

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ferhat Abbas Sétif-1-
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Génie des Polymères

Présenté par:

HARRACHE Rabia

Thème

**Elaboration et Caractérisations des Composites à Matrice
Polymère et à Renforts Végétal et Nanométrique
Lamellaire**

Date de soutenance: / / 2015

Jury :

Président: Pr. BENANIBA Med Tahar, Université Ferhat ABBAS, Sétif-1-

Rapporteur: Pr. NEKKAA Sorya, Université Ferhat ABBAS, Sétif-1-

Examineurs: Pr. GUESSOUM Melia, Université Ferhat ABBAS, Sétif-1-

Pr. ROUABAH Farid, Université Ferhat ABBAS, Sétif-1-

Remerciements

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

Je voudrais tout d'abord à remercier mon encadreur madame le Professeur Nekkâa Sorya, pour m'avoir suivie, je tien à souligner sa disponibilité, le soutien qu'elle m'apporté ces idées son expérience et la confiance qu'elle ma accordé.

Comme j'exprime mon respect et mes remerciements aux membres de jury, Monsieur le professeur Benaniba Med Tahar, Monsieur le professeur Rouabah Farid ainsi que Madame le professeur Guessoum Melia, pour avoir accepté d'examiner mon travail et de l'avoir commenté.

Je remercie également Monsieur Bouhank Salim pour son encouragement et son aide qui m'ont été très précieuse.

Je remercie aussi la technicienne du laboratoire de Physico-chimie des Hauts Polymères M^{elle} Sarroub Ibtissem, les techniciennes du laboratoire du hall de polymères, pour avoir mis à ma disposition tous les appareillages dont j'avais besoin.

Je voudrais aussi remercier l'ensemble du personnel du laboratoire de l'unité de Cal-Plast, de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire ainsi que les membres du laboratoire de l'unité Sétif Pipe de m'avoir permis de réaliser le test de densité .

Toute ma gratitude va à Madame Ferdi Melia ingénieur du laboratoire de l'unité de Sofi Plast de m'avoir permis de réaliser les tests de traction et Monsieur Lahcen Noredine ingénieur du laboratoire de l'unité de Hallimi Plast de m'avoir permis de réaliser les tests de DSC.

Je voudrais également exprimer ma gratitude envers toute ma famille et mes amis (e)s ainsi que toute les autre personne qui de façon direct ou indirecte, m'ont aidée dans ce travail.

Dédicaces

J'aimerais dédier ce modeste travail

*À ceux qui ont beaucoup sacrifié de leur temps pour mon
bonheur et ma réussite mes très chers parents qui m'ont
encouragé durant mes études*

À mes frères : Nassim, Abdelmalek

À mes sœurs : Assia, Imene, Ryma

À mon grand père

À toute ma famille

*À toute mes collègues et mes amies que je les souhaite tout le
bonheur*

Sommaire

Sommaire	Page
Remerciements.....	i
Dédicaces.....	ii
Sommaire.....	iii
Liste des tableaux.....	xiii
Liste des figures.....	xiv
Liste des schémas.....	xx
Introduction	1
 Chapitre I : Les renforts végétaux et nanométriques	
I.1. Les renforts végétaux.....	4
I.1.1 Classification des fibres végétales.....	4
I.1.2. Structure et morphologie des fibres végétales.....	5
I.1.2.1.Structure	5
I.1.2.2.Morphologie	5
I.1.3. Propriétés des fibres végétales	6
I.1.3.1.Propriétés hygrométriques.....	6
I.1.3.2. Propriétés thermiques.....	7
I.1.3.3. Propriétés Physiques et Mécaniques	7
I.1.4. Applications des fibres végétales	8

I.1.5. Avantages et inconvénients des fibres végétales pour composites.....	9
I.1.6. Composition chimique.....	9
I.1.6.1. La cellulose.....	9
I.1.6.2. Les hémicelluloses.....	11
I.1.6.3. La lignine.....	12
I.1.6.4. Les pectines.....	13
I.1.6.5. Les cires.....	13
I.1.7. Présentation de quelques fibres végétales.....	14
I.1.8. Fibres végétales locale.....	15
I.1.8.1. L'Alfa	15
I.1.8.2. Le Genêt d'Espagne.....	15
I.1.8.3. Le diss	16
I.2. Les Charges nanométriques.....	17
I.2.1. Types de nanocharges	17
I.2.2. Nature des nanocharges	17
I.2.2. 1. Renforts de types 3D.....	17
I.2.2. 2. Renforts de type 2D	17
I.2.2. 3. Renforts de type 1D	18
I.2.3. Les renforts plaquettaires phyllosilicates	19
I.2.4. Les renforts lamellaires inorganiques type montmorillonite.....	20
I.2.4.1. Données géométriques.....	20

