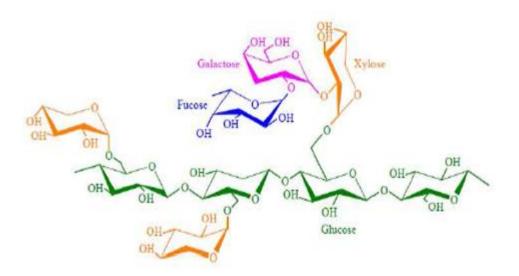
Dans les fibres naturelles, les hémicelluloses sont mélangées à la cellulose. Ce sont des polysaccharides (composés d'une combinaison de cycles à 5 et 6 carbones : des xyloses, du mannose, du galactose, du rhamnose ou de l'arabinose (voir Figure 1.22)) constituant une classe de polymères très variés solubles dans l'eau et facilement extraites de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines [19].

L'hémicellulose diffère de la cellulose par trois aspects :

- \* Premièrement elle présente un degré considérable de branchements contenant des groupes latéraux à l'origine de sa nature non-cristalline
- \* Deuxièmement, elle est composée de sucres neutres : xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose, et d'acides uroniques contrairement à la cellulose qui ne contient que des unités 1,4-βD-glucopyranose.
- \* Enfin, à l'état naturel, son D.P. varie entre 50 et 300 et leur structure dépend de l'espèce végétale (type cellulaire, localisation dans la paroi ou bien encore l'âge des tissus [42-44]), alors que celui de la cellulose native est 10-100 fois plus élevé.

L'hémicellulose est très hydrophile, soluble en milieu alcalin (la cellulose ne l'est pas), et facilement hydrolysable dans les acides [45,46]. L'hémicellulose a de plus, une structure chimique très différente selon l'origine végétale, le type cellulaire, la localisation dans la paroi ou bien encore l'âge des tissus.

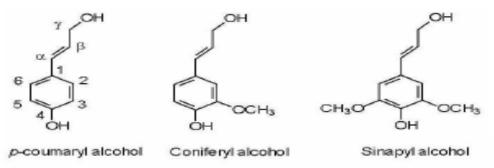
Les hémicelluloses sont majoritairement formées de D-pentoses, avec de petites quantités d'oses de configuration L. Le xylose est toujours l'ose le plus représenté mais les acides mannuronique et galacturonique sont aussi souvent présents [47]. La classe d'hémicellulose la mieux étudiée correspond aux xyloglucanes (figure I.22). Ils sont constitués d'une chaîne de glucose et de courtes chaînes latérales de xylose, galactose et fructose [48].



**Figure I.22.** :structure d'un type xyloglucane [48]

#### I.2.3.3. Les lignines

La lignine ou les lignines sont des polymères tridimensionnels extrêmement hétérogènes provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropénoïques (l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique), dont la structure dépend également de l'espèce végétale (figure I.23) [48]. On ne peut pas de ce fait leur attribuer une structure moléculaire définie. Elles sont composées de constituants aliphatiques et aromatiques (Figure I.24). Elles représentent après les polysaccharides, le polymère naturel le plus abondant sur terre.



**Figure I.23 :** Structures de 3 alcools formant la polymèrisation de la lignine.

Une fois synthétisée, la lignine s'associe avec les différents polysaccharides pour former une matrice constitutive de la paroi végétale.

La lignine contribue de ce fait à la résistance mécanique des parois cellulaires et soutient la cohésion des fibres dans la partie boisée. La lignine représenterait la matrice si on considère la fibre comme un matériau composite. Elle sert aussi d'agent complexant pour les minéraux et aide à la conservation de l'humidité dans les plantes [19]. Elle est peu sensible à la dégradation biologique, elle crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes, et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires.

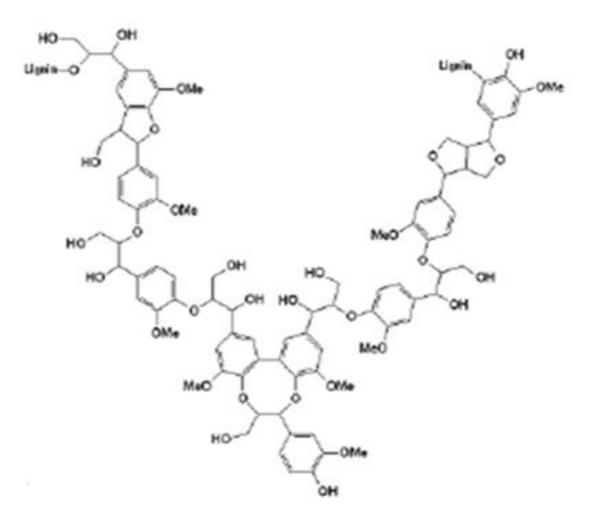


Figure I.24. : Une représentation schématique de la lignine [49].

Enfin, la figure I.25. englobe les structures des trois principales molécules constituantes de la fibre végétale dans un seul schéma pour faciliter la comparaison.

Tableau I.1 :composition chimique de quelques fibres naturelles [51].

| Tyoe de fibres            | Cellulose (%) | Hémicelluloses (%) | Lignine (%) | Autres (%) |
|---------------------------|---------------|--------------------|-------------|------------|
| Fibres de pailles         |               |                    |             |            |
| Riz                       | 28-36         | -                  | 12-16       | -          |
| Blé                       | 29-35         | 27                 | 16-21       | 11-23      |
| Fibres de cannes à        |               |                    |             |            |
| Sucre                     | 32-44         | 22                 | 19-24       | 26-8       |
| Bambou                    | 26-43         | 15                 | 21-31       | 9-35       |
| Fibres d'herbe            |               |                    |             |            |
| Alfa (Esparto)            | 33-38         | -                  | 17-19       | -          |
| Sabai                     | 22            | -                  | 23,9        | -          |
| Fibres<br>périlibériennes |               |                    |             |            |
| Lin                       | 43-47         | 16                 | 21-23       | 13-20      |
| Kénaf                     | 31-39         | 19                 | 15-19       | 23-35      |
| Jute                      | 45-53         | 15                 | 21-26       | 5-11       |
| Fibres de feuilles        |               |                    |             |            |
| Palmier (PLD)             | 35            | 28                 | 27          | 10         |
| Abaca (Marula)            | 60,8          | 20                 | 8,8         | 10         |
| Sisal (Agrave)            | 43-56         | 12                 | 7-9         | 23-38      |

Figure I.25 : Structure chimique de (a)cellulose (b) hémicellulose et (c) lignine [30].

#### I.2.3.4 .Les cires

Les cires sont des constituants des fibres naturelles, que l'on extrait avec des solutions organiques. Ces matériaux se composent de différents types d'alcools insolubles dans l'eau et de plusieurs acides tels que l'acide palmitique, l'acide oléagineux et l'acide stéarique [50].

# I.3. INTRODUCTION AUX MATRICES POLYMERES [52]

#### I.3.1. Introduction

Les propriétés chimiques, mécaniques et élastiques d'un matériau composite (le cas ici par exemple : polymère renforcé par des fibres à Canne), dépendent du type et de la qualité des matières premières utilisées et de la technologie employée pour le traitement des fibres. Le polymère fournit la résistance primaire aux produits chimiques, pendant que le composant de renforcement (fibres à Canne) apporte sa résistance mécanique. Il est donc vital que de définir le type ainsi que les caractéristiques des matières premières afin d'entamer la fabrication d'un quelconque composite, et de vérifier qu'ils se conforment bien aux caractéristiques et propriétés attendues d'un tel composite.

Comme pour les matériaux métalliques, les polymères ne sont pas utilisables à l'état pur. Pour les rendre utilisables comme matériaux industriels, certains additifs sont rajoutés

aux polymères et le semi-produit obtenu est appelé plastique. Dans le domaine des composites à matrice organique, on considère généralement deux grandes catégories de polymères :

- **↓** les thermoplastiques (TP) et
- **les thermodurcissables (TD).**

La plupart des composites à matrice organique sont fabriqués à partir de résines thermodurcissables sous toutes leurs formes, mais la forme liquide a été souvent choisie car elle favorise l'imprégnation des fibres à la température ambiante. On peut probablement expliquer de cette façon le choix initial de matières thermodurcissables plutôt que celui des matières thermoplastiques. Celles-ci possèdent pourtant les caractéristiques mécaniques nécessaires pour constituer des matrices intéressantes pour les composites, comme le montrent les études et les développements industriels actuels [7].

Aussi, il est important de bien situer les différences fondamentales de ces deux types de matrices afin de bien appréhender le comportement mécanique spécifique de chaque type de composite (tableau I.2). La distinction principale entre TP et TD réside dans la façon dont le polymère se construit à partir du monomère. L'assemblage ou l'enchaînement des monomères détermine pratiquement toutes les propriétés mécaniques et physiques du plastique résultant ainsi que les procédés de mise en forme (combinaison chauffage/pression) en produit industriel :

- \* Les thermodurcissables présentent une structure tridimensionnelle. La polymérisation induit un pontage des macromolécules et cette structure se solidifie de façon définitive lors du chauffage selon la forme souhaitée. Pour le matériau obtenu après mise en œuvre, les liaisons entre macromolécules sont des liaisons chimiques fortes : cette transformation est irréversible.
- \* Les thermoplastiques présentent une structure linéaire (ou légèrement ramifiée) enchevêtrée qui ne résulte pas d'une polymérisation. Lors de la mise en forme par chauffage, les macromolécules se replient puis se bloquent au cours d'un refroidissement d'où une solidification. Pour le matériau obtenu après mise en œuvre, les liaisons entre macromolécules sont des liaisons physiques faibles de type Van Der Waals : cette transformation est réversible.

**Tableau I. 2**: principales différences entre les thermodurcissables et thermoplastique [58]

| Matrices                   | TD                             | TP                          |
|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Etat de base               | Liquide visqueux à polymériser | Solide prêt à l'emploi      |
| Stockage                   | Réduit                         | Illimité                    |
| Mouillabilité des renforts | Aisée                          | Difficile                   |
| Moulage                    | Chauffage continu              | Chauffage + refroidissement |
| Cycle                      | Long (polymérisation)          | Court                       |
| Tenue au choc              | Limitée                        | Assez bonne                 |
| Tenue thermique            | Bonne                          | Réduite (sauf nouveau TP)   |
| Chutes et déchets          | Perdus ou utilisés en charges  | Recyclables                 |
| Conditions de travail      | Emanations de solvants         | Propreté                    |

## I.3.2. La résine polyester

Chimiquement on définit une résine de polyester comme étant le produit de la réaction d'un acide polybasique et d'un alcool poly hydrique pour donner une multitude de liaisons ester. Le polyester ainsi formé peut être classé dans l'une des catégories qui suivront et ce selon les types d'acides et d'alcools utilisés ainsi que d'autres modifications qu'aurait subi la structure du polyester. Les catégories de polyester :

- > Polyester insaturé
- Mousse de polyester
- Plastifiants
- ➤ Alkydes
- > Fibres et films

Dans ce paragraphe, ne sont traités que les polyesters insaturés [56]. Ainsi on définit un polyester insaturé, comme étant une résine linéaire de polyester basée sur les acides dibasiques et les alcools di-hydriques ayant la capacité de se réticuler avec des monomères de vinyle dans le but de produire des copolymères thermodurcissables.

Figure I.26. : Formules chimiques des 3 molécules précurceuses du monomère.

L'acide insaturé -dont l'explication de la fonction viendra ultérieurement- réagira à l'extrémité du glycol, l'autre extrémité du glycol réagit avec le deuxième acide (l'acide fumarique). Et aux deux extrémités de ces deux acides sont alors greffés encore deux glycols, sur lesquels sont alors greffés deux acides supplémentaires, et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'une chaîne polymère.

La température et le temps de "cuisson" maintenu dans le réacteur détermineront la longueur d'une telle chaîne. Une molécule d'eau (H<sub>2</sub>O) se voit expulsée pour chaque lien formé à l'issue de cette réaction. Mais et puisque dans des conditions particulières l'irréversibilité d'une telle réaction peut avoir lieu, cette molécule (H<sub>2</sub>O) pourtant expulsée à l'issue de cette réaction, peut réintégrer de nouveau la chaîne en brisant le lien et entamer une action de corrosion.

**Figure I.27.** : Schéma de réaction chimique préparant à la production du monomère.

Voici ci-dessous au final, la formule chimique du polyester insaturé final obtenu.

Figure I.28: Formule chimique de la résine du polyester insaturé.

Mais afin de s'opposer à cet inconvénient dangereux dans ce type de réaction, il est impératif de prendre des mesures en utilisant une des deux façons suivantes:

- ❖ la première façon consiste à orienter le branchement des composants de base pour aboutir à un obstacle stérique (tel une barrière de protection) autour du lien;
- ❖ l'autre façon de procéder consiste à changer le type de lien ; le lien ester sera remplacé par un lien d'éther : par exemple la résine bi phénolique, prend place au lieu d'un acide saturé du type phtalique. Ce composé est greffé sur le glycol avec un lien éther qui peut être difficilement hydrolysable.

En insérant les groupes d'ester vinylique à la place de l'acide fumarique, le nombre de liaisons ester par unité de longueur de la chaîne polymère se voit réduit. Et donc, des progrès intéressants ont été obtenus par cette manière d'opérer, avec des résines d'ester vinyliques.

#### I.3.3. Résine pour usage général

La résine ortho-phtalique est une résine de large usage, mais qui cependant ne peut pas résister aux lourdes charges avec aussi une faible résistance à la corrosion. Ces résines sont à base soit d'acide orthophtalique ou sinon à base de mélanges d'acides phtaliques dont majoritairement l'acide orthophtalique.

Ces résines ne seront utilisées uniquement que lorsque les températures élevées ou les grands efforts et contraintes ne sont pas envisagés. En effet, les résines ortho phtaliques sont plutôt fragiles et ne devraient donc être utilisées que dans des structures non soumises à des efforts d'impact ou de fatigue.

Nouvellement, les grandes compagnies fabriquant ce genre de résine, ont nettement amélioré les propriétés des résines ortho phtaliques grâce à de nouvelles formulations et à de nouveaux traitements. Ainsi, la fabrication des tuyaux travaillant à température ambiante, ou même pour l'usage eau de mer, s'effectue avec la résine ortho-phtalique.

L'utilisation des résines orthophtaliques est néanmoins limitée à ces installations d'eau conçues pour une durée de vie ne dépassant pas les 10 ans, en raison de leur résistance réduite à l'hydrolyse et au vieillissement conséquent.

#### I.3.4. Résines avec une haute résistance mécanique

Quoiqu'il soit erroné de parler de résines ayant une haute résistance mécanique, puisque c'est toujours le renforcement qui détermine cette propriété particulière, il faut se rappeler que la résine a une part très importante dans les caractéristiques finales des stratifiés. De divers points de vue (haut module d'élasticité, de bonnes propriétés de mouillage, résistance au vieillissement et au vieillissement climatique, résistance au fluage, et ainsi de suite), les résines à base d'acide isophtalique produisent des stratifiés possédant de très bonnes propriétés d'utilisation.

En particulier, les résines iso phtaliques trouvent leur usage final le plus approprié dans la fabrication des tuyaux pour transporter les rejets liquides, l'eau potable et l'eau de mer, en surface ou en souterrain.

En fait elles sont particulièrement résistantes aux substances corrosives dissoutes dans la terre, à la plupart des sels et aux acides pas fortement oxydants aux concentrations moyennes.

- a) Les résines iso phtaliques sont obtenues par un processus en deux étapes :
  - Au cours de la première étape, a lieu une réaction entre l'acide iso phtalique, les dialcools et les diacides.
  - ➢ dans la deuxième étape, une réaction du pré polymère isophtalique avec de l'anhydride maléique jusqu'à une conversion de 95% environ.

Cette technique mène aux polymères avec un pourcentage plus élevé en liens doubles de carbone-carbone à l'extrémité de la chaîne moléculaire.

**b**) Avec le processus en une étape standard de condensation, les liaisons doubles C=C sont aléatoirement distribuées le long des chaînes moléculaires et sont donc moins réactives. Les insaturations en bout de chaîne sont plus réactives et conduisent aux copolymères avec des densités de réticulation plus régulières, une structure réticulaire plus large et par conséquent un allongement à la rupture plus important que ceux des copolymères avec des insaturations aléatoirement distribués.

#### I.3.4.1. Monomères de réticulation [56]

En plus de leurs fonctions de solvant pour les molécules de haute viscosité, les monomères sont employés pour copolymériser les points de non-saturation dans le polyester linéaire, mais aussi pour développer la structure réticulée ou thermodurcissable. Cela sous entend que le monomère relie les diverses chaînes du polymère composé par des ponts

appelés "ponts styrène", et le styrène se greffe à son tour sur l'acide pour former une structure tridimensionnelle très compacte qui est très difficile à séparer d'autres substances.

La longueur et les réticulations (branchements) des chaînes tridimensionnelles conditionnent les caractéristiques mécaniques (notamment la flexion) de la résine.

Le styrène est le monomère le plus t utilisé dans la réticulation du polyester insaturé, si l'on tient compte d'un certain nombre de propriétés telles que le coût, la compatibilité, la réactivité et la volatilité.

Les potentiels de réactivité indiquent que les réactions entre le styrène et les acides insaturés se produisent plus probablement que les réactions acides - acide ou monomère styrène - monomère styrène.

Les polyesters avec des taux élevés en acide insaturé, exigent généralement une teneur (en poids) en styrène inférieure (20-40%) pour des résistances physiques maximum.

#### I.3.4.2. INITIATEURS

La réaction chimique appelée "copolymérisation", est le processus par lequel les résines du polyester sont converties de l'état liquide à l'état solide. Le monomère dans lequel la résine de polyester est dissoute réagit avec les groupements insaturés c=c dans les chaînes de polyester pour former un polymère réticulé thermodurcissable.

Cette réaction de copolymérisation est une réaction d'addition, car aucun sous-produit volatil n'est libéré à l'issue de la réaction. L'ouverture des doubles liaisons dans la chaîne de polyester ou dans le monomère, est activée par un mécanisme de réticulation à radicaux libres; ces radicaux activés obtiennent l'ouverture d'autres doubles liaisons par addition à un des électrons libérés de la double liaison, et en libérant l'autre électron afin de former un nouveau radical libre.

Cette réaction en chaîne, commence par l'introduction dans la résine activée de ce qu'on appelle catalyseur qui, en se décomposant dans les radicaux libres fortement réactifs, ensemence les réactions à radicaux libres avec à la fin la polymérisation dans la masse entière. A cet effet le terme "catalyseur" est mal approprié, car les radicaux libres produits par sa décomposition deviennent une partie entière du réseau du polymère, et ne sont pas récupérés à la fin du processus; De telles substances sont appelées plutôt des "initiateurs".

Les substances les plus communément utilisées pour lancer la réaction de polymérisation, sont les peroxydes organiques (voir les exemples) :

Figure I.29: Formules chimiques d'exemples d'initiateurs de polymérisation.

# I.3.4.3.Les accélérateurs ou (promoteurs) :

Des composés appelés accélérateurs " (ou promoteurs") sont ajoutés au système de résine pour accélérer la décomposition du peroxyde en radicaux libres.

Les accélérateurs utilisés pour les catalyseurs peroxydes sont :

- ✓ Les amines quaternaires
- ✓ Les sels métalliques
- ✓ Les anilines
- ✓ Les mercaptans [56]

Les accélérateurs produisent des radicaux libres peroxydes dans des réactions redox, mais ils peuvent aussi à basse température être une source de radicaux libres.

Voici ci-dessous la réaction d'un exemple simple de mécanisme redox entre des métaux de transition (ex : cobalt) et des peroxydes de cétone :

$$R - OOH + Co^{+2} \longrightarrow RO^{\circ} + OH + Co^{+3}$$
 $R - OOH + Co^{+3} \longrightarrow ROO^{\circ} + H^{+} + Co^{+2}$ 

#### I.3.4.4. Les inhibiteurs

Il est important de noter que les solutions de polyesters dont les monomères sont insaturés (Polyester insaturé: UP en anglais) sont fortement réactives à la chaleur, à la lumière, à la contamination et à d'autres facteurs ;

Ces facteurs, peuvent déclencher la réaction de réticulation par le biais du mécanisme de formation des radicaux libres, et cela développerait rapidement une structure de gel.

Cette la gélification prématurée de la résine peut être évitée - lors de périodes de stockage prolongées dans des conditions normales, en incorporant des structures chimiques

qui peuvent réagir rapidement avec les radicaux libres et les empêcher de réagir avec d'autres doubles liaisons. Donc ils contribuent à la stabilité du stockage des résines.

Ces structures sont appelées "inhibiteurs" :

Ces inhibiteurs, peuvent aussi être employés dans la régulation du temps de gélification et de la vie en pot des résines, une fois avoir ajouté les catalyseurs de radicaux libres.

#### Les inhibiteurs sont divisés en deux classes :

#### o <u>la première classe</u> : Les inhibiteurs avec une activité constante :

Leurs réaction avec les catalyseurs de radicaux libres ne dépend entièrement pas de la température, et ce pour un stockage normal et des gammes habituelles de durcissement. La quantité totale de ce type d'inhibiteur est consommée lors de la réaction avec les radicaux libres, mais le produit résultant n'a aucun effet supplémentaire dans la réaction. L'hydroquinone est un exemple de ce type d'inhibiteur.

#### o la deuxième classe : Les inhibiteurs thermosensibles :

Ce type d'inhibiteurs réagit à la température normale de stockage avec les radicaux libres, mais si la température est élevée, ces inhibiteurs se décomposent pour ne plus devenir efficaces. Le tertiaire-butyle -catéchol est parmi les plus connus de tels inhibiteurs.

#### I.3.5. Le mécanisme de polymérisation

Une fois le catalyseur et l'inhibiteur auront consommé les radicaux libres, la polymérisation s'exécute dans le système de monomère de polyester par addition.

Trois réactions possibles dans le système de monomère le plus simple :

- ✓ L'homo-polymérisation des unités monomères
- ✓ L'homo-polymérisation de la non-saturation dans la chaîne de polyester
- ✓ La copolymérisation du monomère et de la non-saturation dans la chaîne de polyester.

On peut résumer Le système de durcissement (appelé aussi cuisson), par une schématisation en trois étapes :

#### 1/La réaction d'amorçage :

Une fois le catalyseur ajouté au système de résine, le processus de durcissement commence dès que le catalyseur se décompose en radicaux libres, ces derniers activent les doubles liaisons de la résine et du monomère.

#### 2/ La réaction de propagation

Durant cette réaction de propagation de la polymérisation dans le système de résine, les doubles liaisons activées s'ajoutent à d'autres doubles liaisons insaturées (croissance de la chaîne) jusqu'une ou plusieurs réactions finales possibles se produisent, et là on sera arrivé à la phase de terminaison.

et enfin

#### 3/ la réaction de terminaison de chaîne

Les réactions principales qui terminent la croissance de polymère sont :

 a) \* Dismutation : le transfert d'un hydrogène à partir du carbone alpha d'un radical libre pour former une double liaison à l'extrémité de l'autre carbone

**b)** \* *Copulation* : l'addition de deux chaînes croissantes, chacune avec les radicaux libres terminaux, pour former une chaîne continue :

c) \* Déplétion : cette réaction se produit lorsqu'il n'y a plus de molécules disponibles pour la réaction, car soient elles ont toutes été consommées par réaction avec d'autres molécules ou soit que l'immobilité dans le système empêche les molécules activées en contact avec d'autres groupes réactifs.

## I.3.6.Propriétés générales

Ces propriétés ainsi que les valeurs données ci-après sont considérées comme informations générales caractérisant les différents types de résines thermodurcissables de polyester, et pas spécialement la résine utilisée dans le présent travail (résine isophtalique).

Mais les propriétés recommandées et les notes spécifiques concernant les résines d'utilisation la plus commune (résine isophtalique) dans le processus de fabrication continue entre autres des tuyaux PRV sont mentionnées ultérieurement.

# I.3.6.1. Propriétés des résines liquides

#### a) Indice d'acidité:

C'est par définition le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire pour neutraliser l'acide contenu dans un gramme de résine. Cet indice, permet de mesurer directement le degré de poly estérification, car les groupes acides combinés avec des groupes d'hydroxyle (-OH) ne peuvent réagir avec le KOH. L'indice d'acidité et le poids moléculaire de la chaîne de polyester sont inversement proportionnels.

#### b) La Viscosité:

Elle est très importante car :

- ➤ elle conditionne la possibilité d'obtenir un bon mélange avec le catalyseur, les accélérateurs et les inhibiteurs (avec des pourcentages très bas en ce qui concerne la résine)
- elle facilité le pompage
- > elle ne permet qu'un faible emprisonnement de l'air
- > elle permet une mouillabilité optimale.

La viscosité dépend de trois facteurs :

- du poids moléculaire
- du pourcentage en poids de monomère
- de la température.

N.B : L'addition d'un peu de styrène peut réduire la viscosité de la résine (s'il est préférable de la réduire), mais cela engendrera un effet négatif qui est la réduction de

l'allongement à la rupture. Mais on peut agir sur la température du processus si cela est possible, si l'on veut modifier la viscosité.

#### c) La Réactivité:

La totalité des paramètres qui décrivent la courbe de polymérisation est appelé la réactivité de la résine; elle dépend directement de :

- ➤ type de l'accélérateur, du type du catalyseur et du type de l'inhibiteur, ainsi que de leur composition
- ➤ de la température et
- > du rapport masse-volume de l'échantillon.

Si l'on veut comparer les réactivités de polyesters différents, il faut prendre les mêmes formules, la même température, la même géométrie et les mêmes masses égales des échantillons.

Les paramètres importants à chercher sont :

- > le temps de gel,
- > le temps entre le gel et le pic exothermique,
- le pic de température.

Le temps de gel est influencé par les charges et les pigments qui peuvent le faire augmenter ou le prolonger ou alors sans effet. Si les charges et les pigments utilisés ne sont pas spécifiques, il est recommandé de faire des tests.

Quelques traces de ces composés (les plus connus sont le cuivre et ses sels, le soufre, le caoutchouc avec les phénols, la plupart des formes de noir de charbon et le méthanol) peuvent déclencher ou arrêter le mécanisme de la polymérisation ou l'effet des inhibiteurs.

**Tableau I.3:** Les caractéristiques générales des résines liquides du polyester

| Caractéristiques             | Unités de mesure   | Orthophalique | Isophthalique | Biphénolique<br>souple | Vinylester      |
|------------------------------|--------------------|---------------|---------------|------------------------|-----------------|
| Teneur du<br>monomère        | %                  | 40±1          | 45±2          | 50±2                   | 45 <u>±</u> 2   |
| Type de monomère             |                    | Styrène       | Styrène       | Styrène                | Styrène         |
| Viscosité, 25°C              | cps                | 350±50        | 370±100       | 300±100                | 350±100         |
| Masse<br>spécifique,<br>25°C | gr/cm <sup>3</sup> | 1.1           | 1.12          | 1.02                   | 1.04            |
| Indice d'acidité             | mg KOH/gr          | 25±5          | 15 <u>±</u> 5 | 6 <u>±</u> 2           | 10±3            |
| Hydroxyle n°                 | mg KOH/gr          | <30           | <25           | <25                    | <25             |
| Temps de gel                 | min                | 25±5          | 20 <u>±</u> 5 | 25±5                   | 25±5            |
| Température du pic           | °C                 | 175±10        | 180±10        | 165±10                 | 150 <u>±</u> 10 |

#### I.3.6.2. Propriétés de la résine durcie (ou polymérisée)

Lors du choix d'une résine, les principales propriétés les plus intéressantes sont :

Les caractéristiques mécaniques :

- ♣ Résistance à la traction (TS) et module de traction (TM)
- ♣ Résistance à la flexion (FS) et module de flexion (FM)
- **4** Elongation sous traction
- Dureté
- **♣** Température de déformation thermique

# La résistance chimique :

- ♣ Résistance aux conditions alcalines
- ♣ Résistance aux conditions réductrices ou oxydantes des acides
- ♣ Résistance aux solvants

Le tableau I.4. résume les principales caractéristiques mécaniques des quatre principales résines durcies les plus utilisées dans les applications industrielles.

Tableau I. 4 : Principales Caractéristiques mécaniques des résines durcies.

| Caractéristiques            | Unité de mesure    | Orthophtalique | Isophthalique | Type souple biphénolique | Vinylester |
|-----------------------------|--------------------|----------------|---------------|--------------------------|------------|
| M1asse spécifique<br>à 25°C | gr/cm <sup>3</sup> | 1,2            | 1,2           | 1,12                     | 1,12       |
| Dureté Barcol               | -                  | 35 ± 5         | >40           | >35                      | >35        |
| Temp. trans. du verre       | °C                 | > 100          | > 120         | >120                     | > 130      |
| Temp.déformation thermique  | °C                 | > 90           | > 95          | > 90                     | > 98       |
| Allongement sous traction   | %                  | $2,5 \pm 0,5$  | > 2           | > 3                      | > 3        |
| Résistance à la traction    | N/sq.mm            | 80 ± 10        | > 90          | > 60                     | > 80       |
| Module de traction          | -                  | >3800          | >3900         | 3100                     | 3300       |
| Resistance à la flexion     | N/sq.mm            | 110            | >130          | >120                     | >120       |
| Module de flexion           | -                  | 3800           | >3000         | 3100                     | >3000      |
| Retrait volumique           | %                  | 9 ± 0,5        | 9 ± 0,5       | 7 ± 1                    | 7 ± 1      |
| Absorption de l'eau à 20°C  | % à 20°C           | < 0,5          | < 0,2         | < 0,1                    | < 0,1      |
| Absorption de l'eau à 100°C | % à100°            | < 2            | < 1           | < 0,5                    | 0,5        |

Pour résumer séparément toutes les propriétés des résines isophtalique et orthophtalique, de manière à être la plus pratique possible, les tableaux I.5. et I.6 présentent les valeurs de leurs principales caractéristiques selon les procédures standard.

**Tableau I. 5** : Résine isophtalique pour le revêtement

| Caractéristiques                      | Procédure<br>standard | Unité       | Valeurs | Tolérance |
|---------------------------------------|-----------------------|-------------|---------|-----------|
| Masse spécifique<br>du liquide à 25°C | ASTM D 1298           | gr/cu.cm    | 1.06    | ± 0.02    |
| Masse spécifique<br>du solide à 25°C  | ASTM D 792            | gGr/cu.cm   | 1.16    | ± 0.02    |
| Viscosité à 25°C                      | ASTM D 2393           | mPa.s       | 400     | ± 100(a)  |
| Temps de gel                          | ASTM D 2471           | min.        | 7       | ± 3(b)    |
| Temps du pic de<br>gel                | ASTM D 2471           | min.        | 15      | ± 3(b)    |
| Température de pic                    | ASTM D 2471           | °C          | 170     | ± 15(b)   |
| Indice d'acidité                      | ASTM D 1639           | mg KOH / gr | 17      | ± 3       |
| Teneur en<br>styrène                  |                       | % poids     | 41      | ± 2       |
| Retrait volumique                     | ASTM D 2566           | %           | 9       | ± 0.5     |
| Transition vitreuse                   | ASTM D 3418           | ° C         | 130     | ± 10      |
| H.D.T.                                | ASTM D 648            | °C          | 93      | ±20(c)    |
| Dureté Barcol                         | ASTM D 2583           | ° Barcol    | 40      | ± 5       |
| Résistance à la traction              | ASTM D 638            | MPa         | 63      | ± 10      |
| Module de traction                    | ASTM D 638            | MPa         | 3100    | ± 100(d)  |
| Allongement à la rupture              | ASTM D 638            | %           | 6.5     | ± 0.5(d)  |
| Résistance à la flexion               | ASTM D 790            | MPa         | 90      | ± 10      |
| Module de flexion                     | ASTM D 790            | MPa         | 3900    | ± 100(d)  |
| Absorption d'eau                      | ASTM D 570            | % poids     | 0.2     | /         |

#### Remarque:

- (a) à 25°C, mandrin 1, t/min. 10
- (b) à 25°C, avec 0.5% de naphténate de cobalt à 6% et 1 % de Butanox M60
- (c) après durcissement dans le four à 80°C pendant 30 minutes

# (d) échantillons pré durcis à 100°C durant 3 heure

Quoi que cette résine orthophtalique ne soit pas utilisée dans la présente étude, il est toujours utile de dresser ce tableau pour la comparaison, comme il peut servir aussi pour une éventuelle utilisation.

**Tableau I.6 :** Résine orthophtalique pour stratifié structural.

| Caractéristiques                      | Procédure<br>standard | Unité       | Valeurs | Tolérance |
|---------------------------------------|-----------------------|-------------|---------|-----------|
| Masse spécifique<br>du liquide à 25°C | ASTM D 1298           | gr/cu.cm    | 1.12    | ± 0.02    |
| Masse spécifique du solide à 25°C     | ASTM D 792            | gr/cu.cm    | 1.16    | ± 0.02    |
| Viscosité) à 25°C                     | ASTM D 2393           | mPa.s       | 400     | ± 100(a)  |
| Temps de gel                          | ASTM D 2471           | min.        | 14      | ± 3(b)    |
| Temps de pic de gel                   | ASTM D 2471           | min.        | 7       | ± 3(b)    |
| Température de pic                    | ASTM D 2471           | °C          | 185     | ± 15(b)   |
| Indice d'acidité                      | ASTM D 1639           | mg KOH / gr | 22      | ± 3       |
| Teneur en styrène                     |                       | % poids     | 41      | ± 2       |
| Retrait volumique                     | ASTM D 2566           | %           | 9       | ± 0.5     |
| Transition vitreuse                   | ASTM D 3418           | °C          | 130     | ± 10      |
| H.D.T.                                | ASTM D 648            | ° C         | 80      | ± 20(c)   |
| Dureté Barcol                         | ASTM D 2583           | ° Barcol    | 40      | ± 5       |
| Résistance à la traction              | ASTM D 638            | MPa         | 72      | ± 10      |
| Module de traction                    | ASTM D 638            | MPa         | 3100    | ± 100(d)  |
| Allongement à la rupture              | ASTM D 638            | %           | 4       | ± 0.5(d)  |
| Résistance à la flexion               | ASTM D 790            | MPa         | 90      | ± 10      |
| Module de flexion                     | ASTM D 790            | MPa         | 3900    | ± 100(d)  |
| Absorption d'eau                      | ASTM D 570            | %           | 0.45    | /         |

# Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Mercier J P, Zambelli G et Kurz W; « Introduction à la science des matériaux »; 3eme édition (2002).
- [2] Rokbi M, Osmani H, Imad A; «Effect of chemical treatment on flexure properties of natural fiber reinforced polyester composite»; Procedia Eng, 10: 2092–2097 (2011).
- [3] Satyanarayana K G, Arizaga GGC, Wypych F; « Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers »; Progress in Polymer Science, 34, 982–1021 (2009).
- [4] Hammiche D; « synthèse d'un nouvel agent de couplage PVC-g-MA et son utilisation dans les composites PVC/Alfa»; mémoire de magister, BEJAIA (2010).
- [5] Schwarzinger C, Leidl M, Putz R; « Analysis of wood polymer composites by two-stage pyrolysis–GC/MS »; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 83: 213–219 (2008).
- [6] Perrot Y; « Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance Cas des résines polyester limitant les émissions de styrène » ; Thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud,France (2006).
- [7] Berreur L, De Maillard B, Nösperger S; « L'industrie française des matériaux composites»; Etude stratégique réalisée par Nodal Consultants pour le compte de la DiGITIP / SIM, ministère de l'économie des finances et de l'industrie (2002).
- [8] Aliprandi G; «Matériaux réfractaires et céramiques techniques»; Edition Septima, France, 489-519(1989).
- [9] Kneveler M; « Mise en œuvre des matériaux composites »; Institut Catholique d'arts et Metiers (2006).
- [10] Gay D; « Matériaux composites »; Édition Hermes (1999).
- [11] Jones RM; «Mechanics of composite materials»; Mc Graw-Hill Company (1975).
- [12] Centre d'animation régional en matériaux avancés ; glossaire des matériaux composites (2004).
- [13] Dufressure A; « Etude de l'interface/interphase des composites modèles DGEBA-DDA/bille de verre d'informations sur les agromatériaux et les biopolymères » ; chargé de mission VANAPA (2006).
- [14] Callister WD; «Science et Génie des matériaux»; Edition Dunod, Mont-Royal, Québec, p. 463 (2001).

- [15] Aucher J; « Etude comparative du comportement composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable »; Engineering Sciences, Thèse de doctorat, INSA de Rouen, France (2009).
- [16] SEYNI A; « Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage » ; Thèse de doctorat, Université de Toulouse,France (2008).
- [17] Flamin C; « recherche d'informations sur les agromatériaux et les biopolymères»; chargé de mission VANAPA (2006).
- [18] L'usine Nouvelle n°3060, Juin (2007).
- [19] Ragoubi M, Molina S, Béatrice G, Andres M; « Evaluation of mechanical behavior of Hemp-PP composites materials under plasmatic surface modification»; compte rendu des JNC 16- Toulouse (2009).
- [20] Berthelot J M; « matériaux composites, comportement mécanique et analyse des structures » ; 4eme édition, thec et doc, Lavoisier (2005).
- [21] Deo CR; «Preparation and characterization of polymer matrix composite using natural fiber lantana»; Thèse de doctorat, camara, Inde (2010).
- [22] Ververis C, Georghiou K, Christodoulakis N, Santas P, Santas R; « Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their Suitability for paper production »; Industrial Crops and Products, 19: 245–254 (2004).
- [23] Nardin M; « interface fibre-matrice dans les matériaux composites application aux fibres végétales » ; revue des composites et des matériaux avancés, Vol 16 : 49-61(2006).
- [24] Charle K, Morvan C, Bréard J, Jernot JP, Gomina M; « Etude morphologique d'un composite naturel : la fibre de lin » ; Revue des composites et des matériaux avancées, Vol 16 : 11-24 (2006).
- [25] Meirhaeghe C; «Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France»; Rapport Ademe/FRD (Fibres Recherche Développement), Troyes, France (2011).
- [26] Rowell R M, Jacobson R, O'dell J L; «Use of Natural Fibers in Resin Transfer molding»; Proceding of 3rd. International Conference on Wood fiber plastic Composites, Madison, USA, 137-140 (1995).
- [27] Le Duc A, Vergnes B, Budtova T; « Polypropylene/natural fibres composites: Analysis of fibre dimensions after compounding and observations of fibre rupture by rheo-optics»; Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 42: 1727-1737 (2011).
- [28] Rong M Z, Zhang M Q, Liu Y, Yang G C, Zeng H M; «The Effect of fiber Treatment on the Mechanical Properties of Unidirectional Sisal- Reinforced Epoxy Composites»; Composites Science and Technology, 61: 1437–1447 (2001).

- [29] Kabir MM, Wang H, Lau KT; « Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites»; Compos Part B: Eng, 43: 2883–2892 (2012).
- [30] Krässig H; « Cellulose Structure, Accessibility and Reactivity»; Polymer Monographs, Volume 11 Edition Huglin, M.B.Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam (1993).
- [31] Siqueira G, Bras J, Dufresne A; «Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications »; Polymers 2: 728-765(2010).
- [32] Loan D T T; «Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices»; Thèse de doctorat, l'université de Dresden, Allemagne (2000).
- [33] Baley C; « Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase »; Composites Part A Applied Science and Manufacturing, 33: 939-948 (2002).
- [34] Emons A M C; « Helicoidal microfibril deposition in a tip-growing cell and microtubule alignment during tip morphogenesis: a dry-cleaving and freeze-substitution study»; Canadian Journal of Botany, 67: 2401-2408(1989).
- [35] Eichhorn S J, BailliE C A, ZafeiropouloS N, Mwaikambo L Y, Ansell M P, Entwistle K M, Herrera-franco P J, Escamilla G C, Groom L, Hughes M, Hill C, Rials T G, Wild P M; «Review: Current international research into cellulosic fibres and composites»; J Mater Sci, 36: 2107–2131(2001).
- [36] Omrani P; « Amélioration et nouvelle technologie de soudage linéaire et rotatif du bois »; Thèse de doctorat, Université de Henri Poincare, Nancy 1, France (2009).
- [37] Dalour M, Beg H; «The Improvement of Interfacial Bonding, Weathering and Recycling Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites»; Thèse de doctorat, University of Waikato, Hamilton, New Zealand (2007).
- [38] John M J,Thomas S; «Rubber Nanocomposites:Preparation,Properties and Applications»; Chapitre 8, Sabu Thomas and Ranimol Stephen (Ed), John Wiley & Sons Pte Ltd (2010).
- [39] Do Thi V V; « Matériaux composites à fibres naturelles / polymere biodégradables ou non ; Food and Nutrition » ; Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France (2011).
- [40] Mitra G B, Mukerjee P S; «X-Ray diffraction study of fibrous polymers /Degree of paracristallinity a new parameter for characterizing fibrous polymers»; Polymer, 21: 1403-1409 (1980).
- [41] Kim D Y , Nishiyama Y, Wada S, Kuga M, Okano T; « Thermal decomposition of cellulose crystallites in wood »; Holz forching, 55(5): 521-524 (2001).
- [42] Fengel D, Wegener G; «Wood chemistry ultrastructure and reactions»; Edition K.V. Sarkanen et G.H. Ludwig, Wiley Interscience, p. 106 (1984).

- [43] Shimizu K, Shiraishi N; « Chemistry of hemicelluloses, Wood and cellulosic chemistry»; Edition D. N-S. Hon. 177-214 (1991).
- [44] Mazumdar A K; «A note on the hemicelluloses of some bast fibers, Journal of Scientific and Industrial Research»; 14: 542-544(1955).
- [45] Ramarad S; «Preparation and properties of kenaf bast fiber filled plasticized Poly lactic acid composites»; Master, Malaysia (2008).
- [46] John M J, Anandjiwala R D; «Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites»; Polymer composites,187-207 (2008).
- [47] Bledzki, A K, Gassan J; « Composite reinforced with cellulose based fibers»; Progress in Polymer Science, 24: 221-274 (1999).
- [48] Sedan D;« Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite»; Thèse de doctorat, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges, France (2007).
- [49] Alarcón-Gutiérrez E; « Influence de facteurs abiotiques sur la régulation des paramètres microbiens impliqués dans la dégradation de la matière organique d'une litière forestière méditerranéenne» ; Thèse de doctorat, Faculté des Sciences et Techniques, L'université Paul Cézanne, France (2007).
- [50] Bledzki A K, Gassan J; « Composites reinforced with cellulose based fibres»; Prog. Polym. Sci. 24: 221-274 (1999).
- [51] Gandini A, Belgacem M.N; «La chimie des substances renouvelables»; L'actualité chimique, 6-14 (2002).
- [52] T echnobel company.

# **Chapitre II**

# Protocoles expérimentaux

L'objectif de cette partie est de présenter tous les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude et de les détailler afin que les résultats soient reproductibles et éviter toute bibliographie non utilisée dans cette étude. De la préparation des composites jusqu'aux techniques de caractérisation des fibres et des composites en passant par les différents traitements chimiques des fibres à canes l'accent est surtout mis prioritairement sur les plus importants d'entre eux.