I.2.4.2. Niveau d'organisation.....	21
a) Le feuillet.....	22
b) La particule primaire.....	22
c) L'agrégat.....	22
I.2.5. Renforcement des polymères par La montmorillonite.....	22
I.2.6. Caractéristiques physiques des montmorillonites.....	23
I.2.6.1. La capacité d'échange cationique.....	23
I.2.6.2. La surface spécifique.....	23
I.2.6.3. Le gonflement.....	23

Chapitre II : Les macro-nanocomposites

II.1. Généralités	25
II.2. Elaboration des nanocomposites polymère /argile.....	26
II.2.1. Procédés d'élaboration	26
II.2.2.Mélange et dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère.....	27
II.2.2.1. Dispersion des nanoargiles.....	27
II.2.2.2.Média de dispersion.....	28
II.2.2.3. Techniques de dispersion.....	29
II.2.3.Influence de la présence des nanocharges.....	29
a) Sur la microstructure de la matrice thermoplastique.....	29
b) Sur la mobilité moléculaire de la matrice.....	30
II.2.4.Propriétés des nanocomposites polymère / argile.....	30

II.2.4.1. Propriétés mécaniques.....	30
II.2.4.2. Propriétés thermiques	31
a) La stabilité thermique.....	31
b) Propriétés de retard au feu	31
II.2.4.3. Propriétés barrières.....	31
II.3.Elaboration des composites polymères / fibres naturelles.....	32
II.3.1. Techniques de mise en œuvre des composites renforcés de fibres naturelles.....	32
II.3.2.Facteurs influençant les composites à renfort naturel.....	32
a) Choix de la matrice	32
b) Dispersion de la fibre.....	32
c) Taux de renfort.....	33
d) Facteur de forme (L/D).....	33
e) Orientation des fibres.....	34
f) L'humidité.....	34
g) Températures de transformation.....	35
h) L'adhésion fibre/matrice.....	35
II.4.Macro-nano composites à base de fibres végétales et d'argile.....	36
II.4.1.Propriétés mécaniques.....	36
II.4.2.Absorption d'eau.....	36
II.4.3.La résistance au feu.....	37

II.5. Macro-nano composites à base de fibres classiques et d'argile.....	37
II.5.1. Composites polymère/fibres de verre /argile.....	37
II.5.2. Composites polymère/fibres de carbone/argile.....	38
II.6. Macro-nano composites à base de farines végétales et d'argile.....	38

Chapitre III : Adhésion renfort -matrice

III.1. Généralité	40
III.2. Modification de surface de la charge nanométrique.....	40
III.3. Modification de surface du renfort végétale.....	41
III.3.1. Prétraitement des fibres.....	42
III.3.2. Traitements physiques.....	42
III.3.2.1. Traitement thermique de séchage.....	43
III.3.2.2. Traitement plasma.....	43
III.3.2.3. Traitement corona.....	44
III.3.2.4. Traitement sous rayons Gamma.....	44
III.3.2.5. Traitement sous rayonnement Ultraviolet.....	45
III.3.3. Les Traitements chimiques.....	45
III.3.3.1. Traitement des fibres par mercerisation	46
III.3.3.2. Traitement par agent de couplage.....	47
a) Les silanes.....	48
b) Le polypropylène greffé par de l'anhydride maléique (PP-g-AM)	49
c) Le permanganate.....	50

d) L'anhydride acétique.....	51
e) Les Isocyanates.....	52
III.3.4. Etudes comparatives entre les différentes méthodes.....	53
 Chapitre IV : Etude expérimentale	
IV.1. L'objectif	54
IV.2. Matériaux utilisés.....	54
IV.2.1. Le Polyéthylène basse densité.....	54
IV.2.2. La montmorillonite organophile.....	54
IV.2.3. La Farine de Diss.....	55
IV.3. Produits chimiques utilisés.....	55
IV.3.1. L'hydroxyde de sodium.....	55
IV.3.2. Le Silane.....	55
IV.3.3. Le permanganate de Potassium.....	55
IV.3.4. Le détergent.....	55
IV.3.5. L'acide acétique.....	56
IV.3.6. L'éthanol.....	56
IV.3.7. L'acétone.....	56
IV.4. Plan du travail expérimental.....	56
IV.5. La mise en œuvre des matériaux	59
IV.5.1. Préparation de farine de Diss	59
IV.5.1.1. Récolte.....	59

IV.5.1.2. Lavage	59
IV.5.1.3. Séchage et broyage.....	59
IV.5.1.4. Tamisage.....	59
IV.5.2. Prétraitement de la farine.....	59
IV.5.3. Traitement de la farine.....	59
IV.5.3.1. Traitement alcalin par NaOH.....	59
IV.5.3.2. Traitement par le silane.....	60
IV.5.3.3. Traitement par le Permanganate de Potassium.....	60
IV.5.4. Préparation des composites.....	60
IV.5.4.1. Malaxage	60
IV.5.4.2. Broyage.....	60
IV.5.4.3. Compression.....	60
IV.6. Méthodes de caractérisation.....	61
IV.6.1. Caractérisation structurale.....	61
IV.6.1.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	61
IV.6.1.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	61
IV.6. 2. Caractérisation rhéologique : l'indice de fluidité.....	62
IV.6. 3. Caractérisation mécaniques.....	63
IV.6. 3. 1. L'essai de traction.....	63
IV.6. 3. 2. L'essai de Choc (Charpy).....	64
IV.6. 4. Test de densité des composites	64

IV.6.5. Caractérisation thermique par l'Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC).....	65
IV.6. 6. Test d'absorption d'eau.....	66

Chapitre V : Résultats et Discussions

V.1. Analyse spectroscopique par infrarouge à transformé de Fourier	67
V.1.1. Analyse infrarouge de la Farine de Diss.....	67
V.1.2 Analyse infrarouge des composites PEBD/Farine de Diss.....	69
V.1.3 Analyse infrarouge de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN	70
V.1.4. Analyse infrarouge des nanocomposites PEBD /montmorillonite organophile.....	71
V.1.5. Analyse infrarouge des macro-nanocomposites PEBD /farine de Diss/OMMT.....	71
V.2. Diffraction des rayons X.....	72
V.2.1. Diffraction des rayons X de la farine de Diss avant et après traitement.....	72
V.2.2. Diffractogramme du PEBD.....	74
V.2.3. Diffractogrammes des composites PEBD/farine de Diss.....	75
V.2.4. Diffractogrammes de la montmorillonite organophile.....	76
V.2.5. Diffractogrammes des nanocomposites PEBD/montmorillonite organophile.....	77
V.2.6. Diffractogrammes des macro-nanocomposites PEBD/farine Diss/OMMT	78
V.3.Résultats des essais de traction.....	81

V.3.1.Résultats des essais de traction des composites PEBD/Diss.....	81
a) Effet du taux de farine.....	82
b) Effet du traitement.....	84
V.3.2.Résultats des essais de traction des macro-nanocomposites PEBD/Diss/OMMT.....	86
V.4. Test de choc.....	92
V.4.1. Test de choc des composites PEBD/ farine de Diss.....	92
a) Effet du taux de farine.....	92
b) Effet du traitement.....	92
V.4.2.Test de choc des macro-nanocomposites PEBD/ farine de Diss/montmorillonite.....	93
V.5. Les propriétés rhéologiques (indice de fluidité).....	95
V.5.1. Indice de fluidité des composites PEBD/ farine de Diss.....	95
a) Effet du taux de farine.....	95
b) Effet du traitement.....	96
V.5.2. Indice de fluidité des macro-nanocomposites PEBD/ farine de Diss/montmorillonite.....	97
V.6.Testde densité.....	99
V.6.1.Densité des composites PEBD/ farine de Diss.....	99
a) Effet du taux de farine.....	99
b)Effet du traitement.....	100
V.6.2.Densité des macro-nanocomposites PEBD/ farine de	

Diss/montmorillonite.....	101
V.7. Propriétés thermiques.....	103
V.7.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) des composites PEBD/Diss	103
a) Effet du taux de farine.....	103
b) Effet du traitement.....	104
V.7.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) des macro-nanocomposites PEBD/Diss /OMMT.....	105
V.8. Etude du caractère hydrophilique des composites PEBD/Farine de Diss par le test d'absorption d'eau.....	108
V.8.1. Etude du caractère hydrophilique des composites PEBD/Diss.....	108
a) Effet du taux de farine.....	108
b) Effet du traitement.....	109
V.8. 2. Etude du caractère hydrophilique des macro-nanocomposites PEBD/Farine de Diss /OMMT par le test d'absorption d'eau.....	110
a) Effet du taux de la montmorillonite.....	111