#### **Sommaire**

| II. 1. Préparations des fibres a cannes et des composites               | 47  |
|---|-----|
| II.1.1. Préparation et conditionnement des fibres                       | 47  |
| II.1.2. Préparation des mats et de composites                           | 50  |
| II.1.2.1. Introduction  | 50  |
| II.1.2.2. Influence du taux de renfort                                  | 50  |
| II.1.2.3. Influence de la morphologie                                   | 51  |
| II.1.2.4. Influence de l'orientation et de la dispersion du renfort     | 51  |
| II.1.2.5. Préparation des composites                                    | 52  |
| II.2. notion d'adhésion et traitements chimiques des FIBRES A CANNES    | 56  |
| II.2.1.1. Adhésion par mouillage ou adhésion thermodynamique            | 57  |
| II.2.1. Phénomènes d'adhésion   | 57  |
| II.2.1.2. L'adhésion mécanique  | 57  |
| II.2.1.3. L'adhésion chimique   | 57  |
| II.2.1.4. L'adhésion électrostatique                                    | 57  |
| II.2.1.5. l'adhésion de la diffusion                                    | 58  |
| II.2.1.6.synthèse   | 58  |
| II.2.1.Traitement alcalin des fibres à canne.                           | 58  |
| II .2.2.Traitement au Permanganate de potassium                         | 59  |
| II.2.3.Traitement à l'acide acétique / anhydride acétique (Acétylation) | 58  |
| II.2.4.Traitement au dichromate de potassium.                           | 59  |
| II.3. caractérisation chimique et physique de la fibre                  | 60  |
| II.3.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)     | 60  |
| II.3.2.Analyse des fibres par MEB et des faciès des composite           | par |
| microphotographie   | 61  |
| II.3.3 Analyse par rayons X (DRX)                                       |     |
| II.3.4.L'absorption d'humidité  | 65  |
| II 4 ESSAIS MECANIOLIES   | 67  |

# II. 1. PREPARATIONS DES FIBRES A CANNES ET DES COMPOSITES

# II.1.1. Préparation et conditionnement des fibres

Les fibres à Canne sont extraites des tiges de l'Arundo donax L., famille des Poacea, laquelle est souvent confondue avec les roseaux et le bambou. Cette herbe vivace est un hydrophyte poussant le long des lacs et des rivières et notamment dans les deux rives du bassin méditerranéen. Elles sont aussi abondantes dans la région de Hodna (M'SILA) en grandes quantités notamment le long de la rivière Ksob dont elle tire leur nom.



Figure II.1 : Les tiges de l'Arundo donax

Les matières premières ont été collectées à partir des tiges de canne (figure II.1) dans la région de Hodna (Algérie) au cours de la période de Mars-Avril 2013. Les tiges exemptes de feuilles ont été utilisées dans cette étude.

Les tiges de la plante fraîche avaient des diamètres moyens externes et internes de 23 mm et 15 mm respectivement. Les tiges dont les longueurs variaient de 150 à 220 cm, ont été coupées en petits morceaux semi-cylindriques (figure II.2).

L'analyse chimique de l'ensemble du matériau de la tige (à l'exclusion des nœuds et inter- nœuds) a révélé les taux suivants : 43% de cellulose (structure α-cellulose), 20% des hémicelluloses, 17% de lignine et de substances minérales, et de 1,9% de cendres, telle que rapportée par Fiore et al. [1].

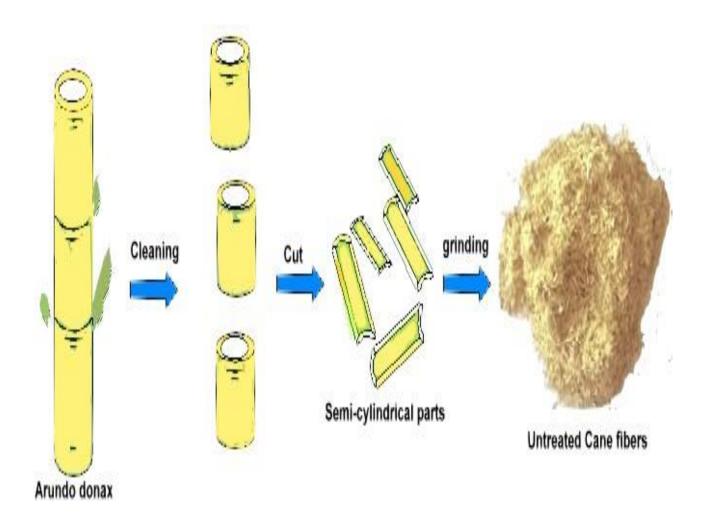


Figure II.2 : Processus de prétraitement des fibres à Canne.

Ces auteurs ont également déterminé la densité réelle (d = 1,168), résistance à la traction (TS = 248 MPa) ainsi que le module d'Young (TM = 9.9GPa).

Une fois les plantes de canne (Arundo donax) ont été récoltées, les feuilles ont été enlevées pour obtenir des tiges lisses. Celles-ci ont été découpées en bâtonnets d'une longueur de  $5 \pm 0.5$  cm et une épaisseur moyenne de 4 mm.

Ensuite ces bâtonnets ont été lavés avec de l'eau courante, puis à l'aide d'une solution appropriée (solution en 2% détergent) pour éliminer les contaminants et d'autres dépôts fixés à la surface, suivie d'un rinçage à l'eau courante du robinet, et enfin avec de l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de cette dernière devienne incolore (figure II.2).

Par la suite, les tiges ont été séchées à l'air pendant 72 h à la température ambiante. Les tiges ont été broyées en utilisant un broyeur de blé à axe vertical en vue de prévenir la destruction des fibrilles. Ceci a été réalisé en ajustant la distance entre les grains.

Le produit ainsi obtenu a ensuite été passé à travers un tamis pour éliminer les composés volatils.

Enfin, nous avons effectué une sélection de fibres de longueurs comprises entre 18 et 25 mm en utilisant un procédé de séparation approprié. Les fibres résultantes ont été désignées en tant que fibres à canne non traitées (UCF) (figure II.3).



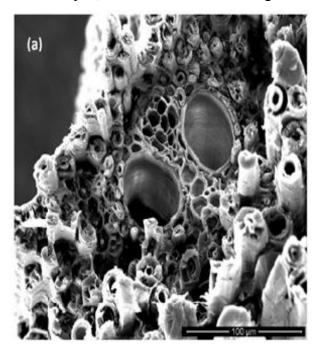
Figure II.3: Les fibres à Canne (UCF)

a) fibres à cannes préparées [1].

b) nos fibres.

Les micrographies des fibres à canne paraissent bien différentes sous microscopie électronique. Ces microphotographies des surfaces des fibres à Cannes (Arundo donax) à

deux agrandissements, un faible et un autre haut (figure II.4.) révèlent une surface caractéristique, mais aussi sont un bon signe d'une bonne prédisposition comme renfort..



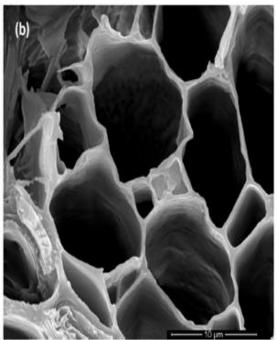


Figure II. 4: microphotographies MEB des surfaces des fibres à Cannes (Arundo donax) à deux différents agrandissements : (a)faible et (b) haut [1].

#### II.1.2. Préparation des mats et de composites

#### II.1.2.1. Introduction

Avant d'entamer ce travail, il est très utile de faire une étude sommaire sur le renfort avant son incorporation au sein du composite. Car, en plus de l'adhésion interfaciale fibre/matrice, les propriétés mécaniques des matériaux composites dépendent de paramètres importants relatifs justement aux fibres et notamment : le taux de fibres, leur morphologie ainsi que leur orientation et leur état de dispersion dans la matrice.

#### II.1.2.2. Influence du taux de renfort

Plus le taux (pourcentage) de renforts augmente, la rigidité d'un composite est systématiquement améliorée. Néanmoins, une trop grande quantité de renforts mène à une adhésion plus difficile, conduisant ainsi à une baisse de performances mécaniques. Il est peu fréquent dans la littérature de trouver des composites contenant un taux en fibres supérieur à 50 ou 60%, sans rencontrer de nombreuses difficultés lors du moulage [2].

D'après leurs travaux, Klason et al [4] ont observé que le matériau devient rugueux et la surface présente des ruptures, lorsque le pourcentage en fibres atteint 50% et plus. Cette

augmentation dans la proportion de fibres lignocellulosiques a une implication directe sur une multiplication des problèmes liés à l'utilisation d'un tel matériau biologique hygroscopique et putrescible [3].

#### II.1.2.3. Influence de la morphologie

La morphologie des fibres végétales peut constituer une donnée importante pour bien appréhender les transferts de contrainte au niveau de l'interface fibre-matrice. Certaines fibres présentent une structure torsadée (à titre d'exemple la fibre de coton), d'autres ont des morphologies encore plus tourmentées. La géométrie des fibres végétales est donc un problème important et difficilement surmontable, pour ce qui concerne la micromécanique des composites renforcée par de telles fibres.

Sur le plan morphologique, la fibre végétale présente une variabilité très importante en fonction de son origine. En effet, les dimensions des fibres végétales dépendent de l'état de maturité et aussi des conditions environnementales de croissance de la plante. La variabilité du diamètre, peut être très importante le long de la même fibre végétale. La fibre végétale se caractérise aussi par la variabilité de l'épaisseur de sa paroi cellulaire, qui découle de celle de la porosité des fibrilles [5].

La taille de l'élément de renfort influe systématiquement non seulement sur les propriétés mécaniques du composite, mais aussi sur le procédé de fabrication, car il influe considérablement sur la microstructure de l'interface fibre-matrice. Le paramètre le plus important dans ce contexte est connu sous le nom de facteur de forme (L/d) (aspect ratio en anglais). Stark et Sanadi [6,7] ont abouti à la même conclusion, à savoir que le facteur de forme est le paramètre le plus important influençant les propriétés mécaniques, suite aux travaux de Shaler et al. [8], Sanadi et al [9] lorsqu'ils ont étudié les particules qui améliorent la rigidité des fibres, et donc qui améliorent la résistance mécanique des composites. En effet des études ont montré que pour des facteurs de forme faibles (<10), les renforts se comportent comme des charges, alors que lorsque  $L/d \geq 10$  (est supérieur ou égal à dix) les renforts améliorent bien les caractéristiques mécaniques du composite.

#### II.1.2.4. Influence de l'orientation et de la dispersion du renfort

L'anisotropie des fibres est due à l'orientation de ces dernières, déterminant des axes forts pour le matériau, selon lesquels les fibres seront sollicitées longitudinalement (direction la plus résistante de la fibre). Klason et al [4] ont étudié à l'aide de deux extrudeuses le rôle de

la dispersion des renforts (farines, fibres). Une fois le mélange rendu homogène, il ya augmentation du module d'élasticité et de l'élongation à la rupture de l'ordre de 10%. D'autre part, la dispersion du renfort dans la matrice au sein du composite conduit naturellement à un mélange homogène, lequel influe énormément sur les propriétés mécaniques du composite. Les renforts au sein d'un composite tendent à s'agglomérer et à se regrouper, et ainsi des défauts sont crées.

Au final donc, il faut chercher à générer un écoulement très dispersif afin de casser les interactions entre les charges et de diviser les agglomérats en éléments les plus petits possibles. La surface de contact avec la matrice est ainsi augmentée, multipliant ainsi les interactions possibles avec elle. Pour cela, des contraintes supérieures à celles qui lient les agglomérats doivent être générées.

Or, un autre problème survient pour le renfort de composites par des fibres, c'est la casse de ces dernières. Il faut donc lors de l'élaboration du composite veiller à dissocier les faisceaux de fibres naturelles en fibres élémentaires, et à la fois minimiser la casse des fibres, afin de conserver les bonnes propriétés mécaniques apportées par des fibres longues, tout en conservant un bon rapport de forme (d/L). Pour les fibres naturelles, on raisonne plutôt en terme de rapport de forme qu'en terme de longueur, car leur diamètre contrairement aux fibres de verre ou de carbone est très variable au cours de l'élaboration des composites [3].

#### II.1.2.5. Préparation des composites

L'élaboration des mats a été la première étape de la préparation du composite. Tout d'abord, un papier adhésif a été déposé sur le fond du moule.

Puis les fibres ont été soigneusement séparées et disposées de façon aléatoire dans des orientations différentes dans le moule (300 x 300 x 5 mm³); des précautions importantes ont été prises pour obtenir une distribution uniforme et une isotropie planaire des fibres grâce à l'utilisation d'un processus de tamisage et d'un autre processus mécanique adéquat respectivement.

Ensuite, un mélange de diluant (diluente universel NITRO 700, fourni par la société Fabre) avec 5% en poids de la résine de polyester insaturé (UP) a été pulvérisé sur le mat, de sorte que les fibres puissent se lier ensemble.

Le moule a été alors fermé et la pression appliquée pour produire une seule couche avec une meilleure isotropie planaire (figure II.5). Les composites ont été élaborés en utilisant un moule métallique avec les mêmes dimensions utilisées pour la fabrication des mats, et ce en utilisant la technique appelée hand lay-up technique.



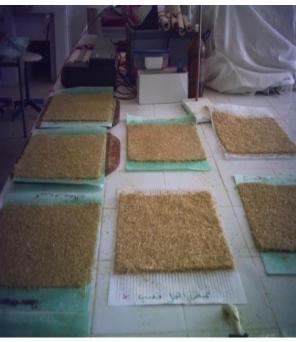


Figure II.5 (a): Mats des fibres non traitées traitées

Figure II.5 (b): Mats des fibres traitées

**Figure II.5** Mats des fibres à Cannes (300 x 300 mm<sup>2</sup>).

Les étapes de la fabrication des composites sont comme suit:

Tout d'abord, une fine couche d'un agent de démoulage (cire de démoulage dont le nom commercial est : Mold release wax fournie par REXCO Company) a été déposée.

Ensuite, un mélange homogène (résine + catalyseur + accélérateur) a été versé, suivi de l'immersion de quatre (4) mats empilés l'un sur l'autre dans le moule. Les quatre mats ont été maintenus immergés et compacts en les pressant avec l'aide d'un processus approprié de presse (figure II.6) pour permettre à la résine de bien pénétrer dans la couche de fibres, et arriver jusqu'aux fibrilles.

Cela a conduit à une meilleure mouillabilité, produisant des composites avec une bonne et uniforme répartition des fibres (figure II.6).

**Tableau II.1 :** Designations et taux de charge en fibre % (pds/pds) % et (V/V) des composites

| Composites  | Désignation | Taux de charge en<br>fibre (% Pds/Pds) | Taux de charge en fibre (% V/V) |
|---|-------------|--|---------------------------------|
| Fibres à Cannes non traitées /<br>Polyester insaturé  | NTCF/UP     | 9.1                                    | 40                              |
| Fibres à Canne traitées à NaOH (2%) / Polyester insaturé                                      | 2ATCF/UP    | 8.7                                    | 40                              |
| Fibres à Canne traitées à NaOH (4%) / Polyester insaturé                                      | 4ATCF/UP    | 8.7                                    | 40                              |
| Fibres à Canne traitées à NaOH (6%) / Polyester insaturé                                      | 6ATCF/UP    | 8.6                                    | 40                              |
| Fibres à Canne traitées à NaOH (8%) / Polyester insaturé                                      | 8ATCF/UP    | 8.7                                    | 40                              |
| Fibres à Canne traitées au KMnO <sub>4</sub> / Polyester insaturé                             | PTCF/UP     | 8.3                                    | 40                              |
| Fibres à Canne traitées au K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / Polyester insaturé | DTCF/UP     | 8.4                                    | 40                              |
| Fibres à Canne traitées à l'acide acétique / Polyester insaturé                               | AATCF/UP    | 8.5                                    | 40                              |

Le coulage a été effectué à  $50 \pm 3$  °C pendant 24 h. La teneur en charge a été fixée à 40% v / v, et ce pour tous les spécimens des matériaux composites, en tenant compte de la relation linéaire entre la résistance à la traction et la charge de fibres jusqu'à 60% en volume [2].

Seize plaques de composites ont été fabriquées, deux pour chaque catégorie de concentration (tableau II.1). D'après les essais mécaniques qui seront présentés plus tard, le composite avec les fibres traitées à 6% d'NaOH, a exhibé les meilleures performances mécaniques. Voilà pourquoi seules les fibres traitées à 6% de NaOH, ont fait l'objet de

caractérisation par DRX, FTIR, les tests d'absorption de l'humidité et ont été comparées avec les résultats des fibres non traitées.

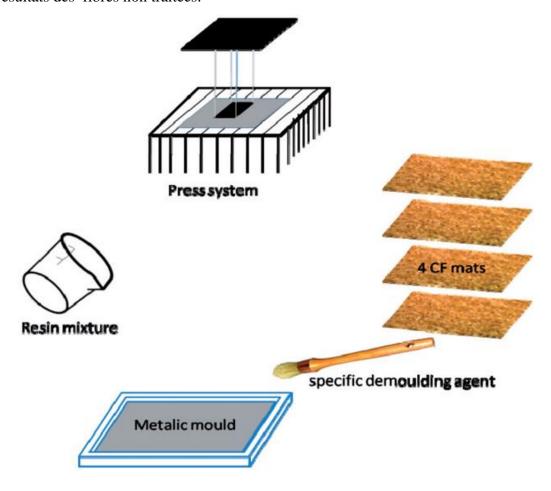


Figure II.6: Processus d'élaboration des composites



Figure II.7 : Spécimens de composites prêts aux essais mécaniques.

# II.2. NOTION D'ADHESION ET TRAITEMENTS CHIMIQUES DES FIBRES A CANNES

### II.2.1.Phénomènes d'adhésion

L'optimisation des propriétés mécaniques des composites à base de fibres naturelles passe essentiellement par l'amélioration de l'interface polymère/fibre. En effet, une forte adhésion à l'interface est nécessaire pour un transfert de contrainte efficace [3].

Depuis de nombreuses années, les mécanismes par lesquels deux matériaux solides sont maintenus ensemble par un contact interfacial intime, ont fait l'objet d'études importantes. Beaucoup de théories ont été proposées, expliquant la nature des forces et/ou interactions mises en jeu lors du processus d'adhésion, mais aucune de ces théories n'est satisfaisante pour tous les cas rencontrés actuellement. Diverses théories sont rencontrées dans la littérature [3,9], montrant la complexité des phénomènes impliqués. En résumé les mécanismes d'adhésion sont:

- l'adhésion mécanique
- l'adhésion chimique
- l'adhésion thermodynamique ou mouillage
- l'adhésion électrostatique
- l'adhésion de la diffusion
- l'adhésion rhéologique

Il est cependant commode de ne présenter dans le cadre de ce travail, que la description des théories les plus adaptées à nos systèmes, relatifs à la compatibilité fibres naturelles / matrice thermodurcissable.

# II.2.1.1. l'adhésion par mouillage ou adhésion thermodynamique

Ce modèle est souvent mis en cause dans les phénomènes d'adhésion. En effet, il s'appuie sur les interactions interatomiques et intermoléculaires faibles en constituant la base de l'adhésion. Il est ainsi considéré que l'adhésion à l'échelle moléculaire, est assurée par des interactions essentiellement dispersives (type Van der Waals) et interactions non dispersives (type polaires, acido-basiques ...). En conséquence, le travail thermodynamique d'adhésion

est directement influencé par le processus d'adsorption et les forces de surface (responsables de l'énergie libre de surface).

# II.2.1.2. L'adhésion mécanique

En 1925 Mc Bain et Hopkins ont proposé cette théorie dite théorie mécanique suite à des travaux relatifs au collage du bois [10].

Le polymère en pénétrant dans les microcavités et irrégularités de surface du substrat avant la solidification, assure l'adhésion polymère/renfort par un ancrage mécanique [3]. Une meilleure affinité adhésif (polymère)/surface du substrat (renfort) fait diminuer les défauts dus aux bulles d'air piégé.

D'où, un bon ancrage mécanique, nécessite à la fois une bonne rugosité de la surface et dépend de la viscosité de l'adhésif, ainsi que de la mouillabilité du substrat.

# II.2.1.3. L'adhésion chimique

L'adhésion s'effectue par la formation de liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre la surface du substrat et le polymère, et ce en utilisant généralement des agents de couplage, comme le silane.

# II.2.1.4. L'adhésion électrostatique

Un transfert d'électrons se produit à l'interface adhésif/substrat, créant une double couche électrique assimilable à un condensateur, stipule cette théorie. Les forces attractives à travers la double couche électrique sont responsables de ce type d'adhésion.

Néanmoins Ce modèle est surtout adapté à des interfaces sur métaux et ne l'est pas bien pour ce genre de forces trop faibles dans le cas des matériaux polymère/fibre végétales [11].

### II.2.1.5. l'adhésion de la diffusion

Elle concerne l'adhésion de deux polymères de même nature (auto-adhésion) [12], due à des mouvements de segments moléculaires à travers l'interface, et ce par l'interpénétration des chaînes de polymères assurant l'adhésion. Du moment que les deux constituants sont des polymères, le contact et l'adhésion sont donc facilités. Dans le cas contraire, c'est l'usage d'agents de couplage qui assure l'adhésion [13].

# II.2.1.6. Synthèse

Puisque nous n'avons pas fait usage d'agents de couplage, on peut considérer que l'adhésion mise en question dans la présente étude est le résultat de la participation des trois premiers modes d'adhésion à des degrés variables selon le polymère et la fibre.

### II.2.2.Traitement alcalin des fibres à canne

Les fibres à canne ont été trempées dans des solutions alcalines de concentrations différentes (2, 4, 6, et 8% en poids) respectivement pendant 24 h, en maintenant un rapport entre la solution et les fibres de 01:25, à 25°C. Les fibres à Canne ont été ensuite lavées plusieurs fois avec de l'eau du robinet afin d'éliminer le restant de NaOH à l'intérieur des fibres, qui s'il restait pourrait réduire l'effet positif du traitement (qui est d'éliminer les cires et les hémicelluloses). Par la suite, les fibres ainsi obtenues ont été immergées dans une solution diluée d'acide acétique (1 ml de CH<sub>3</sub>COOH 0,1 N dans 1 litre d'eau) à la température ambiante, afin d'assurer l'élimination de la base résiduelle sur les fibres, qui pourrait affaiblir la fibre et pourrait conduire à des composites hautement poreux.

Enfin, les fibres ont subi un nouveau lavage à l'eau distillée pour éliminer les dernières traces d'acide, de sorte que le pH des fibres se stabilise à environ 7. A la fin, les fibres résultantes ont été séchées à  $80 \pm 3$  ° C pendant 5 h dans un four. Les fibres résultantes ont été conservées dans des sacs en polyéthylène pour leur empêcher l'absorption d'humidité, et ce jusqu'à leurs utilisation dans la fabrication des mats.

Il est toujours bon et utile de rappeler l'effet du traitement alcalin vu son importance. Le traitement alcalin influe sur les propriétés thermiques et physiques des fibres naturelles [9, 10]. Loan et al. [9] ont étudié la surface des fibres de jute. Ils ont remarqué que le traitement à la soude (NaOH 1%, 4 heures) améliore la résistance de la fibre. L'hémicellulose et la lignine sont supprimées à cause du traitement alcalin, de même la région interfibrillaire est moins dense et moins rigide, permettant aux fibrilles de se réorganiser dans le sens d'une sollicitation en traction. Lorsque les fibres sont étirées, de tels arrangements entre les fibrilles se traduiraient par un meilleur partage de la charge. Il est rapporté que le traitement alcalin a deux effets majeurs sur la fibre: (1) il fait augmenter la rugosité de surface, et (2) il fait augmenter la quantité de cellulose exposée sur la surface de la fibre, augmentant ainsi le nombre de sites réactifs possibles (groupes -OH) [11].

En conséquence, le traitement alcalin a un effet durable sur le comportement mécanique des fibres, en particulier sur la résistance et la rigidité dé fibres.

Cependant, Borysiak et al.[12] ont réalisé des expériences intéressantes sur la perte des fibres de flax qui ont été systématiquement traitées avec des concentration en NaOH de 10 à 25% pendant 1h–30 min. avec 7 intervalles intermédiaires de temps). Ils ont noté un résultat optimum atteint pour une solution à 16% NaOH. Une très grande concentration alcaline mènerait à une dégradation de la structure cristalline et seulement une transformation partielle en cellulose- II [12].

# II .2.3.Traitement au Permanganate de potassium

Le traitement au Permanganate est indiqué comme l'une des meilleures méthodes pour améliorer la liaison à l'interface fibre-polymère, il améliore la résistance à la traction en augmentant la cohésion avec la matrice [19-23]. Des études antérieures ont montré que la concentration maximale à ne pas dépasser pour une amélioration des performances mécaniques, au delà de laquelle les performances mécaniques chuteraient suite à une détérioration de la structure de la fibre est 0.2 % [19, 20]. Dans le présent travail, les fibres à cane sont immergées dans une solution 0.1 % poids KMnO<sub>4</sub>/Acétone, représentant des conditions extrêmes pendant 3 min, à température ordinaire (25°C), puis lavée à l'eau distillée 4 à fois 5 puis séchée dans un four à 50 °C pendant 8h.

En outre des fibres de banane traitées au permanganate ont donné la preuve pour être responsables de la haute stabilité thermique à cause du complexe cellulose-Mn<sup>+7</sup> [24].

# II.2.4. Traitement à l'acide acétique / anhydride acétique (Acétylation)

Les fibres deviennent plus hydrophobes après le traitement à l'Acide acétique / anhydride acétique. Cette réaction vise à prendre place aux groupements libres (-OH) disponibles sur les molécules de cellulose. Dans notre cas, les fibres ont été immergées dans l'acide acétique glacial durant 1h à 30°C, après cela dans une solution convenable d'anhydride acétique contenant 3 gouttes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré pendant 1h tel que mené par Mishra et al [25]. Les fibres ont été lavées avec de l'eau distillée 4 fois puis séchées. Il est probable que seulement les groupes (-OH) de la surface de la fibre ont été acétylés, les fonctions présentes dans la fibre n'étant pas facilement accessibles à l'acide acétique et aux molécules d'anhydride acétique. Alors, l'exposition des groupements hydroxyles des micro fibres de cellulose se produisant et ce traitement devrait améliorer le processus de l'acétylation de tous les groups hydroxyles présents dans la structure de la cellulose.

# II.2.5.Traitement au dichromate de potassium

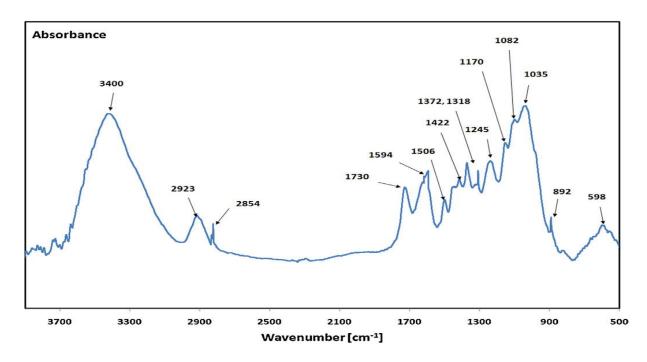
Les fibres à Canne traitées sont immergées dans une solution de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> à 0.2 % poids durant 5 min. Les fibres sont retirées de cette solution, puis lavées plusieurs fois (5 à 8 fois) avec de l'eau distillée et séchées dans un four à la température de 60°C durant 8h.

# II.3. CARACTERISATION CHIMIQUE ET PHYSIQUE DE LA FIBRE A CANNE

# II.3.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier permet de connaître la nature chimique d'un produit par identification de certaines bandes d'absorption présentes sur un spectre. Chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison chimique entre deux atomes. Elle permet d'avoir des informations sur la structure moléculaire d'un composé donné en détectant la présence de groupements fonctionnels dans ce composé.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été utilisée avec un dispositif modèle SHIMADZU 8300, pour analyser les éventuels changements dans les liaisons chimiques existant dans les fibres à canne non traitées d'abord, puis dans les fibres traitées par des solutions alcalines.



**Figure II.8 : Spectre** FTIR typique des fibres de l'Arundo donax [1].

Les Fibres réduites en poudre (0,2 mm) par un broyage sur mortier, sont mélangées avec du bromure de potassium (1 à 4%) pour produire des pastilles utilisées pour l'enregistrement des spectres. La gamme d'absorption étudiée était de 4000 cm<sup>-1</sup> à 400 cm<sup>-1</sup> avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup>. Ainsi, le spectre typique de l'Arundo donax est tel que représenté par la figure II.4, avec les pics d'absorbances les plus représentatives.

# II.3.2. Analyse des fibres par MEB et des faciès des composite par microphotographie

Le MEB est une technique d'analyse non-destructive. Elle utilise un faisceau d'électron de haute énergie se focalisant sur l'échantillon. Les interactions de l'électron avec l'échantillon produisent des signaux différents qui sont connus par électrons secondaires (SE), des électrons dispersés au retour (BSE), rayons-X (X-rays) etc. Les signaux des électrons secondaires proviennent de la couche externe, alors que les (BSE) proviennent de la couche profonde de la surfaces donc avec un contraste inferieur que celui des (SE). Les électrons secondaires (SE) aident à donner des informations sur la topographie, alors que les (BSE) donnent des informations sur la variation de la composition de l'échantillon par le contraste [26,27].

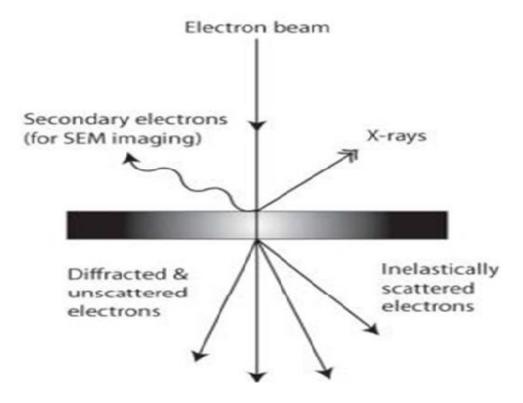


Figure II.9: Microscopie électronique à balayage (SEM) [26].

La figure II.6 montre l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon. Les surfaces sélectionnées de l'échantillon sont focalisées par un faisceau d'électrons, et l'image balayée de l'échantillon donne une information sur la composition chimique de l'échantillon, sur les defaults dans l'échantillon, sur l'orientation des cristallites des diverses phases de l'échantillon. Donc l'analyse par MEB aide dans l'analyse de la morphologie de surface.

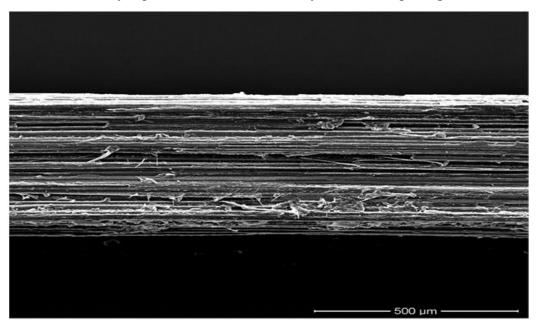


Figure II. 10. : Micrographie MEB d'une vue longitudinale d'une fibre de l'Arundo donax [1].



Figure II.11 : Dispositif de microscopie électronique à balayage

# II.3.3 Analyse par rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet la détermination des phases micro et polycristallines des matériaux. C'est donc une technique de base de la caractérisation des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches, monocristaux et chaines de polymères).

Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffractée (de longueur d'onde du rayonnement incident  $\lambda$ ) selon des angles définis  $\theta$  dont les valeurs sont directement reliées aux distances d entre les plans réticulaires par la loi de Bragg :

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$
 (Equation 1)

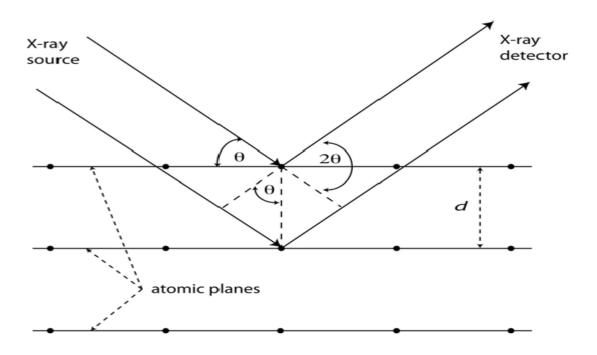


Figure II.12.: Diffraction –Rayons X des plans réticulaires avec distances inter planaires d.

La phase cristalline de la cellulose dans les échantillons des fibres à canne a été identifiée avec un diffractomètre, modèle X'Pert scores PW3209, en utilisant le rayonnement CuKa Ni-filtré ( $\lambda = 0,15406$  nm) généré à 30 kV et 40 mA. Les diffractogrammes des rayons X ont été

enregistrés sur un intervalle de 2θ variant de 10 ° à 40 °, avec un pas de 0,05 °. L'indice de cristallinité (C I) des fibres cellulosiques de diffraction des rayons X, a été calculé selon la méthode empirique de la hauteur du pic (appelée couramment méthode Segal).

L'équation (2), après la soustraction du signal d'arrière-plan a été utilisée pour le calcul de l'indice de cristallinité (CI).

$$CI (\%) = 100. [(I002-Iam) / I002] (Equation 2)$$

Où:

 $I_{002}$  est l'intensité du pic de la principale diffraction de la cellulose I à l'angle 20 entre 22  $^\circ$  et 23  $^\circ$ ,

Iam est l'intensité attribuée à la phase de cellulose amorphe située à un angle 20 entre 18  $^{\circ}$  et 19  $^{\circ}$ .



Figure II.13.: Dispositif DRX

# II.3.4.L'absorption d'humidité.

Avant d'entamer les tests d'essais sur les études d'absorption, les fibres ont été séchées dans une étuve à 80 °C durant 24h, et ce pour qu'il n'y ait pas d'effet sur les résultats.

Les tests d'absorption d'humidité sur les fibres non traitées et sur les fibres traitées par 6%NaOH, ont été réalisés à différents niveaux d'humidité RH (50, 70 et 95%) à 25 ° C. L'absorption d'humidité après une exposition de 24 heures dans des dessiccateurs a été mesurée avec un analyseur d'humidité, modèle Sartorius type MA45. L'absorption d'humidité a été calculée en utilisant l'équation 3.

$$MC = \frac{m_a - m_d}{m_a} \times 100\% \quad \text{(Equation 3)}$$

Où MC est l'absorption d'humidité,

ma est la masse de l'échantillon après exposition à l'humidité,

et md est la masse de l'échantillon sec.

Un total de quatre échantillons de fibres a été testé pour chaque RH, pour UCF et 6ATCF, puis nous avons calculé les valeurs moyennes et les écart-type. La température ambiante était de26°C.

# **II.4.ESSAIS MECANIQUES**

Dans les deux essais mécaniques (résistance à la traction et à la flexion), la machine utilisée était de type ZWICK Z50. Les essais de flexion ont été effectués en utilisant le test de la flexion trois points mis en place conformément à la norme ASTM D790. La longueur de portée pour le rapport d'épaisseur de l'échantillon a été maintenue à 16: 1. Cinq échantillons identiques de chacune des catégories de matériaux composites manufacturés ont été testés, et afin de minimiser l'effet de valeurs probables dispersées, la moyenne des trois valeurs adjacentes a été prise pour chaque échantillon, et les écarts-types ont ensuite été rapportés. Les échantillons ont été testés sous une vitesse de traverse constante de 1 mm / min.

La résistance à la flexion et le module de flexion ont ensuite été calculés en utilisant les expressions suivantes:

Résistance à la flexion:

$$FS = \sigma f = 3 PL / 2bd^2$$
 (Equation 4)

Où P est la force (N);

L est la distance entre les appuis (mm),

b la largeur de l'échantillon (mm),

d l'épaisseur de l'échantillon (mm)



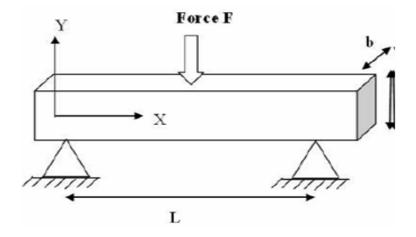


Figure II.14.: Dispositif des tests de flexion

Le module de flexion:

 $TM = 3 Lm / 4bd^3$  (Equation 5)

Où P est la force (N);

L est la distance entre les appuis (mm),

b la largeur de l'échantillon (mm),

d l'épaisseur de l'échantillon (mm)

et f la pente de la partie initiale linéaire de la courbe charge-déplacement.





Figure II.15.: Echantillon de composite et dispositif de traction

# **II.5MESURES ELECTRIQUES**

Les valeurs expérimentales des permittivités électriques relatives ont été obtenues à partir des mesures des capacités des échantillons de composites de formes parallélépipédiques ( $22x25x21 \text{ mm}^3$ ) à la fréquence de 200 Hz et à la température de 26 °C. Les constantes diélectriques ( $\epsilon_r$ ) sont calculées à partir des capacités en utilisant la formule suivante:

$$\varepsilon_{\rm r} = {\rm C.t} / \varepsilon_0. A$$
 (5)

Où  $\varepsilon_0$  est la permittivité de l'air (8.85x10<sup>-12</sup> F/m);

C est la capacité;

A est l'aire de la section de l'échantillon;

t est l'épaisseur de l'échantillon;

# Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Fiore V, Scalici T, Valenza A; «Characterization of a new natural fiber from Arundo donax L. as potential reinforcement of polymer composites»; Carbohydr Polym, 106: 77–83 (2014).
- [2] Zhang MQ, Rong MZ and Lu X; «Fully biodegradable natural fiber composites from renewable resources: All-plant fiber composites»; Compos Sci Technol, 65: 2514–2525 (2005).
- [3] Ragoubi M, Molina S, Béatrice G, Andres M; « Evaluation of mechanical behavior of Hemp-PP composites materials under plasmatic surface modification»; compte rendu des JNC 16- Toulouse( 2009).
- [4] Klason C, Kubat J, Strömvall H E; «The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part 1 Filling without processings aids or coupling agents»; Inter. J. Polymeric Mater 10: 159-187 (1984).
- [5] Verbois A, Cassagnau P, Michel A, Guillet A, Raveyre C; «New thermoplastic vulcanizate, composed of polypropylene and ethylene-vinyl acetate copolymer to the crosslinking reaction conversion»; Polymer International, 53: 523-535 (2004).
- [6] Stark N M, Sanadi A R; «Effects of fiber type on the properties of wood-plastic composites»; Progress in woodfibre-plastic composites conference, May 25-26, Materials and Manufacturing Ontario, Canada (2000).
- [7] Sanadi A R, Caulfiel DF, Jacobson R E, Rowell R M; « Renewable agricultural fibers as reinforcing fillers in plastics: Mechanical properties of kenaf fiber-polypropylene composites»; I&EC Research, 34: 1889-1896 (1995).
- [8] Shaler S, Groom L, Mott L; « Microscopic Analysis of wood fibers using ESEM and USDA Forest Service»; Madison, Wisconsin, USA, 25-32 (1995).
- [9] Roche A; «Les théories de l'adhésion et mesure de l'adhérence»; Le Vide, les Couches Minces), 257 : 197- 230 (1991).
- [10] Mcbain JW, Hopkins D G; «On Adhesives and Adhesive Action»; J. Phys. Chem., 29: 188 (1925).
- [11] Kinloch A J; "The science of adhesion"; Journal of Materials Science, 15: 2166 (1980).
- [12] Voyutskii S S; «Autoadhesion and Adhesion of High Polymers»; Wiley and Sons (1963).
- [13] Smith OW, Parker J K, Mills P J; «Tailored Adhesion at Polymer/non Polymer Interfaces»; J. Polym. Sci. Polym. Phys Ed. 32: p.1731 1744 (1994).

- [14] Maya J, Sabu T, Varughese KT; «Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites»; Composites Science and Technology, 64: 955-965(2004).
- [15] Loan D TT; « Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices»; Thèse de doctorat, l'université de Dresden, Allemagne (2006).
- [16] Sreekala M S, Kumaran M G, Thomas S; « Oil Palm Fibers: Morphology, j Composition, Surface Modification, and Mechanical Properties»; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 66: 821-835 (1997).
- [17] Valadez-Gonzalez A, Cervantes J M, Olayo R, Herrera-Franco P J; « Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix bond strength of natural fiber reinforced Composites »; Composites: Part B 30: 309-320 (1999).
- [18] Borysiak S, Garbarczyk J; « Applying the WAXS method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerisation»; Fibres Textiles Eastern Europe, 11(5):104–6 (2003).
- [19] Paul A, Joseph K, Thomas S; « Effect of surface treatments on the electrical properties of low-density polyethylene composites reinforced with short sisal fibers »; Compos Sci. Technol, 57:67-79 (1997).
- [20] Sreekala M S, Thomas S; « Effect of fibre surface modification on water-sorption racteristics of oil palm fibres »; Composites Science and Technology, 63: 861–869(2003).
- [21] Kalia S, Kaith B S, Kaur I; « Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites»; A review. Polym Engg Sci, 49 (2009).
- [22] Song JH, Kim Y; « Mechanical Properties of Sisal Fiber Reinforced Composites on Surface Treatment and Temperature »; J Kor Inst Met Mater, 46: 471-476 (2008).
- [23] George J, Bhagawan S, Thomas S; « Fiber stress analysis in short fiber reinforced composites by means of laser Raman spectroscopy»; Compos. Interface, 5: 201-223(1998).
- [24] Paul A, Oommen C, Joseph K, Thomas S; « The role of interface modification on thermal degradation and crystallization behavior of composites from commingled polypropylene fiber and banana fiber»; Polym Compos, 31: 1113–1123 (2010).
- [25] Mishra S, Mohanty A K, Drzal LT, Misra M, Parija S, Nayak S K, Tripathy SS; «Studies on mechanical performance of biofibre/glass reinforced polyester hybrid composites»; Compos Sci Technol, 63: 1377–1385 (2003).
- [26] Suzuki E; « High-resolution scanning electron microscopy of immunogold-labelled cells by the use of thin plasma coating of osmium»; J Microscopy, 208: 153-157(2002).
- [27] Goldstein GI, Newbury DE, Echlin P, Joy DC, Fiori C, Lifshin E; « Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis»; Plenum Press, New York, USA (1981).

# **Chapitre III**

# Résultats et discussions

L'objectif de cette partie est de présenter tous les résultats des travaux expérimentaux avec les commentaires, les conclusions et les perspectives. Les caractérisations des fibres ainsi que des composites avant et après traitement a permis d'expliquer l'effet du traitement sur l'amélioration des propriétés mécaniques des composites Parfois des tableaux et résultats paraissent répétés mais c'était dans le but que ces résultats soient reproductibles pour ceux qui voudraient faire des travaux similaires.

### **Sommaire**

| W.CO.  | 70               |
|--|------------------|
| K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                      |                  |
| III.1.2. Traitement par le permanganate  |                  |
| III.1.3. Traitement par le par le dichromate                                       |                  |
| III.2. Propriétés mécaniques des composites TCF/UP                                 | 7 <del>6</del>   |
| III.3. Analyse des fibres par FTIR   | 77               |
| III.4. Analyse de fibres par MEB et de facies de composites                        | 81               |
| III.5. Analyse des fibres par DRX  | 85               |
| III.6. L'absorption de l'humidité par les fibres                                   | 87               |
| III.7. Interprétations des changements dans les propriétés hygrométriques des      | <b>fibres</b> 91 |
| III.8. Contribution a l'explication de effet du traitement alcalin sur les proprié | étés             |
| mécaniques des composites  | 95               |
| III.9. Analyses des mesures électriques  | 103              |

# III.1. EXPLORATION DE TRAITEMENTS DES FIBRES PAR NaOH, KMnO<sub>4</sub>, ACETYLATION et K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Pour démarrer le présent travail, on a exploré différents traitements parmi les plus utilisés pour les fibres végétales connues (alfa, jute, sisal...).à savoir le : NaOH, KMnO<sub>4</sub>, l'acide acétique, en plus l'essai d'un traitement très peu connu au K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Pour entamer cette étude, on a pris les conditions expérimentales optimales décrites dans la littérature pour chaque type de traitement, et les avons appliqué pour la fibre à canne.