Liste des tableaux	Pages
Tableau 1.1. Propriétés morphologiques de quelques fibres végétales.....	6
Tableau 1.2. Propriétés mécaniques des fibres naturelles en comparaison avec des fibres de renforcement conventionnelles.....	8
Tableau 1.3. Composition chimique (en %) de différentes fibres végétales.....	14
Tableau 1.4. Comparaison des caractéristiques géométriques de différents renforts microniques et nanométriques.....	18
Tableau I.5. Capacité d'échange des cations de quelques argiles.....	23
Tableau II. Propriétés d'un composite PP/Pin radiata non vieilli et vieilli	34
Tableau V.1 Les valeurs des intensités des raies I_{AM} et I_{002} , des indices de cristallinité et des tailles des cristaux de la farine de Diss avant et après traitements	74
Tableau V.2 Positions des pics et valeurs des distances inter-lamellaires et des tailles des cristaux du PEBD avant et après ajout de la farine de Diss et/ou de la montmorillonite.....	81
Tableau V.3 Caractéristiques thermiques déterminées par DSC du PEBD et des composites PEBD/Diss à farine prétraitée.....	104
Tableau V.4 Caractéristiques thermiques déterminées par DSC des composites PEBD/Diss prétraitée et traitée, PEBD/Diss /OMMT à 30% de farine de Diss prétraitée et traitée.....	107

Liste des figures	Pages
Figure I.1. Images de la plante d'Alfa	15
Figure I.2. Images de l'arbuste de Genêt d'Espagne	16
Figure I.3. <i>Ampelodesma mauritanica</i> (Diss) : A- fleurissante, B- non fleurissante	16
Figure I.4. Structure cristalline de la montmorillonite	21
Figure I.5. Organisation multi-échelle de la montmorillonite	21
Figure II.1. Différents modes de réalisation des nanocomposites	26
Figure II.2. Différentes structures des composites résultants de l'interaction des feuillettes de silicate et du polymère	27
Figure II.3. Différents états de dispersion d'une argile dans un polymère	28
Figure II.4. Tortuosité du chemin de diffusion	31
Figure II.5. Composite non vieilli et vieilli à base de polypropylène et fibre de bois	35
Figure III. Représentation de l'exfoliation de l'argile	41
Figure IV.1. (a). Plan de travail expérimental, partie A.....	57
Figure IV.2. (b) Plan de travail expérimental, partie B	58
Figure V.1. Spectres IRTF des farines de Diss non traitée, prétraitées et traitées Par NaOH, Silane et KMnO_4	67
Figure V.2. Spectres infrarouge du PEBD et des composites PEBD/Farine prétraitée (FPT) et PEBD/farine traitée par NaOH, Silane et KMnO_4 à 30% de farine de Diss.....	69
Figure V.3. Spectre infrarouge de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN...	70

Figure V.4. Spectres IRTF du PEBD et du nanocomposite PEBD/3%OMMT	71
Figure V.5. Spectres infrarouge des macro-nanocomposites PEBD/Farine prétraitée et traitée par NaOH , Silane et KMnO ₄ à 30% de farine de Diss et à 3% d'OMMT	72
Figure V.6. Diffractogrammes de la farine de Diss non traitée et traitée.....	73
Figure V.7. Diffractogramme du PEBD.....	74
Figure V.8. Diffractogrammes du PEBD et des composites PEBD/Farine de Diss traitée par NaOH.....	75
Figure V.9. Diffractogrammes des composites PEBD/Diss à 30% de farine prétraitée et traitée.....	76
Figure V.10. Diffractogramme de la montmorillonite organophile Nanomer1.34TCN	77
Figure V.11. Diffractogrammes des composites PEBD/OMMT à différents taux montmorillonite.....	78
Figure V.12. Diffractogrammes des macro-nanocomposite PEBD/FPT/OMMT à 30% de farine prétraitée et à 3% de montmorillonite.....	79
Figure V.13. Diffractogrammes des macro- nanocomposites PEBD/Diss /OMMT traitée par NaOH à différents taux de montmorillonite.....	79
Figure V.14. Diffractogrammes des macro- nanocomposites PEBD/Diss traité par Silane/OMMT à différents taux de montmorillonite.....	80
Figure V.15. Diffractogrammes des macro- nanocomposites PEBD/Diss /OMMT traité par KMnO ₄ à différents taux de montmorillonite.....	80
Figure V.16. Variation de la contrainte à la rupture des composites PEBD/Farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée.....	82

Figure V.17. Variation de la déformation à la rupture des composites PEBD/farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée.....	83
Figure V.18. Variation du module d'élasticité des composites PEBD /farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée.....	83
Figure V.19. Variations de la contrainte à la rupture des composites PEBD/farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée et traitée.....	84
Figure V.20. Variations de la déformation à la rupture des composites PEBD/farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée et traitée.....	85
Figure V.21. Variations de la déformation à la rupture des composites PEBD/ 30% de farine de Diss en fonction du traitement.....	85
Figure V.22. Variations du module d'élasticité des composites PEBD/Farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée et traitée.....	86
Figure V.23. Variations de la contrainte à la rupture des macro-nanocomposites en fonction du taux de farine prétraitée et traitée par NaOH.....	87
Figure V.24. Variations de la contrainte à la rupture des macro-nanocomposites à 30% de farine prétraitée et traitée et à 3% d'OMMT.....	88
Figure V. 25. Variation de la déformation à la rupture des macro-nanocomposites PEBD/Diss /3% OMMT en fonction du taux de farine prétraitée et traitée par NaOH.....	88
Figure V.26. Variations de la déformation à la rupture des macro-nanocomposites à 30% de farine prétraitée et traitée et à 3% d'OMMT.....	89
Figure V.27. Variation du module d'élasticité des macro-nanocomposites PEBD/Farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée et traitée par NaOH.....	89

Figure V.28. Variation du module d'élasticité des macro-nanocomposites PEBD/30%Farine de Diss /3%.OMMT.....	90
Figure V.29. Variations de la contrainte à la rupture des macro-nanocomposites PEBD/ 30% de Farine de Diss prétraitée et traitée en fonction du taux de OMMT.....	90
Figure V.30. Variation de la déformation à la rupture des macro-nanocomposites PEBD/ 30% de Farine de Diss prétraitée et traitée en fonction du taux de OMMT.....	91
Figure V.31. Variations du module d'élasticité des macro-nanocomposites PEBD/ 30% de Farine de Diss prétraitée et traitée en fonction du taux de OMMT.....	91
Figure V .32. Variation de la résistance au choc des composites PEBD/Farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée.....	92
Figure. V.33. Variations de la résistance au choc des composites PEBD/Farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée et traitée.....	93
Figure. V.34. Variations résistance au choc des macro-nanocomposites PEBD/Diss/ 3%OMMT en fonction du taux de farine prétraitée et traitée par NaOH.....	94
Figure V.35. Variations résistance au choc des macro-nanocomposites PEBD/30%Farine de Diss /3% OMMT.....	94
Figure. V.36. Variations résistance au choc des macro-nanocomposites à 30% de farine de Diss et à différents taux d'OMMT.....	95
Figure V.37. Variation de l'indice de fluidité des composites PEBD/Farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée.....	96
Figure V.38. Variations de l'indice de fluidité des composites PEBD/Farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée et traitée.....	97

Figure V.39. Variations de l'indice de fluidité des macro-nanocomposites PEBD/Diss /OMMT en fonction du taux de farine prétraitée et traitée par NaOH.....	98
Figure V.40. Variations de l'indice de fluidité des macro-nanocomposites PEBD/Diss /3%OMMT en fonction du taux de farine.....	98
Figure V.41. Variations de l'indice de fluidité des macro-nanocomposites PEBD/ 30% farine de Diss /OMMT en fonction du taux de montmorillonite.....	99
Figure V.42. Variation de la densité des composites PEBD/Diss en fonction du taux de farine prétraitée.....	100
Figure V.43. Variations de la densité des composites PEBD/Diss en fonction du taux de farine prétraitée et traitée.....	101
Figure V.44. Variations de la densité des macro-nanocomposites PEBD/Diss /OMMT à 3% de montmorillonite en fonction du taux de farine prétraitée et traitée.....	102
Figure V.45. Variations de la densité des macro-nanocomposites PEBD/Diss/OMMT à 30% de farine prétraitée et traitée en fonction du taux de montmorillonite.....	102
Figure V.46. Thermogrammes DSC du PEBD et des composites PEBD/Diss à farine prétraitée.....	103
Figure V.47. Thermogrammes DSC du PEBD et des composites PEBD/ 30% farine de Diss prétraitée et traitée.....	105
Figure V.48. Thermogrammes DSC des composites PEBD/ à 30% farine de Diss prétraitée et traitée et à 3% d'OMMT.....	106
Figure V.49. Thermogrammes DSC des composites PEBD/ à 30% farine de Diss traitée par le Silane et à différents taux d'OMMT.....	106