Il fallait choisir dans un premier temps, parmi les quatre (4) traitements chimiques, lequel sera le plus efficace et le plus approprié pour les fibres à canne.

Nous avons commencé par le traitement à la soude, les plus connues des conditions (concentrations, temps et température), sont des concentrations de l'ordre de 2 % à 15-20%, de 1h à 72h pour le temps et des températures variant de l'ambiante souvent utilisée jusqu'à 50°C voire 100°C et plus [1-9].

Concernant le KMnO<sub>4</sub>, les plus connues des conditions sont de l'ordre de 0.01 % jusqu'à 0.2% max., pour un temps généralement court de quelques minutes, et des températures ambiantes ou légèrement supérieures à l'ambiante (30°C par exemple) [10,11].

Pour l'acide acétique, les plus connues des conditions sont : l'acide acétique glacial durant 15 min. jusqu'à 1h et plus, et des températures de 25-30°C, après cela dans une solution convenable d'anhydride acétique contenant quelques gouttes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré pendant 15min. à 1h tel que mené par Mishra et al [10] ou Bledzki [11].

Par contre pour le  $K_2Cr_2O_7$ , très peu de travaux l'ayant utilisé dans des modifications chimiques des fibres, d'où un essai à 0.2% pendant 5 min. à une température ambiante (des conditions similaires au traitement au  $KMnO_4$ ).

De ce fait, notre choix des conditions des 4 différents traitements est comme suit :

Le premier traitement : 4% NaOH, durant 24h et à une température de 25 °C.

Le second traitement : 0.1% KMnO<sub>4</sub> / acétone, durant 3 min.et à une température de 25 °C.

Le troisième traitement : acide acétique glacial pour 1h, puis à l'anhydride acétique avec quelques gouttes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré durant 1h, le tout à une température de 30°C.

Le quatrième traitement : 0.2% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, durant 5 min. et à une température de 25 °C.

Après avoir élaboré des composites avec des fibres non traitées, puis traitées comme expliqué ci-haut, des tests mécaniques sur ces différents composites ont été réalisés. Les résultats dégagés à cette issue, servent à choisir un des traitements explorés, pour une étude de son optimisation des performances mécaniques des matériaux composites.

Des courbes typiques de propriétés mécaniques des composites préparés à base de fibres à canne / polyester insaturé, soumis aux différents traitements chimiques, sont présentées sur les figures III.1 et III.2, et leurs valeurs portées sur le tableau III.1.

En commentant les résultats des propriétés mécaniques des composites, ils seront accompagnés par les mécanismes d'action et effets de chacun des traitements, qui pourraient mieux servir à les comprendre, et à appréhender de futurs travaux.

**Tableau III.1:** Propriétés mécaniques des différents composites élaborés avec des fibres à canne non traitées, traitées à 4% NaOH, traitées au KMnO<sub>4</sub>, au K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et à l'acide acétique.

| Type de<br>Composite                | Résistance à la<br>traction :<br>TS (MPa) | Module de<br>Tension :<br>TM (MPa) | Résistance à la<br>flexion :<br>FS (MPa) | module de<br>Flexion:<br>FM (MPa) |
|-------------------------------------|---|------------------------------------|--|-----------------------------------|
| UCF/UP                              | 16.35 ± 1.11                              | 2371.50 ± 189.30                   | 53.20 ± 3.10                             | 2370.5 ± 188.6                    |
| 4ATCF/UP                            | 23.10 ± 1.64                              | 2810.60 ± 209.80                   | 64.20 ± 5.10                             | 3650.0 ± 202.4                    |
| DTCF/UP                             | 19.90 ± 1.92                              | 2467.72 ± 122.60                   | 63.79 ± 3.97                             | 2510.6 0 ± 78.10                  |
| AATCF/UP                            | 22.39 ± 1.24                              | 1913.37 ± 116.50                   | 63.13 ± 3.56                             | 2308.60 ± 62.40                   |
| PTCF/UP                             | 11.20 ± 1.85                              | 1566.08 ± 111.20                   | 44.71 ± 2.27                             | 2012.40 ± 125.90                  |
| Alfa(traitée 10%<br>NaOH(24h)/UP[1] |   |                                    | 23                                       | 3040                              |

A remarquer que les résultats des performances mécaniques ont plutôt chuté pour le permanganate de potassium (voire plus tard l'analyse au MEB), où la cause est semble-t-il, la transformation cellulose I -cellulose II, la plus évoquée qui pourrait avoir eu lieu [12].

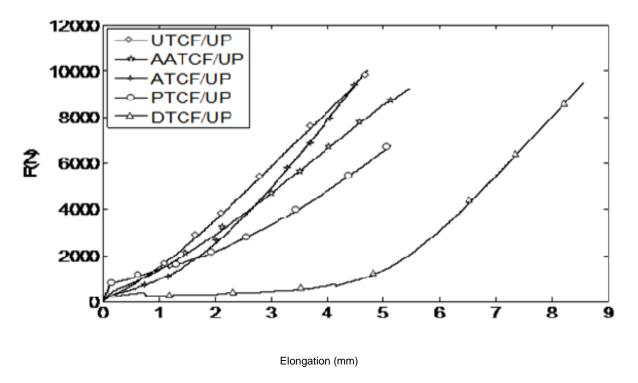


Figure III.1 : Courbe charge-élongation des essais de traction sur les composites.

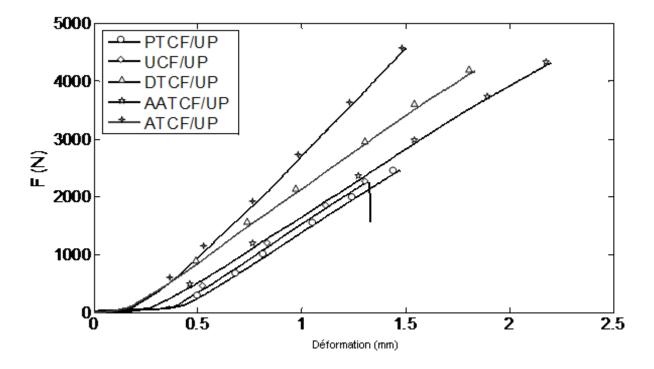


Figure III.2 : Courbe charge-déformation des essais de flexion sur les composites.

# III.1.2. Traitement par l'acide acétique ou acétylation

Il apparait d'après ces résultats, que le traitement à l'acide acétique a fait améliorer quelques performances des composites, dont les résultats suivants :

\* résistance à la traction : de 16.35 MPa avant traitement, à 22.39 MPa après traitement soit une augmentation de 37% ;

\* résistance à la flexion : de 53.20 MPa avant traitement, à 63.13 MPa après traitement soit une augmentation de 19%.

L'acétylation, est la réaction chimique qui a été la plus étudiée des matériaux lignocellulosiques, pour modifier la surface des fibres naturelles et la rendre plus hydrophobe. A l'origine, elle a été utilisée pour réduire le gonflement du bois dans l'eau. Le principe de la méthode, est de faire réagir les groupes hydroxyles (-OH) de la fibre avec les groupements acétyles (CH<sub>3</sub>CO-), et c'est ainsi que la surface de la fibre devient plus hydrophobe. Les groupes hydroxyles entrant dans la réaction sont ceux de la lignine, des hémicelluloses et de la cellulose amorphe (les constituants mineurs de la fibre). Les autres groupes hydroxyles appartenant aux régions cristallines de la fibre, ne sont pas accessibles aux réactifs chimiques, car ils sont étroitement compactés à l'aide de fortes liaisons intermoléculaires. Cette réaction dite d'acétylation du groupe –OH, est schématisée ci-dessous [13-15].

### Acétylation avec un catalyseur acide:

Cell—OH + CH<sub>3</sub>COOH 
$$\xrightarrow{\text{CCH}_3\text{CO}_2\text{O}}$$
 Cell—O—C—CH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 

# **Acétylation sans catalyseur acide:**

En réalité l'acide acétique ne réagit pas complètement avec la cellulose, on préfère utiliser l'anhydride acétique. Mais, du moment que l'anhydride acétique n'est pas un bon

agent de gonflement de la cellulose, on fait tromper la fibre dans de l'acide acétique dans le but d'accélérer la réaction avant qu'elle ne soit trempée dans l'anhydride acétique de 1 à 3h. L'acétylation des groupes hydroxyles fait gonfler la paroi des cellules végétales des composites renforcés par les fibres végétales, et réduit de ce fait, énormément la nature hygroscopique des fibres de cellulose. Ainsi, cela induit une stabilité dimensionnelle des composites, car aucune absorption d'eau ne peut conduire à un gonflement ou un retrait du matériau composite [16].

Ceci explique l'amélioration des propriétés mécaniques de nos composites à base de fibres à canne soumises à l'acétylation. Ces résultats concordent avec ceux de Bledzki et al. [11], qui ont remarqué l'augmentation de la résistance en traction des composites PP/fibre de lin, avec l'augmentation du degré d'acétylation [17]. Mais qu'après 18% d'acétylation, cette résistance commence à diminuer. Liu et al. [18] ont conclu une meilleure résistance au cisaillement de composites polystyrène/fibres naturelles (coton, rayonne, bois étudié) après acétylation de ces fibres.

# III.1.1.Traitement par le permanganate de potassium

Le traitement par le permanganate vise à l'amélioration de l'ancrage des fibres avec le polymère insaturé, en créant dans la cellulose des fibres, des sites radicalaires, ce qui la rend plus réactive avec la matrice polymère [3].

Figure III.3: Activation du greffage Polymère (UP)/cellulose par le permanganate [3].

Les ions permanganates Mn<sup>7+</sup> hautement réactifs, facilitent le greffage de la matrice polymère sur la cellulose des fibres (figure III.3) [3, 16].

Le procédé, est le trempage de ces fibres dans une solution de KMnO4 (0.1% en poids) dans l'acétone pendant deux minutes, suivi par un séchage à l'air ambiant.

Bien que ce traitement peut améliorer certaines propriétés mécaniques de composites fibres végétales/polymère, les performances de notre composite ont largement chuté :

TS: de 16.35 MPa avant traitement, à 11.20 MPa après traitement en diminuant de 31%;

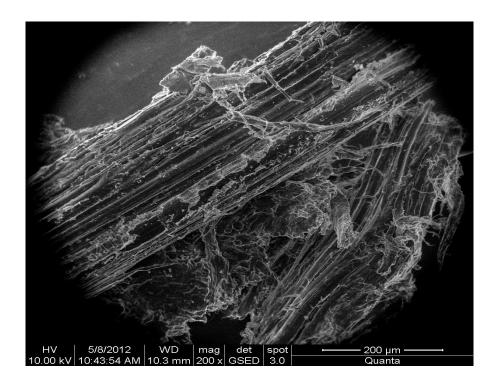
FS: de 53.20 MPa avant traitement, à 44.71 MPa après traitement en diminuant de 16%;

TM: de 2371 MPa avant traitement, à 1566 MPa après traitement en diminuant de 34%;

FM: de 2370 MPa avant traitement, à 2012 MPa après traitement en diminuant de 15%.

Ces résultats sont vraisemblablement dus, à la concentration « excessive » (0.1%) de KMnO<sub>4</sub> utilisée dans notre cas. Cette concentration, semble avoir provoqué une transformation cellulose-I à cellulose-II.

La figure III.4. des fibres à Cannes traitées à 0.1% de permanganate de potassium, révèle un endommagement de la fibre, et une destruction des fibrilles, ce qui explique la diminution des propriétés mécaniques de la fibre et de là des composites fibres/polymère observées.



**Figure III.4:** Microphotographie MEB des fibres à Cannes traitées par le KMnO<sub>4</sub>.

# III.1.3.Traitement par le dichromate

Ce traitement au dichromate de potassium a donné les résultats suivants :

\* la résistance à la traction passe de 16.35 MPa avant traitement, à 19.9 MPa après ce traitement, soit une augmentation de 22% ;

\* la résistance à la flexion passe de 53.2 MPa avant traitement, à 63.79 MPa après ce traitement, soit une augmentation de 29%.

Ce traitement est pourtant très peu utilisé, et donc pas de réaction spécifique. Néanmoins il semble que le principe n'est pas loin de celui du permanganate, c'est-à-dire la formation probable d'un complexe avec  $Cr^{+6}$ , qui est très réactif.

Le principe d'augmentation de la réactivité des fibres avec les matrices polymères, passe par la création de sites radicalaires, qui pourraient être probablement des complexes cellulose -H-  $Cr^{+6}$ .

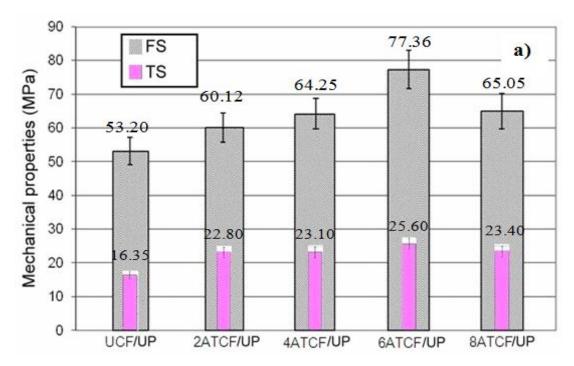
Bien que ces différents traitements ont eu un effet positif sur les fibres (et donc sur les composites à base de ces fibres), le traitement à 4 % NaOH, se distingue nettement des autres. De ce fait, notre choix pour cette étude, s'est porté sur ce traitement à l' NaOH.

D'après les travaux décrits dans la littérature, concernant le traitement à l'NaOH des fibres végétales, il semble que la concentration des solutions du traitement est le paramètre le plus influant [1, 2, 3, 6,8]. A cet effet, nous avons fait varier dans notre étude la concentration (2%, 4%, 6%, 8 % et 10%), pendant 24h à température ambiante.

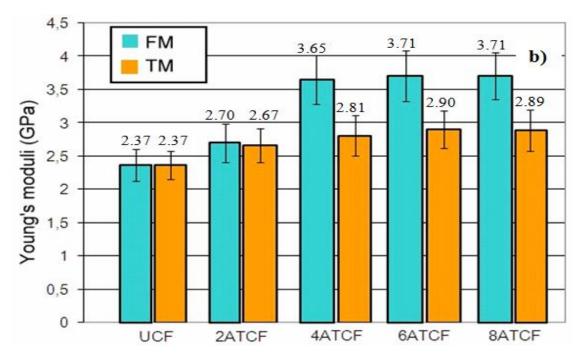
# III.2. PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES TCF/UP

Les effets des traitements alcalins (2%, 4%, 6% et 8% en poids NaOH) des fibres à canne sur les propriétés de traction et de flexion, peuvent être facilement évalués à partir de des figures III.5 et III.6., avec des valeurs moyennes associées aux maximums et minimums de chaque série de tests.

Les valeurs de la résistance à la traction (TS) et du module de Young de traction(MS) affichent la même tendance, elles augmentent progressivement avec l'augmentation de la concentration de NaOH. Cela nous a conduits à proposer- mais cela doit être confirmé par d'ultérieures constatations - l'hypothèse que l'efficacité des traitements des fibres et leurs caractéristiques d'adhésion sont étroitement liées [1,12,19].



**Figure III.5 :** Résistances à la traction(TS) et à la flexion(FS) des fibres à canne traitées à l'NaOH.



**Figure III.6 :** Modules d'Young de traction (TM) et de flexion(FM) des fibres à canne traitées à l'NaOH.

Les composites dont les fibres sont traitées à 6% NaOH, ont montré les plus grandes augmentations dans les valeurs des FS et FM de 34% et 56% respectivement, par rapport aux

composites de fibres non traitées, mais aussi des améliorations des valeurs de TS et de TM de l'ordre de 41 % et 23 % respectivement. Avec des valeurs de FS de 71.3 MPa et de FM de 3710 MPa pour 6ATCF/UP, cette fibre prend déjà une bonne place parmi les fibres naturelles de renfort, en dépassant pour ses premiers pas dans le monde des composites, des fibres longtemps utilisées et bien connues dans ce domaine, telles que l'Alfa entre autres [1].

Il est important de caractériser les fibres et les composites avant et après traitement optimal à 6% NaOH, pour bien comprendre l'effet qu'a produit ce traitement sur les performances mécaniques de nos composites, et essayer d'apporter des explications en se référant aussi à différents autres travaux.

### III.3. ANALYSE DES FIBRES PAR SPECTROSCOPIE FTIR

La spectroscopie FTIR est une technique appropriée, pour étudier les changements qui se produisent, lors de tout traitement chimique. Cette technique a été utilisée pour confirmer les changements dans la composition des fibres à canne par un traitement alcalin, par des changements affectant leurs pics d'absorptions correspondants.

Les spectres FTIR de la fibre à Canne traitée par NaOH et non traitée, sont présentés sur la figure III.7. La large bande apparaissant dans la zone de 3200-3600 cm<sup>-1</sup> est principalement attribuée à des groupes hydroxyles [6, 8, 9]. Dans le spectre FTIR de la fibre à canne traitée à l'NaOH, le pic dont le nombre d'onde est 3360 cm<sup>-1</sup> est affecté à la liaison du groupe alcool, a été réduit en raison de l'élimination de la composante des hémicelluloses [6, 9]. Alors qu'au début, des groupes -OH ont été formés en raison de la rupture des liaisons entre les hémicelluloses, la lignine et la cellulose, l'élimination d'une certaine quantité d'hémicelluloses et de lignine, ainsi que l'établissement d'une nouvelle liaison entre Na <sup>+</sup> et la fibre Ceci, aurait fait probablement diminuer le nombre global des groupes -OH.

D'autre part, le pic à 2924 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration d'élongation du groupe aliphatique C-H, est présent dans la quasi-totalité des fibres naturelles. L'intensité de ce pic d'absorption a été réduite, en raison de la suppression des hémicelluloses [5]. En outre, la bande observée à 1734 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration d'élongation C = O des acides et des esters carboxyliques présents dans les composés des hémicelluloses et de la lignine [5,6, 9].

Ce pic a également été réduit après le traitement alcalin. Ceci est une nouvelle fois, une indication de l'élimination partielle des hémicelluloses, principalement de la surface de la fibre. Ce résultat est en accord avec la réduction de l'intensité du pic situé à 1249 cm<sup>-1</sup>, associé

à la vibration d'élongation C=O dans les groupes acétyles. De plus, le pic de la bande d'absorption à 891 cm<sup>-1</sup> attribuée à la liaison symétrique CH<sub>2</sub> des hémicelluloses [6, 9], a été également réduit, ce qui confirme les précédentes conclusions.

Il peut être résumé que les fibres à canne traitées à 6% de NaOH, ont vu l'élimination principalement des hémicelluloses, et éventuellement une faible quantité de lignine [2, 5, 6, 8,9] En outre, ce traitement a changé la nature hydrophile des fibres à canne à être plus hydrophobe.

Le tableau III.2. résume l'ensemble des liaisons touchées par ce traitement chimique et les changements survenus.

**Tableau III.2:** Assignements des pics remarquables du spectre FTIR des fibres à Canne après traitement par NaOH.

| nombre<br>d'onde [cm <sup>-1</sup> ] | nature de liaison   | Description<br>du pic | Changement<br>après<br>traitement<br>6% NaOH | Explication  |
|--------------------------------------|---|-----------------------|--|--|
| 3400-3360                            | liaison hydrogène  -OH caractéristique  | Pic large et intense  | Intensité<br>diminuée                        | Na+substitue le<br>H <sup>+</sup> de -OH               |
| 2923.3                               | -CH élongation<br>symétrique<br>(polysaccharides)                               | Grand pic             | inchangé                                     |  |
| 1735                                 | élongation<br>symétrique du<br>Carbonyle C=O<br>des hémicelluloses              | pic étroit            | Diminuée                                     | Elimination d'hémicelluloses et de lignine de la fibre |
| 1600                                 | élongation symétrique C=C du cycle aromatique dans les composants de la lignine | Petit pic             | Diminuée                                     | Acide Uranique<br>éliminée de la<br>fibre              |
| 1045                                 | liaison<br>glycosidique   | pic fort              | Diminuée                                     | Elimination<br>d'hémicellulose                         |
| 895                                  | vibrations des<br>liaisons<br>glycosidique                                      | petit pic             | inchangé                                     |  |

Ces résultats, sont en accord avec ceux de Fiore et al. [5] relatifs aux fibres de l'Arundo donax, traitées similairement à nos fibres à l'NaOH, où ils ont conclu l'élimination d'hémicellulose et à un degré moindre de lignine.

Les mêmes résultats ont été obtenus par Ouajai et al. 2009 [20], où ils ont fait subir aux fibres de hemp (Cannabis Sativa L.) un traitement à 8 % NaOH aboutissant à des résultats similaires aux nôtres avec l'élimination de l'hémicellulose, de lignine et de pectine ; où les principaux pics révélateurs étaient : le pic à 1740 cm<sup>-1</sup> du groupe carbonyle et le pic d'absorption à 879cm<sup>-1</sup>, relatif à la liaison  $\beta$ -1,4-glycosidique de l'hémicellulose.

A. Sawpan et al. [21] et M. K. Hossain et al. [9], après avoir fait subir aux fibres de Hemp et aux fibres de jute respectivement un traitement à la soude ainsi que d'autres chercheurs [21-24], ils ont obtenu des résultats très proches des nôtres, où les mêmes principaux pics ont été touchés par les transformations causées par ce traitement.

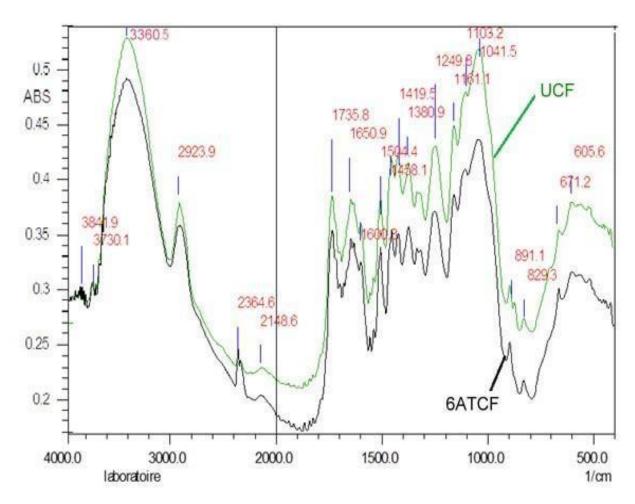
En effet, le traitement alcalin a contraint l'intensité du pic à 3400 cm<sup>-1</sup> à diminuer , cela était causé par la réduction des bandes de liaisons hydrogène intermoléculaire et intramoléculaire, entre les groupes hydroxyles -OH de la cellulose et de l'hémicellulose [21-23].

Le pic relatif à l'élongation symétrique de l'acide carboxylique ou de l'ester >C=O à 1732 cm<sup>-1</sup> [22, 24,25], a vu son intensité diminuer.

La même remarque concerne le pic de la liaison  $\beta$ -glycosidique à 892 cm<sup>-1</sup>[24-26]. Quant au pic de l'élongation symétrique C-H à 2916 cm<sup>-1</sup>1[9, 10], il n'a pas subi de changements.

A noter les mêmes déductions que celles auxquelles on est arrivé, concernant la liaison O–H à 1322cm<sup>-1</sup> [23,25], et l'élongation C-O de l'acétyle (lignine) à 1247 cm<sup>-1</sup> [9,11], qui ont subi une diminution, laissant penser à l'élimination d'hémicellulose et de lignine.

En bref, A. Sawpan et al. [21] ainsi que Mohammad K. Hossain et al. [9] ont conclu que l'hémicellulose a été le principal composant concerné par la modification de surface, qui fut dissout par la solution alcaline, aussi bien que la lignine à un degré moindre.



**Figure III. 7**: Spectre TFIR des fibres à canne avant traitement (UCF) et après traitement (6ATCF).

# III.4. ANALYSE DES FIBRES PAR MEB ET DE FACIES DE CMPOSITES PAR MICROGRAPHIE

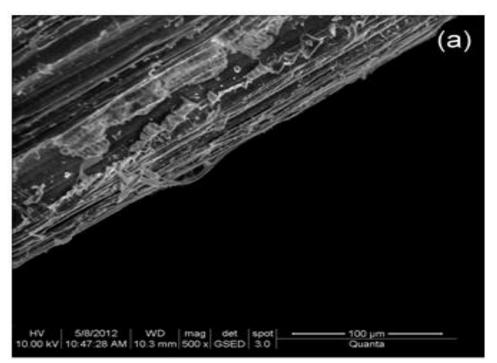
Les micrographies MEB des fibres à canne non traitées et traitées à l'NaOH, sont représentées sur la figure III.8 ( (a) et (b)).

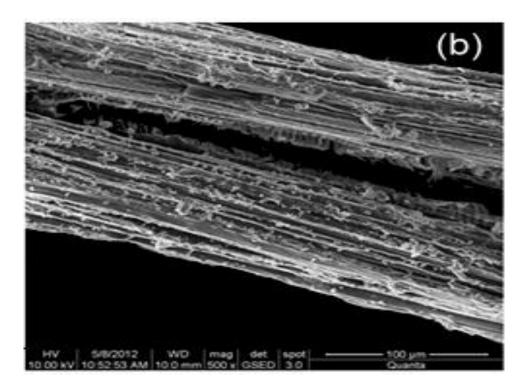
La nature et la texture des faisceaux de fibres, ne sont pas les mêmes dans leurs états naturels ou après traitement [13].

On constate que la morphologie de la surface de la fibre à canne non traitée était compacte et plutôt lisse (figure III.8 (a)). La surface de la fibre a été recouverte d'une couche inégalement répartie, qui peut sans doute être attribuée à des composés non cellulosiques (substances circuses, l'huile, la lignine et des impuretés résiduelles), qui offraient une protection aux fibres [27].

Cependant, la fibre à canne traitée montre une surface propre et rugueuse (figure III.8 (b)), en raison de la suppression partielle des hémicelluloses et de la lignine.

Cette surface rugueuse facilite à la fois l'emboîtement et une liaison mécanique en raison de l'exposition des groupes hydroxyles de la matrice, ce qui fait augmenter l'adhésion fibre / matrice [27,28].





**Figure III.8 :** Microphotographies MEB des : (a) fibres à canne non traitées et (b) fibres à Cannes traitées à la soude à 6%.

En outre, la fibrillation peut être distinguée pour 6ATCF (fibres à cannes traitées à 6% NaOH), avec une diminution du diamètre de la fibre, ce qui a conduit à diminuer le rapport d/l (appelé aspect ratio en anglais) [27].

D'autre part, des images au microscope optique ont été obtenues, pour mieux observer l'adhésion entre la matrice polymère et le renfort, que sont les fibres à canne.

La figure III.9. présente la micrographie de surface de la fracture (faciès) par traction de l'UCF / UP et 6ATCF / UP. On peut observer les fibres, avec une dispersion uniforme au sein

du composite.

L'image révèle, que les fibres non traitées sont partiellement collées à la résine du polyester (figure III.9 (a)), ce qui prouve une faible adhésion fibres-matrice. En effet, la fibre a été facilement retirée après l'application d'une contrainte, avec une longueur de la fibre clairement visible (figure III.9 (b)). Les groupes -OH polaires des fibres naturelles, sont responsables de la faible liaison interfaciale fibre / matrice.

Par conséquent, une mauvaise adhésion empêche la contrainte appliquée de ne pas être bien transférée de la matrice vers les fibres à canne, ce qui réduit les propriétés mécaniques des composites [13,29].

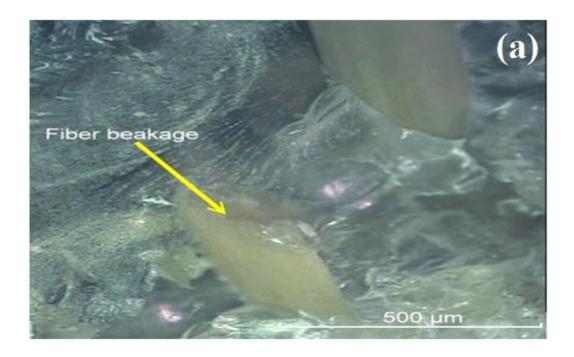
En revanche, la fibre traitée apparait étroitement collée à la matrice (figure III.9 (c)). Cette photographie a également révélé, que sans signe de « pull-out », la plupart des fibres à canne sont étroitement associées à la résine du polyester et que par conséquent, l'adhésion fibre traitée –matrice, était nettement supérieure après le traitement alcalin.

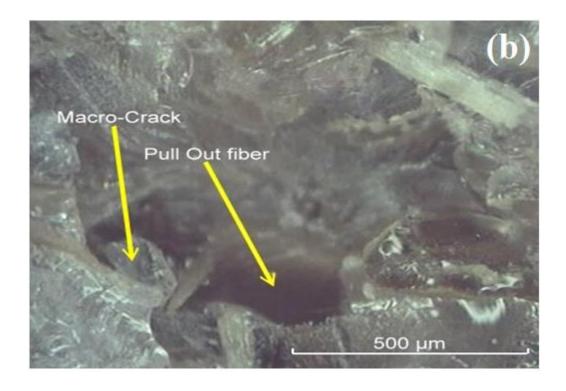
L'amélioration de l'adhésion de la fibre assure, une pénétration importante de la résine à la surface de la fibre.

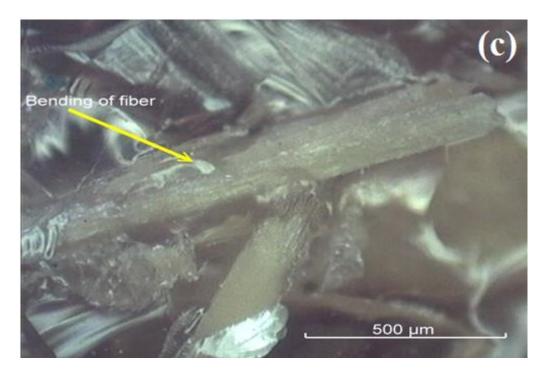
Concernant les phénomènes d'adhésion, on sait que celle-ci est une combinaison de trois phénomènes agissant simultanément à des degrés différents :

- ❖ Interpénétration mécanique entre les molécules du polymère et la surface de la fibre
- ❖ Adhésion physique moléculaire
- **❖** Adhésion Chimique

Dans notre cas c'est surtout le premier phénomène, ainsi que le second, qui régissent l'adhésion polymère /fibre végétale, car pas d'existence d'agent couplant tel que le silane, qui favoriserait l'adhésion chimique.







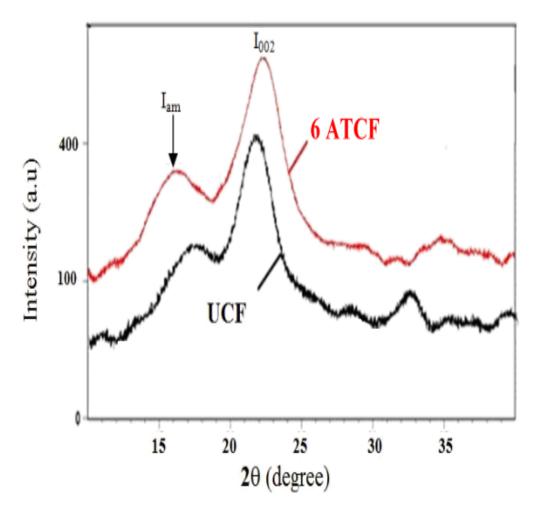
**Figure III.9:** Micrographies de faciès de composites : (a) et (b) pour NTCF/UP, (c) pour 6ATCF/UP.

# III.5. ANALYSE DES FIBRES PAR DRX

La diffraction des rayons X est une méthode quantitative, inévitable et évidente à l'étude de cristallinité d'un échantillon de fibres naturelles, causée par des pics de diffraction provenant des cristaux de la cellulose [12].

La méthode Segal est simple mais efficace, basée sur l'intensité mesurée des pics à deux valeurs de 20 (caractéristiques des fibres cellulosiques) dans les diffractogrammes DRX. Elle permet de calculer l'indice de cristallinité (CI), qui est un bon révélateur de la rigidité de la fibre, car il donne une approche précise du taux de la phase cristalline, comparativement à la phase amorphe [4,30].

La figure III.10 présente dans un même graphe, les diffractogrammes DRX typiques des fibres traitées et non traitées. Les intensités des deux principaux pics sont mentionnées dans le tableau III.3, avec les valeurs de CI respectives calculées d'après la relation de Segal (chap. II.3.3).



**Figure III.10** : Diffractogrammes DRX des fibres non traitées(UCF) et traitées à l'NaOH (6ATCF).

Les deux diffractogrammes, montrent deux réflexions majeures, qui sont particulièrement connues et bien définies pour les fibres naturelles. Ils présentent un pic majeur fort et intense à  $2\theta = 22.30$ °, correspondant au plan cristallographique ( $I_{002}$ ) de la cellulose I. Le deuxième pic à  $2\theta$  autour de  $16^\circ$ , correspondant à la deuxième réflexion, qui est moins intense que le premier mais plus large. Il est attribué à des parties amorphes de la cellulose présentes dans les fibres, et correspond au plan cristallographique  $I_{am}$ . L'augmentation de l'intensité du pic principal (du plan cristallin  $I_{002}$ ), après le traitement à l'NaOH (figure III.10), indique une augmentation de la cristallinité de la fibre.

Ces résultats sont en accord avec les résultats de l'analyse à l'infrarouge. En effet, les résultats des analyses FTIR, ont montré l'élimination de l'hémicellulose, d'où c'est le taux de cellulose qui se trouve systématiquement augmenté, indiquant la présence de la cellulose cristalline, dont le taux se voit augmenter par rapport à l'ensemble des parties amorphes. On

peut donc conclure que la fibre de canne, présente suite à l'alcalisation, une nature plus cristalline [4, 12, 30,31].

En outre, c'est l'indice de cristallinité (CI) qui est en général utilisé pour indiquer l'ordre de cristallinité dans la région cristalline [12,30], sans donner le pourcentage exacte du taux cristallin, mais reste néanmoins très utilisé pour évaluer la cristallinité des fibres végétales.

Tableau III.3 : Tableau des valeurs des intensités de I(002) et I<sub>am</sub> des pics servant à calculer les valeurs des CI des fibres.

| Matériau                    | I <sub>(002)</sub> [u.a] | I <sub>am</sub> [u.a] | Largeur de la bande à mi-<br>hauteur du pic [u.a] | CI (%) |
|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|---|--------|
| Fibres non traitées         | 345 ± 27                 | 116 ± 8               | 5.596   | 66.30  |
| fibres traitées par<br>NaOH | 583 ± 36                 | 140 ± 10              | 3.066   | 75.98  |

Les CI pour les fibres non traitées et celles traitées par l' NaOH à 6% (durant 24 heures), ont été calculés et trouvés égales à 66.30% et 75.43% respectivement. On remarque une augmentation du CI d'environ 15%, obtenue après le traitement alcalin. Cette augmentation du CI est donc prise, pour être le principal facteur contribuant à l'augmentation de la résistance à la rupture des fibres, et les autres propriétés mécaniques (résistance à la flexion, ainsi que les deux modules d'Young des composites fabriqués à partir de ces fibres).

Par conséquent, un tel comportement, serait attribué à l'augmentation de la région cristalline de la cellulose aux dépens de la région amorphe, ce comportement est responsable de l'amélioration des propriétés mécaniques de la fibre.

L'augmentation du CI résulte aussi, d'un meilleur compactage et relâchement des chaines de la cellulose, causés par l'élimination des constituants amorphes [4,12, 30]. Cette déduction, est en bon accord avec les propriétés mécaniques des fibres après traitement.

# III.6. L'ABSORPTION DE L'HUMIDITE PAR LES FIBRES

L'analyse de l'absorption de l'humidité a été réalisée sur des échantillons de fibres à canne, visant à évaluer les changements prévus dans la nature des fibres suite au traitement chimique, et qui sont directement liés aux performances mécaniques des matériaux composites, dont les fibres tiennent le rôle de renfort.

Le tableau III.4., présente l'absorption d'humidité maximale (AH) des fibres à canne non traitées et traitées à différentes valeurs d'humidité relative. Pour toutes les valeurs de l'humidité relative étudiées, l'absorption d'humidité des fibres à canne traitées chimiquement était inférieure à celle des fibres non traitées.

Comme prévu, la teneur en humidité des fibres traitées a également augmenté avec l'augmentation de l'humidité relative environnante (HR); des résultats en accord avec les travaux de plusieurs auteurs [4, 7, 17,31]. D'après le tableau III.3, les fibres à canne en présence de différentes humidités relatives (50%, 70% et 95%), présentent des réductions de l'absorption d'humidité maximale de l'ordre de 35%, 30% et 19% en poids respectivement. Il est à noter que, l'humidité est absorbée principalement dans la région amorphe de la fibre [31].

Dans le cas du traitement à 6 % NaOH (concentration alcaline optimale), les moyennes d'absorption d'humidité maximale des fibres à canne, ont été mesurées et trouvées égales à 6.20%, 8.10% et 16.70 % en poids respectivement pour les valeurs de HR environnante (50%, 70% et 95%) dans cet ordre, après être restées 72 h dans des chambres de dessiccation.

Ce sont les changements dans la composition de fibres à canne, à savoir l'élimination séparée des hémicelluloses et de lignine, qui ont affecté l'absorption des molécules d'eau par ces fibres, ce qui pourrait être exprimé par l'absorption de l'humidité, la capillarité ou autres rétention d'eau [11, 31,32].

Il est à noter que parmi les trois principales composantes des fibres naturelles, la cellulose et les hémicelluloses sont plus hydrophiles que la lignine. Mais les hémicelluloses sont les principales contributrices à l'absorption d'humidité, car ils se composent de chaînes de polysaccharides très hydrophiles [17, 31, 33].

**Tableau III.4 :** Absorption d'humidité des fibres à canne non traitées et traitées à 6% NaOH.

|         | Absorption d'humidité maximale(%) après<br>24h des fibres non traitées | Absorption d'humidité max.(%)<br>après 24h des fibres traitées à<br>6% NaOH |
|---------|--|---|
| HR= 95% | $20.70 \pm 1.53$   | $16.70 \pm 1.30$  |
| HR= 70% | $11.59 \pm 0.97$   | $08.10 \pm 0.57$  |
| HR= 50% | $09.61 \pm 0.72$   | $06.20 \pm 0.42$  |

La figure III.11, présente le diagramme de l'absorption d'humidité maximale des fibres à canne traitées et non traitées, pour faciliter la comparaison, où la tendance de la diminution de l'absorption de l'humidité, est clairement visible après traitement. Quant à la figure III.12, elle illustre l'absorption d'humidité des fibres au cours du temps jusqu'à saturation.

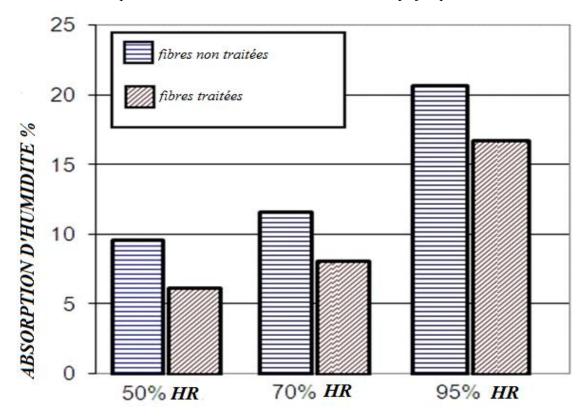
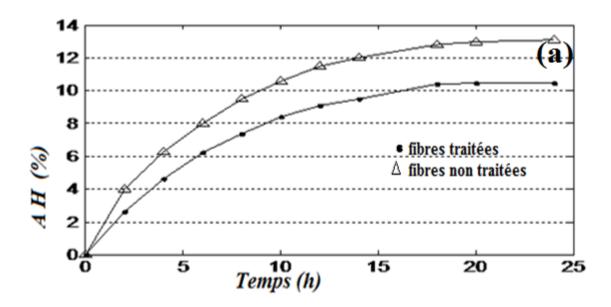
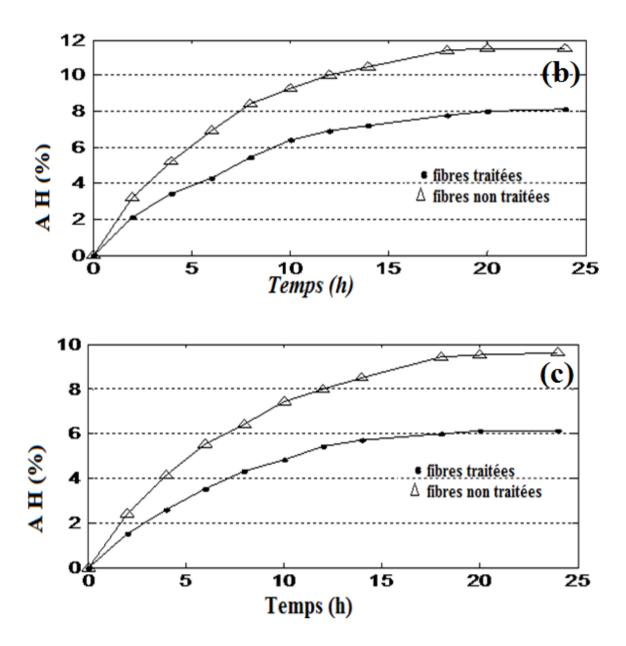


Figure III.11 : Diagramme de l'absorption d'humidité des fibres à canne.





**Figure III.12 :** Courbes de l'absorption d'humidité des fibres à canne AH (%) en fonction du temps : (a) à HR de 90%, (b) à HR de 75% et (c) à HR de 50%.

Ainsi, les hémicelluloses sont plus accessibles aux molécules d'eau que les chaînes de cellulose qui forment la région cristalline. Cela peut prouver, la réduction modérée de l'absorption d'humidité pour la fibre naturelle après traitement alcalin, confirmant la suppression préférentielle des hémicelluloses [17, 31, 32]. Mais, en raison de la faible réduction de l'absorption de l'humidité, nous pouvons également conclure, l'élimination d'une petite quantité de lignine en raison de la longue durée de traitement (24 h), telle que constatée d'après l'analyse FTIR. Ce phénomène a été accentué, par le fait que les molécules

cristallines du réseau cellulosique (après fibrillation) restent étroitement serrées, freinant par conséquent, la pénétration de l'eau au sein de ces fibres végétales.

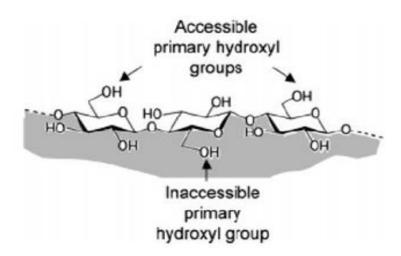
Enfin, nous pouvons conclure principalement, qu'avec la suppression des hémicelluloses et des cires, le traitement alcalin aura promu l'activation des groupes hydroxyles des unités de cellulose, en brisant les liaisons les plus hydrophobes [31, 32,34]. La topologie de la surface de la fibre a ensuite été changée, devenant plus hydrophobe, et peut mieux interagir avec la matrice polymère.

Cette étude a montré, que le traitement par l'NaOH, en diminuant l'absorption de l'humidité des fibres, il pourrait également mener à des composites présentant des caractéristiques d'absorbtion de faible taux d'humidité ou d'eau Cela pourrait ouvrir des perspectives d'utilisation plus larges du composite, lors de l'utilisation de ces composites dans l'eau ou dans des milieux humides.

# III.7. INTERPRETATIONS DES CHANGEMENTS DANS LES PROPRIETES HYGROMETRIQUES DES FIBRES.

Les fibres cellulosiques sont très hydrophiles, et absorbent donc facilement l'eau par les nombreux groupements hydroxyles, présents sur les molécules constituantes de ces fibres (figure III.13).

Le modèle introduit par Peirce (1939) [32], préconise qu'une partie des molécules d'eau est directement adsorbée, alors qu'une autre partie est indirectement adsorbée.



**Figure III.13 :** vue schématique d'une chaine de cellulose sur la surface d'un cristal de cellulose [33].

Par ailleurs, les fibres naturelles sont composées d'un taux non négligeable en eau (7 à 15 % en poids). Elles absorbent l'eau par des phénomènes complexes, où les groupements hydroxyles de la cellulose sont impliqués dans de nombreuses liaisons intra et intermoléculaires, mais en plus, elles ont l'aptitude d'attirer les molécules d'eau.

Ce sont surtout les hémicelluloses, la lignine et les pectines en tant que composés amorphes qui sont responsables de ce comportement hygrométrique des fibres. Les hémicelluloses, par leurs longues chaînes ramifiées et leurs nombreux groupes hydroxyles sont très hydrophiles, alors que la lignine avec ses propriétés plutôt hydrophobes, demeure quand même hydratée avec un effet barrière.

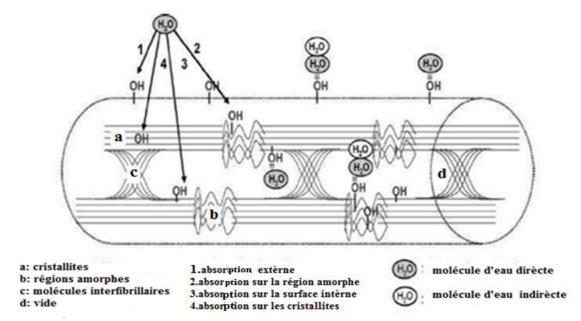
Ainsi, la composition de la fibre et notamment la quantité d'hémicellulose influe énormément sur la quantité d'eau présente. Les molécules d'eau dite « libre », peuvent s'absorber facilement sur les hydroxyles présents à la surface des fibres ou sur les hydroxyles des zones amorphes. Cette eau est facilement évaporable [32].

Par contre, d'autres molécules d'eau dite « liée » sont absorbées au niveau de la surface interne des vides et des cristallites. Elles sont alors piégées, et liées au squelette de la fibre. Ces molécules d'eau, en s'infiltrant entre les chaînes de cellulose, elles vont les faire écarter et les font glisser les unes par rapport aux autres, et causent une désorganisation des microfibrilles, provoquant le gonflement des fibres. Cette eau « liée », est causée par des processus d'absorption et désorption plus lents, que pour l'eau « libre ».

Enfin, une troisième catégorie de molécules d'eau se combine à l'eau déjà liée à la fibre (figure III.14), dont le modèle a été imaginé par Okubayashi et al. [34].

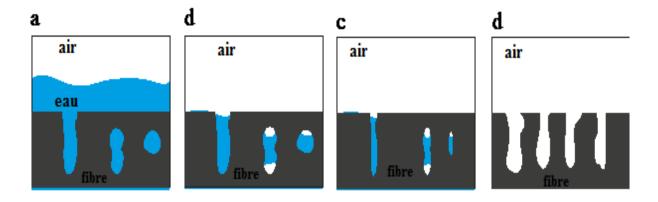
Comme expliqué postérieurement, l'absorption d'eau est conditionnée également par la structure microporeuse des fibres. Le taux d'humidité des fibres végétales est un paramètre révélateur d'une grande importance, car sa présence avec un taux élevé, nuit à la formation du composite, lors de l'incorporation des fibres au sein du polymère.

En effet, cela entraînerait des variations volumiques ou encore une évaporation de l'eau, avec la création de porosités perturbant la cohésion fibre/polymère lors de l'élaboration des composites.



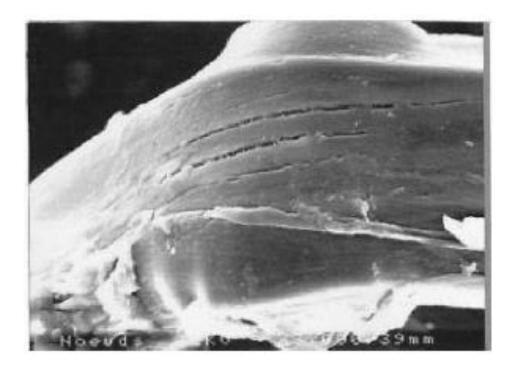
**Figure III.14**: Représentation schématique de l'absorption d'eau (1) surface externe de la fibre, (2) région amorphe, (3) surface interne des vides, (4) cristallites [34].

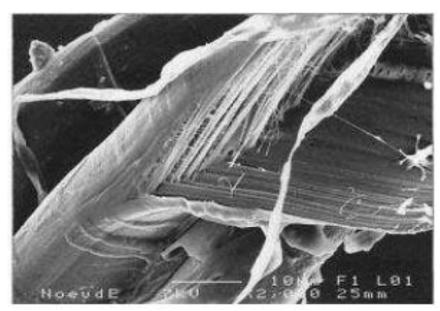
C'est pour cela - entre autres - qu'on sèche habituellement les fibres cellulosiques juste avant leur utilisation dans la fabrication de tels composites (fibres végétales/polymère); ou alors ils sont préservés dans des sacs en polyéthylène loin de l'humidité, jusqu'au temps de l'élaboration du composite. Néanmoins, il faut opérer prudemment. En effet, il a été prouvé qu'un séchage soit à forte température ou pour une période trop longue, les parois cellulaires se trouvent contractées et donc les propriétés se trouvent changées irréversiblement.



**Figure III.15**: Modèle de fermeture des pores. Lorsque l'eau s'évapore, les parois des pores se rapprochent sous l'effet des forces capillaires créées par la forte tension de surface de l'eau [36].

Cette irréversibilité serait due à la fermeture de pores dans la structure. Mais en s'évaporant, l'eau se retire de la surface des pores, causant une augmentation de la tension superficielle, et les parois cellulaires se rapprochent et referment les pores. La figure III.15 imaginée par Park et al. [28] illustre bien ce phénomène de séchage des fibres. De ce fait, des liaisons hydrogènes se forment à la surface, empêchant la réouverture des pores. Ce phénomène appelé « horrification », a été remarqué pour des fibres de bois qui deviennent moins plastiques et plus fragiles [36].





**Figure III.16 :** Fibres de lin : (a) fibre présentant un taux d'humidité 8.3% et (b) fibre séchée pendant 24h à 105°C [35].

Selon Baley et al. [37], le changement irréversible des propriétés par la création de dommages lors du séchage des fibres, serait dû à une autre cause. En effet, on avait remarqué que certaines fibres se tordent après un séchage, surtout à température relativement élevée.

Les figures III.16 (a) et III.16 (b) illustrent un exemple de comparaison entre des fibres de lin séchées, où il ya suite à cela apparition d'importants dégâts et séparation entre les microfibrilles de cellulose et la matrice de constituants amorphes (figure III.16 (b)). Alors que lorsque la fibre contient 8 % d'eau par exemple (figure III.16 (a)), seulement quelques fissures au plus apparaissent. Cet endommagement, serait toutefois dû à la désorption d'eau.

# III.8. CONTRIBUTION A L'EXPLICATION DE EFFET DU TRAITEMENT ALCALIN SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES.

Comme synthèse des travaux antérieurs, il n'y a pas eu d'uniformes conclusions sur l'effet du traitement alcalin sur les fibres des plantes et leurs composites. Même pour un seul type de fibre, les résultats sont divergents. Afin d'expliquer l'effet du traitement alcalin sur les fibres cellulosiques, et donc sur les propriétés mécaniques de leurs composites, nous donnons ci-dessous notre contribution, à la lumière de travaux similaires sur d'autres fibres.

L'augmentation remarquable (41 %) de la résistance à la traction (TS) est due, à une meilleure imbrication des fibres à canne traitées à la matrice, à la suite de la diminution des groupes -OH polaires, et l'élimination des cires comme prouvé postérieurement suite à l'alcalinisation [3,19, 38].

La fibre à canne est devenue moins hydrophile, et donc réagit plus favorablement avec la matrice hydrophobe du polymère, facilitant de ce fait un meilleur partage de charge et un développement de contrainte plus élevé [19, 31,32].

En plus de la raison précédente, l'amélioration des modules d'Young (augmentation de TM de 23 %, et l'augmentation de FM de 56 %) pourraient être attribuées à l'augmentation du degré d'orientation moléculaire des microfibrilles (hélicoïdales) de la cellulose (appelé aussi angle spiralé) [2,3].

De même, l'alcalinisation est responsable de l'augmentation du CI (comme démontré lors de l'étude par DRX), laquelle à son tour engendre la réduction de l'angle microfibrillaire [3,38].

Les valeurs de la résistance à la flexion (FS) et du module de flexion (FM) des composites ont atteint leurs valeurs maximales pour les spécimens des composites 6ATCF/UP et principalement le FS, avec des améliorations considérables atteignant une amélioration de l'ordre de 41 %.

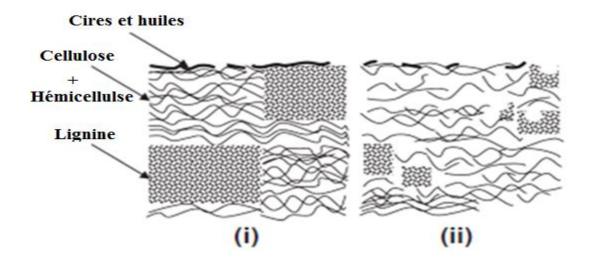
D'autre part, l'amélioration des propriétés de flexion avec les traitements à 6% NaOH peuvent être attribuées à:

- (i) l'amélioration de l'adhésion inter faciale entre la fibre et la matrice [1, 2];
- (ii) l'amélioration de la mouillabilité des fibres avec la matrice, permettant à la résine du polymère de mieux pénétrer dans les faisceaux des fibres au cours du procédé de fabrication du composite [2].

La première, est expliquée par l'élimination des couches de cire, conduisant à une meilleure distribution de la charge de la matrice aux fibres lors d'une sollicitation à une charge.

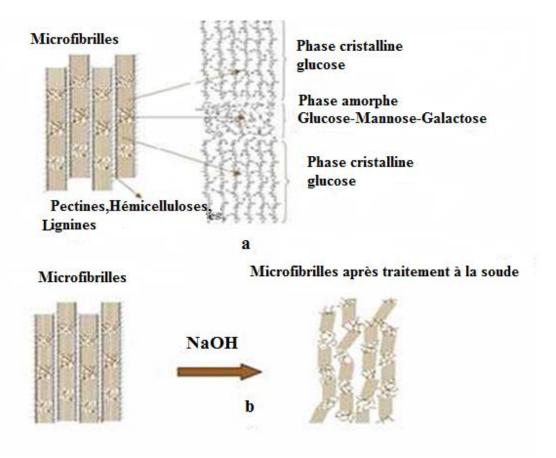
La seconde, est attribuée à des changements dans les filaments de fibres, qui mincissent et se regroupent après le traitement. Ce phénomène bien connu, appelé fibrillation, fait augmenter l'aire de surface efficace disponible pour le contact avec la matrice [3, 4, 38]. Les figures III.17, illustre l'élimination d'hémicellulose et de lignine suite au traitement alcalin des fibres.

Il est démontré que le traitement par la soude change la topographie de la surface des fibres, élimine la cire, l'hémicellulose, la pectine, et une partie de la lignine, ce qui est en faveur de l'utilisation des fibres comme renfort pour les polymères (figures III.17. et III.18.). En effet, l'élimination de ces composants de structure amorphe est nécessaire, cela conduit à une résistance à la traction plus importante [2, 3, 20].



**Figure II1.17 :** Structure typique des fibres de cellulose (i) non traitées (ii) traitées par NaOH [27].

De plus, après le traitement par la soude, il ya augmentation du nombre de groupes –OH sur la surface des fibres (figure III.17) et donc on peut ajouter de nouveaux traitements des fibres comme la silinisation, l'acétylisation...et donc améliorer davantage la qualité des ces fibres de renfort [2]. L'effet de la soude sur la fibre de cellulose, est un gonflement de cette dernière, au cours de laquelle la structure cristalline naturelle de la cellulose se relâche. La cellulose native (ou cellulose-I qui est la forme primitive de la cellulose dans la nature) possède un réseau cristallin monoclinique, qui par des traitements chimiques ou thermiques ,peut être transformé en différentes formes polymorphiques (cellulose-II, III ou IV).



**Figure II1.18 :** Structure typique des microfibrilles avant et après traitement par NaOH [39].

Selon le type d'alcalin (KOH, LiOH, NaOH) et sa concentration, le degré de gonflement, et donc le degré de transformation de cellulose-II en cellulose-II, en sont directement influés. Le Na<sup>+</sup> avec un diamètre favorable, est capable d'élargir l'espace entre les plans réticulaires et d'y pénétrer, comme démontré par Van de Weyenberg et al. [2] et Ouajai et al. [20].

Cela mène à la formation d'un réseau Na-cellulose-I, réseau où les distances entre les molécules de cellulose sont relativement grandes. Ces espaces ainsi créés, se remplissent de molécules d'eau. Dans cette structure, les groupes hydroxyles -OH de la cellulose sont transformés en groupes O-Na, élargissant les dimensions de la molécule (figures III.19 et III.20.).

Après des lavages ultérieurs à l'eau, les liaisons Na-ions sont éliminer et ainsi la cellulose I adopte une nouvelle structure cristalline monoclinique, celle de la cellulose II [2,12] (figure III.19). Ce réseau est thermodynamiquement plus stable que celui de la cellulose-I.

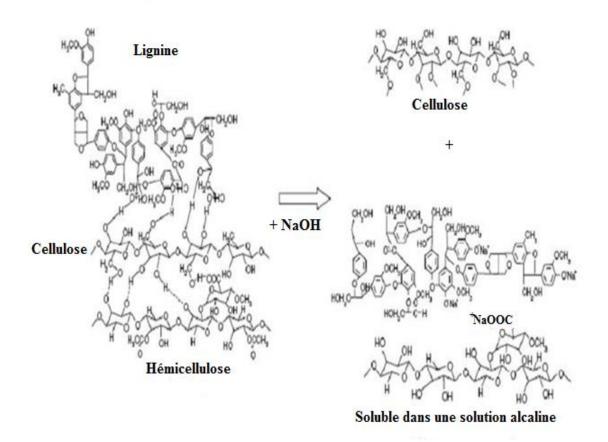
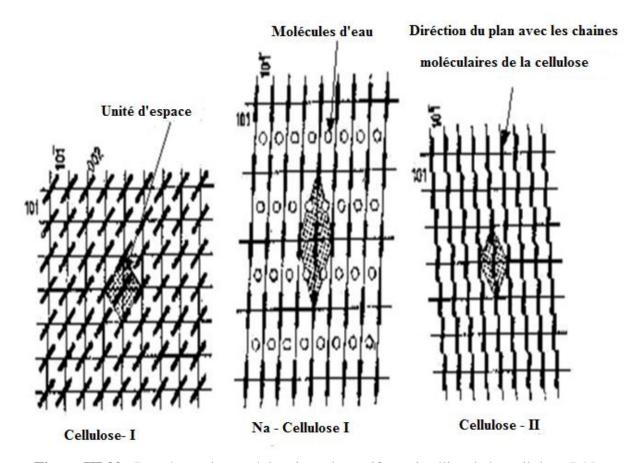


Figure III.19: Réaction intervenant lors de traitement par la soude de fibres végétales [35].

Le traitement par la soude avec des concentrations élevées (au-delà de 10-15 % selon les auteurs [2,20,23,24]), cause une transformation complète du réseau de cellulose I en cellulose II, contrairement aux autres solutions alcalines de mêmes concentrations où la transformation du réseau n'est que partielle [2]. Les lignes en gras (figure III.20) indiquent un changement dans les plans des motifs des cristaux de la cellulose. L'aire marquée au milieu des motifs représente l'unité d'espace. Dans la structure élargie de Na-cellulose-I, les molécules d'eau occupent les inter- espaces devenus plus spacieux entre les molécules de cellulose.

Il a été montré que lorsque les fibres de bambou sont traitées avec une solution de soude de concentration inférieure à 5%, la densité de la fibre de bambou augmente, parce que

la plupart de l'hémicellulose et la lignine est éliminée. Ceci permet un rapprochement des micros fibrilles de cellulose, conduisant à une meilleure compacité et une augmentation de la densité. La diminution de la densité, lorsque le traitement se fait avec des concentrations de soude supérieures à 5%, serait due à la disparition progressive des autres matières sensibles aux alcalins (pectines ...), conduisant à la formation de micro vides. Ces derniers, ne peuvent plus être compensés par la réorientation et la recristallisation de la cellulose provoquées par le changement de structure [6].



**Figure III.20** : Représentation schématique de motifs cristallins de la cellulose-I, Nacellulose-I et cellulose-II [2].

Les mesures aux rayons –X, donnent une idée du degré de transformation du réseau cellulose-I (cellulose native) en cellulose-II (cellulose mercerisée). Matoba [22] a publié de nombreux résultats sur les paramètres affectant le degré de mercerisassions des cheveux de coton. Cette étude est directive, mais limitée au traitement des fibres de coton hautement cellulosiques, qui ont une structure plus simple que les autres fibres naturelles, telles que celles des fibres à canne.

Cependant, Borysiak et al. [23] ont réalisé des expériences intéressantes sur la perte des fibres de flax, qui ont été systématiquement traitées avec des concentrations en NaOH de

10 à 25% durant 1h et 30 min, avec 7 intervalles intermédiaires de temps. Ils ont noté, un résultat optimum atteint avec une solution à 16% NaOH. Une très grande concentration alcaline, mènerait à une dégradation de la structure cristalline, et seulement une transformation partielle en cellulose-II.

De plus, les durées de traitement plus longues que 10 min, ont seulement un effet mineur ajouté sur les changements structuraux [2, 6,24 - 26]. Il est donc clair, que les solutions alcalines, influent non seulement sur les composants à l'intérieur de la fibre de la plante, mais aussi sur les composants non-cellulosiques (hémicelluloses, lignine et pectine), qui sont situés entre les régions de cellulose existantes à l'intérieur et entre les fibres élémentaires.

D'autres études [3, 4, 19, 27, 38] ont observé une partielle élimination de ces constituants cimentaires, permettant aux fibrilles de cellulose de se réarranger, diminuant l'angle spiral (angle entre les fibrilles et l'axe de la fibre), et augmentant l'orientation moléculaire. Cela pourrait mener à son tour à un meilleur partage de la charge, et à une meilleure répartition de la contrainte dans la fibre.

D'un autre coté, l'affaiblissement du matériau inter fibrillaire de la matrice, pourrait aussi affecter négativement le comportement en traction de la fibre, en diminuant le transfert de la contrainte entre les fibrilles. Alors, il devient évident que la structure complexe des fibres, complique l'étude sur l'effet précis d'un traitement alcalin. En effet, aucune étude à notre connaissance, n'a signalé la création de topographie rugueuse de la fibre, suite à une non-élimination des constituants de la cellulose à la surface.

Concernant l'effet de l'alcalisation sur les propriétés du composite, le processus de la fibrillation des fibres est significatif. Même à des concentrations en NaOH relativement faibles, les fibres peuvent se transformer en fibrilles, avec des diamètres réduits [27,38]. En conséquence, le facteur de forme d/l (aspect ratio en anglais) augmente avec l'aire effective en contact avec la matrice.

Beaucoup de systèmes (modifiés) fibre de plante / polymère ont été examinés et la tendance générale est que, les fibres traitées à l'alcalin sont un meilleur renfort que celles non traitées. Cependant, on doit garder à l'esprit, qu'en améliorant l'adhésion fibre/ matrice, les propriétés de traction et de flexion d'une partie du composite seront améliorées, mais le comportement à l'impact deviendra plutôt bas [13, 25]. Aussi, les propriétés de fatigue pour les composites UD jute/époxy sont connues, pour être réduites après un traitement alcalin

du à une meilleure densité de compactage de la fibre, et donc une plus grande charge en fibre dans le composite [13].

A coté de paramètres évidents du traitement, tels que la concentration, le temps et la température, d'autres facteurs peuvent influer sur l'effet du traitement comme: la traction appliquée sur les fibres, la préparation de la fibre, le rinçage et les étapes de séchage, etc.

Le traitement alcalin a une influence sur les propriétés physiques et thermiques des fibres végétales [27,25] Sreekala et al. [7] Ray et al. [25] et Mwaikambo [13], ont montré que le traitement à la soude améliore le module d'Young de différentes fibres, ainsi que la résistance de la fibre, suite à des modifications de surface de ces fibres.

Loan et al. [4] ont étudié la modification de surface des fibres de jute. Ils ont montré que, le traitement à la soude (NaOH 1%, 4 heures) améliore la résistance de la fibre. A cause du traitement alcalin, l'hémicellulose et la lignine sont supprimées, la région inter fibrillaire est moins dense et moins rigide, ce qui permet aux fibrilles de se réorganiser dans le sens de la traction. Lorsque les fibres sont étirées, de tels arrangements entre les fibrilles se traduiraient par un meilleur partage de la charge.

En conclusion, ce qui fait l'unanimité chez la communauté scientifique dans ce domaine, est que le traitement alcalin a deux effets sur la fibre:

- (1) il augmente la rugosité de surface, résultant en un meilleur imbriquement mécanique [14],
- et (2) il augmente la quantité de cellulose exposée sur la surface de la fibre, augmentant ainsi le nombre de sites de réaction possible (groupes -OH) [13,14].

Par conséquent, le traitement alcalin a un effet durable sur le comportement mécanique des fibres, en particulier sur la résistance et la rigidité des fibres. En effet, le processus alcalin influe directement sur la fibrille cellulosique, sur le degré de polymérisation et sur l'extraction de la lignine et des composants hémicellulosiques [6].

Après le traitement avec la soude, les fibres sont souvent traitées par du silane, de l'acide acétique, etc....afin de modifier la surface des fibres, pour leur permettre de mieux adhérer à la matrice de polymère.

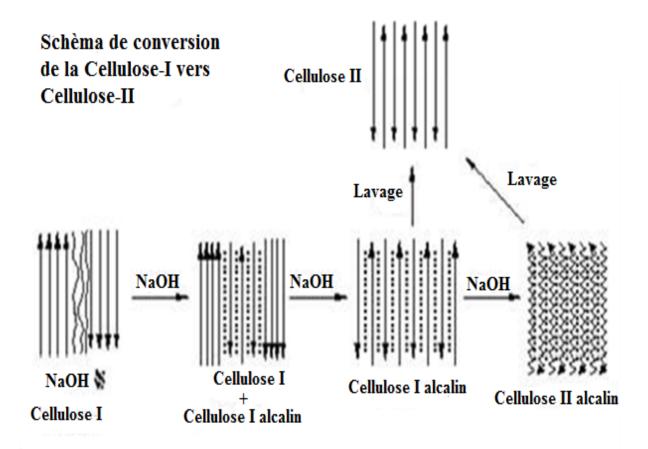


Figure III.21: Représentation schématique de transformation cellulose I en cellulose II [34].

Avec une augmentation supplémentaire de la concentration de NaOH supérieure à 6%, les valeurs de TS et FS diminuent (figure III.5. et figure III.6.). Cela a été prévu, parce que l'alcalinisation à des concentrations élevées, a causé la rupture des liaisons hydrogène dans les fibrilles, réduisant leurs propriétés de traction [3], en plus de la dégradation de la structure cristalline avec une modification partielle de la cellulose cristallographique (I) en cellulose (II) (figure III.21) [2,8].

#### III.9. ANALYSES DES MESURES ELECTRIQUES

D'après le tableau III.5, il parait bien évident que les valeurs des permittivités électriques des composites, confirment une fois de plus toutes les déductions précédentes.

En effet, il y a concordance entre les résultats de ces permittivités électriques ( $\varepsilon_r$ ) et la nature des composites. On remarque que plus  $\varepsilon_r$  diminue, cela dénote que le composite devient plus isolant, et la cause est que les fibres deviennent plus hydrophobes ou moins hydrophiles et ce avec la diminution des groupements -OH. La valeur de  $\varepsilon_r = 5.29$  est minimale pour

6ATCF/UP, alors que la valeur maximale revient à PTCF/UP (fibres traitées au permanganate) prouvant que ce traitement a bel et bien endommagé les fibres ou du moins a déjà commencé à le faire, alors que la solution basique de NaOH, est responsable de l'amélioration de la qualité de la surface de la fibre à cannes, en termes de compatibilité avec le polymère .

**Tableau III.5 :** Permittivités électriques des composites

| Composites | Capacité [pF] | εr   |
|------------|---------------|------|
| UCF/UP     | 1.50          | 5.65 |
| 6% ATCF/UP | 1.61          | 5.29 |
| AATCF/UP   | 1.52          | 5.37 |
| PTCF/UP    | 1.48          | 5.76 |
| DTCF/UP    | 1.58          | 5.44 |

Les analyses des composites par des mesures de permittivités électriques ont été réalisées pour confirmer les caractérisations précédentes. Cette propriété peut conférer au composite des applications appropriées. D'autre part, la détermination de ce paramètre des composites, peut aussi être utilisé pour confirmer le changement du caractère hydrophile de la fibre, après un traitement en substitut à d'autres caractérisations.

## Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Rokbi M, Osmani H, Imad A; « Effect of chemical treatment on flexure properties of natural fiberreinforced polyester composite»; Procedia Eng , 10: 2092–2097 (2011).
- [2] Van de Weyenberg I, Chitruong T, Vangrimde B; « Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment »; Compos Part A: Appl Sci Manuf 37: 1368–1376 (2006).
- [3] Yousif B F, Shalwan A, Chin CW; « Flexural properties of treated and untreated kenaf/epoxy composites»; Mater Des, 40: 378–385 (2012).
- [4] Loan D T T; « Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices»; Thèse de doctorat, université de Dresden, Allemagne (2006).
- [5] Fiore T, Scalici G, Vitale G; « Static and dynamic mechanical properties of Arundo Donax fillers-epoxy composites»; Mater Des, 57: 456–464 (2014).
- [6] Ouajai S, Shanks RA; « Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments»; Polym Degrad Stabil, 89: 327–335 (2005).
- [7] Haseena P, Unnikrishnan G, Kalaprasad G; « Dielectric properties of short sisal/coir hybrid fibre reinforced natural rubber composites»; Composite Interfaces, v.14, n.7-9: 763 786 (2007).
- [8] Reddy KO, Sivamohan Reddy G, Uma Maheswari C; « Structural characterization of coconut tree leaf sheath fiber reinforcement »; J For Res, 21: 53–58 (2010).
- [9] Hossain MK, Dewan MW, Hosur M; «Effect of surface treatment and nanoclay on thermal and mechanical performances of jute fabric/biopol 'green' composites»; J Reinf Plast Compos, 30: 1841–1856 (2011).
- [10] Mishra S P; «A Textbook Of Fibre Science And Technology»; New Age International, New Delhi (2000).
- [11] Do Thi V V ; « Materiaux composites à fibres naturelles / polymères biodégradables ou non» ; Food and Nutrition, Université de Grenoble, France (2011).
- [12] El Oudiani A, Ben Sghaier R, Chaabouni Y; « Physico-chemical and mechanical characterization of alkali-treated Agave Americana L. fiber »; J Text Inst, 103: 349–355 (2012).
- [13] Mwaikambo LY and Ansell MP; «Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials Sisal fibres »; Mater Sci, 41: 2497–2508 (2006).
- [14] Li X, Tabil L G, Panigrahi S; « Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced »; Composites: A, Review, J Polym Environ, 15-25 (2007).
- [15] Sreekala M S, Kumaran M G, Thomas S; «Oil Palm Fibers: Morphology, Chemical Composition, Surface Modification, and Mechanical Properties »; Journal of Applied Polymer Science, Vol.66: 821-835 (1997).

[16] Mwaikambo L Y, Ansell M P; «The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok fibres for composite reinforcement»; Die Angewandte Makromolekulare, 272: 108-116 (1999).

- [17] Bledzki AK, Mamun AA, Lucka-Gabor M; « The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites »; Express Polym Lett; 2: 413–422 (2008).
- [18] Liu F P, Wolcott M P, Gardner D J, Rials T G; «Characterization of the interface between cellulosic fibers and a thennoplastic matrix»; Composite Interfaces 2, 6: 419-432 (1994).
- [19] Obi Reddy K, Reddy S G, Maheswari U C; « Structural characterization of coconut tree leaf sheath fiber reinforcement»; J For Res; 21: 53–58 (2010).
- [20] Ouajai S , Shanks R A; « Preparation, structure and mechanical properties of all-help cellulose » ;biocomposites Composites Science and Technology, 69 : 2119–2126 (2009).
- [21] Sawpan M A, Pickering K L, Fernyhough A; « Effect of various chemical treatments on the fibre structure and tensile properties of industrial hemp fibres»; Composites Part A, 42: 888–895 (2011).
- [22] Matoba Y; « The theorisation of dyeing know-how »; Lectures on Mercerization (1)-(13), (1985).
- [23] Borysiak S, Garbarczyk J; « Applying the WAXS method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerisation»; Fibres Textiles Eastern Europe, 11(5):104–6 (2003).
- [24] Mishra S, Mohanty A K, Drzal LT, Misra M, Parija S, Nayak S K, Tripathy SS; «Studies on mechanical performance of biofibre/glass reinforced polyester hybrid composites»; Compos Sci Technol, 63: 1377–1385 (2003).
- [25] Ray D, Sarkar BK; « Characterization of alkali-treated jute fibers for physical and mechanical properties»; J Appl Polym Sci, 80:1013–20 (2001).
- [26] Das M, Chakraborty D; « Influence of alkali treatment on the fine structure and morphology of bamboo fibers»; J Appl Polym Sci, 102: 5050–6 (2006).
- [27] Kabir MM, Wang H, Lau KT; «Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites»; Compos Part B: Eng , 43: 2883–2892 (2012).
- [28] Kalia S, Kaith B S, Kaur I; « Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composite »; Polymer Engineering and Science, v.49, n.7, p.1253-1272 (2009).
- [29] Rout J, Misra M, Tripathy SS; « The influence of fibre treatment on the performance of coirpolyester composites »; Compos Sci Technol, 6: 1303–1310 (2001).
- [30] Ouajai S , Shanks RA; « Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments»; Polym Degrad Stabil , 89: 327–335 (2005).
- [31] Pejic BM, Kostic MM, Skundric PD; « The effects of hemicelluloses and lignin removal on water uptake behavior of hemp fibers»; Biores Technol, 99: 7152–7159 (2008).
- [32] Peirce FT; « A two-phase theory of the absorption of water vapour by cotton cellulose»; Journal of Textile Institute, 20: 133-150 (1929).

[33] Sbiai A; « matériaux composites a matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres » ; Thèse doctorat, INSA de Lyon, France (2011).

- [34] Okubayashi S, Griesser U, Bechtold T; « A kinetic study of moisture sorption and desorption on lyocell fibers»; Carbohydrate Polymers, 58: 293-299 (2004).
- [35] Le Duc A; « Comportement et rupture de fibres cellulosiques lors de leur compoundage avec une matrice polymère»; Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France (2013).
- [36]Park S , Venditti R A , Jameel H , Pawlak J; « Changes in pore size distribution during the drying of cellulose fibres as measured by differential scanning calorimetry»; Carbohydrydrate Polymers, 66 : 97-103 (2006).
- [37] Baley C; « Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase »; Composites Part A Applied Science and Manufacturing, 33: 939-948(2002).
- [38] Mwaikambo LY, Ansell MP; « Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials II. Sisal fibres »; Mater Sci, 41: 2497–2508 (2006).
- [39] Yahyaoui L; « d'un composite à la rupture à base des fibres végétales (Diss) »; Mémoire de magister Université Setif1, Algerie (2010).

## Conclusion générale

Quoi que très récemment utilisée comme renfort aux polymères, la fibre à canne dépasse déjà certaines « anciennes » fibres très connues pour leurs performances. L'ajout des fibres à canne à un polyester insaturé représente donc une voie prometteuse car elle permet l'amélioration de l'ensemble des propriétés du composite ainsi formé. L'augmentation des propriétés mécaniques provient déjà des propriétés élevées de la fibre (module d'Young, résistance à la traction et à la flexion), mais aussi à de nombreux autres paramètres comme la taille des fibres et leur teneur, et surtout à la modification de la surface par un traitement. La réalisation d'un matériau composite avec les meilleures propriétés possibles passe donc par le contrôle des tous ces paramètres.

Le présent travail constitue une contribution à la recherche de solutions pour palier principalement au manque de compatibilité entre les renforts naturels et les matrices polymères, car une fois le composite mis en forme, le comportement mécanique des composites est apparu très sensible aux phénomènes d'interface.

La première partie de l'étude expérimentale, a été consacrée à l'amélioration de la préparation des mats puis des composites. Des mats d'une meilleure qualité ont été obtenus, avec une distribution uniforme et une isotropie planaire des fibres, grâce à l'utilisation d'un processus de tamisage tout d'abord, et d'un autre processus mécanique adéquat respectivement. L'élaboration de composites de qualité a été réalisée à l'aide d'un processus de presse approprié après avoir opté pour la technique de mise en œuvre la plus utilisée dans l'industrie du polymère thermodurcissable (moulage).

Concernant les fibres de renfort d'un polyester insaturé, on a exploré différents traitements parmi les plus utilisés pour les fibres végétales : NaOH, KMnO<sub>4</sub>, l'acide acétique et un essai au K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Les fibres à canne traitées à 4 % NaOH, se sont nettement distinguées des autres. Les fibres à canne ont poursuivi leur chemin, en ayant subi une étude d'optimisation de leurs concentration (2%, 4%, 6%, 8 % et 10%), durant 24h, à température ambiante, sur les performances mécaniques des composites fibres/polyester insaturé. Le composite aux fibres à cannes traitées à 6% a réalisé les meilleures résultats. Avec des valeurs de FS de 71.3 MPa et de FM de 3710 MPa pour 6ATCF/UP, cette fibre prend déjà une bonne place parmi les fibres naturelles de renfort en dépassant pour ses premiers pas dans le monde

des composites, des fibres longtemps utilisées et bien connues dans ce domaine, telles que l'Alfa entre autres.

Dans la seconde partie de l'étude expérimentale, l'impact d'un traitement optimum à l'NaOH sur les propriétés physicochimiques des substrats fibreux a été étudié. Des techniques d'analyse des fibres (FTIR, DRX, MEB, absorption d'humidité) ont été utilisées. Elles ont permis de mettre en évidence différents effets du traitement alcalin :

- \* élimination de cires et d'huiles de la surface et donc changement de morphologie et de rugosité de la surface des fibres constatée par analyse MEB.
- \* l'analyse FTIR et les mesures d'absorption de l'humidité ont montré l'élimination des hémicelluloses et de lignine, avec une diminution du nombre de groupes hydroxyles à la surface de la fibre, mais aussi à l'intérieur de la fibre.
- \* augmentation de la cristallinité suite à l'augmentation relative du taux de cellulose au dépends des ragions amorphes constatée par DRX avec une augmentation de l'indice de cristallinité.

D'autre part, des études de caractérisation sur les spécimens de composites , ont montré une amélioration dans l'adhésion fibre/polymère grâce aux micrographies des faciès, montrant l'absence de l'effet « pull-out », mais aussi confirmées par la diminution du taux d'absorption de l'humidité de la part des composites.

L'ensemble des résultats montrent, que l'ajout de fibres à canne conduit à une amélioration des différentes propriétés d'un polymère thermodurcissable comme le polyester insaturé, et davantage lorsqu'il est traité par la soude. Mais comme un travail de thèse oblige à faire des choix, tant du point de vue nature du traitement, de ses différents paramètres, que du point de vue des techniques analytiques de caractérisation, il devient donc évident, que bien des aspects n'ont pu être étudiés ou même abordés au cours de ce travail, mais qui auraient amplement mérité que l'on y consacre du temps. Ceci de ce fait, laisse apparaître de nombreuses perspectives.

Une première perspective concerne l'optimisation des processus de fabrication des composites, de la répartition et l'orientation des fibres (car il est nécessaire de maitriser le processus d'une dispersion optimale au sein du composite et l'isotropie planaire des fibres), comme il aurait été intéressant d'optimiser des paramètres tels que la longueur des fibres, le taux de renfort, le temps de traitement...

Une deuxième perspective concerne l'utilisation d'agents de couplage ou d'autres traitements des fibres, d'autres plastifiants ainsi que des traitements physiques tels que le traitement corona par exemple qui peuvent être expérimentés pour améliorer encore les propriétés mécaniques des composites.

D'autres perspectives s'ouvrent également à nous, concernant notamment des mesures de la densité apparente des composites pour connaître le taux de porosité à quoi est-elle due, son influence sur les propriétés mécaniques, thermiques, d'absorption d'eau et de biodégradabilité surtout pour des taux de fibres élevés, ainsi que sa réduction si nécessaire.

Les techniques utilisées nous ont certes permis d'appréhender les phénomènes qui se déroulent à l'interface. Cependant, la mise en œuvre des spectroscopies telles que FTIR et RAMAN des composites mériteraient également d'être étudiées pour mieux préciser la nature des liaisons et/ou interactions qui se développent entre matrice et renforts.

Et enfin bien entendu, dans des perspectives d'utilisation industrielle de ces matériaux, il serait souhaitable d'établir l'écobilan et le cycle de vie de ces composites afin d'évaluer leur impact sur l'environnement.

Donc bien d'études et de travaux restent à faire concernant cette « jeune » fibre à canne, car elle n'est que nouvellement étudiée.

# Conclusion générale

Quoi que très récemment utilisée comme renfort aux polymères, la fibre à canne dépasse déjà certaines « anciennes » fibres très connues pour leurs performances. L'ajout des fibres à canne à un polyester insaturé représente donc une voie prometteuse car elle permet l'amélioration de l'ensemble des propriétés du composite ainsi formé. L'augmentation des propriétés mécaniques provient déjà des propriétés élevées de la fibre (module d'Young, résistance à la traction et à la flexion), mais aussi à de nombreux autres paramètres comme la taille des fibres et leur teneur, et surtout à la modification de la surface par un traitement. La réalisation d'un matériau composite avec les meilleures propriétés possibles passe donc par le contrôle des tous ces paramètres.

Le présent travail constitue une contribution à la recherche de solutions pour palier principalement au manque de compatibilité entre les renforts naturels et les matrices polymères, car une fois le composite mis en forme, le comportement mécanique des composites est apparu très sensible aux phénomènes d'interface.

La première partie de l'étude expérimentale, a été consacrée à l'amélioration de la préparation des mats puis des composites. Des mats d'une meilleure qualité ont été obtenus, avec une distribution uniforme et une isotropie planaire des fibres, grâce à l'utilisation d'un processus de tamisage tout d'abord, et d'un autre processus mécanique adéquat respectivement. L'élaboration de composites de qualité a été réalisée à l'aide d'un processus de presse approprié après avoir opté pour la technique de mise en œuvre la plus utilisée dans l'industrie du polymère thermodurcissable (moulage).

Concernant les fibres de renfort d'un polyester insaturé, on a exploré différents traitements parmi les plus utilisés pour les fibres végétales : NaOH, KMnO<sub>4</sub>, l'acide acétique et un essai au K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Les fibres à canne traitées à 4 % NaOH, se sont nettement distinguées des autres. Les fibres à canne ont subi ensuite une optimisation de leur concentration (2%, 4%, 6%, 8 % et 10%), durant 24h, à température ambiante, sur les performances mécaniques des composites fibres/polyester insaturé. Le composite aux fibres à cannes traitées à 6% a réalisé les meilleures résultats. Avec des valeurs de FS de 71.3 MPa et de FM de 3710 MPa

### Conclusion

pour 6ATCF/UP, cette fibre prend déjà une bonne place parmi les fibres naturelles de renfort en dépassant pour ses premiers pas dans le monde des composites, des fibres longtemps utilisées et bien connues dans ce domaine, telles que l'Alfa entre autres.

Dans la seconde partie de l'étude expérimentale, l'impact d'un traitement optimum à l'NaOH sur les propriétés physicochimiques des substrats fibreux a été étudié. Des techniques d'analyse des fibres (FTIR, DRX, MEB, absorption d'humidité) ont été utilisées. Elles ont permis de mettre en évidence différents effets du traitement alcalin :

- \* élimination de cires et d'huiles de la surface et donc changement de morphologie et de rugosité de la surface des fibres constatée par analyse MEB.
- \* l'analyse FTIR et les mesures d'absorption de l'humidité ont montré l'élimination des hémicelluloses et de lignine, avec une diminution du nombre de groupes hydroxyles à la surface de la fibre, mais aussi à l'intérieur de la fibre.
- \* augmentation de la cristallinité suite à l'augmentation relative du taux de cellulose au dépends des ragions amorphes constatée par DRX avec une augmentation de l'indice de cristallinité.

D'autre part, des études de caractérisation sur les spécimens de composites , ont montré une amélioration dans l'adhésion fibre/polymère grâce aux micrographies des faciès, montrant l'absence de l'effet « pull-out », mais aussi confirmées par la diminution du taux d'absorption de l'humidité de la part des composites.

L'ensemble des résultats montrent, que l'ajout de fibres à canne conduit à une amélioration des différentes propriétés d'un polymère thermodurcissable comme le polyester insaturé, et davantage lorsqu'il est traité par la soude. Mais comme un travail de thèse oblige à faire des choix, tant du point de vue nature du traitement, de ses différents paramètres, que du point de vue des techniques analytiques de caractérisation, il devient donc évident, que bien des aspects n'ont pu être étudiés ou même abordés au cours de ce travail, mais qui auraient amplement mérité que l'on y consacre du temps. Ceci de ce fait, laisse apparaître de nombreuses perspectives.

Une première perspective concerne l'optimisation des processus de fabrication des composites, de la répartition et l'orientation des fibres (car il est nécessaire de maitriser le processus d'une dispersion optimale au sein du composite et l'isotropie planaire des fibres),

#### Conclusion

comme il aurait été intéressant d'optimiser des paramètres tels que la longueur des fibres, le taux de renfort, le temps de traitement...

Une deuxième perspective concerne l'utilisation d'agents de couplage ou d'autres traitements des fibres, d'autres plastifiants ainsi que des traitements physiques tels que le traitement corona par exemple qui peuvent être expérimentés pour améliorer encore les propriétés mécaniques des composites.

D'autres perspectives s'ouvrent également à nous, concernant notamment des mesures de la densité apparente des composites pour connaître le taux de porosité à quoi est-elle due, son influence sur les propriétés mécaniques, thermiques, d'absorption d'eau et de biodégradabilité surtout pour des taux de fibres élevés, ainsi que sa réduction si nécessaire.

Les techniques utilisées nous ont certes permis d'appréhender les phénomènes qui se déroulent à l'interface. Cependant, la mise en œuvre des spectroscopies telles que FTIR et RAMAN des composites mériteraient également d'être étudiées pour mieux préciser la nature des liaisons et/ou interactions qui se développent entre matrice et renforts.

Et enfin bien entendu, dans des perspectives d'utilisation industrielle de ces matériaux, il serait souhaitable d'établir l'écobilan et le cycle de vie de ces composites afin d'évaluer leur impact sur l'environnement.

Donc bien d'études et de travaux restent à faire concernant cette « jeune » fibre à canne, car elle n'est que nouvellement étudiée.