Figure V.50. Thermogrammes DSC des composites PEBD/ à 30% farine de Diss traitée par le KMnO ₄ et à différents taux d'OMMT.....	107
Figure V.51. Variations du taux d'absorption d'eau du PEBD et des composites PEBD/Diss prétraitée en fonction du temps.....	109
Figure V.52. Variations du taux d'absorption d'eau des composites PEBD/30% Diss prétraitée et traitée, en fonction du temps.....	110
Figure V.53. Variations du taux d'absorption d'eau des macro-nanocomposites PEBD/30%Diss/3%OMMT en fonction du temps.....	111
Figure V.54. Variations du taux d'absorption d'eau du PEBD et des macro-nanocomposites PEBD/Diss/OMMT à 30% de farine prétraitée en fonction du temps	112
Figure V.55. Variations du taux d'absorption d'eau des macro-nanocomposites PEBD/Diss/OMMT à 30% de farine traitée par NaOH et à différent taux de montmorillonite en fonction du temps.....	112
Figure V.56. Variations du taux d'absorption d'eau des macro-nanocomposites PEBD/Diss/OMMT à 30% de farine traitée par le Silane et à différent taux de montmorillonite en fonction du temps.....	113
Figure V.57. Variations du taux d'absorption d'eau du PEBD et des composites PEBD/Diss/OMMT à 30% de farine prétraitée et traitée par KMnO ₄ et à différent taux de montmorillonite en fonction du temps.....	113
Figure V.58. Variations de la résistance au choc des composites PEBD/farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée avant et après absorption d'eau.....	114
Figure V.59. Variations de la résistance au choc des composites PEBD/Farine de Diss en fonction du taux de farine traitée avant et après absorption d'eau.....	115

Liste des schémas	Pages
Schéma I.1. Schéma des parois d'une fibre végétale	5
Schéma I.2. Structure générale d'une fibre naturelle	6
Schéma I.3. Structure chimique de la cellulose.....	10
Schéma I.4. Liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires au sein de la cellulose	10
Schéma I.5. la structure d'une fibre cellulosique	11
Schéma I.6. Structure d'un type de xyloglucane	12
Schéma I.7. Exemple de structure chimique de lignine.....	13
Schéma I.8. Exemple de structure d'une chaîne de pectine	13
Schéma III.1. Traitement des fibres par une solution de soude.....	46
Schéma III.2. Principe d'interaction fibre naturelle/silane.....	48
Schéma III.3. Schéma de la réaction entre la surface lignocellulosique et le PP-g-AM	50
Schéma III.4. Activation du greffage Polymère (NR)/cellulose par le permanganate ...	50
Schéma III.5. Réactions d'acétylation de la fibre végétale	51
Schéma III.6. La réaction entre la surface lignocellulosique et les isocyanates	53
Schéma IV. Structure chimique de l'agent surfactant méthyl dihydroxyéthyltallow ammonium.....	54

Introduction générale

Le développement durable de nos activités industrielles sera l'un des grands enjeux du 21^{ème} siècle. Nous aurons à faire face simultanément à une raréfaction des ressources fossiles et aux risques écologiques, notamment l'effet de serre. L'usage de la biomasse pour la chimie, l'énergie et les matériaux est une des réponses. L'introduction des fibres végétales pour le renforcement des polymères se développe car il permet de diminuer les impacts environnementaux. Les travaux de recherche dans ce domaine concernent principalement les fibres végétales (lin, chanvre, jute, sisal, ramie, coir,...) et permettent la réalisation de biocomposites [1].

Les composites à fibres végétales sont actuellement en forte expansion en raison notamment de l'intérêt croissant que leur accorde l'industrie automobile. Ces fibres présentent une excellente alternative aux fibres de verre d'un point de vue environnemental en raison de leur biodégradabilité et de leur combustibilité beaucoup plus neutre en terme de dégagement de gaz nocifs ou de résidus solides [2].

Cependant, il y a un certain nombre de difficultés associées à l'intégration de ces fibres dans les matrices polymères, en particulier l'incompatibilité fibre-matrice. Les fibres naturelles sont hydrophiles car elles sont composées de lignocellulose, qui contient des groupes hydroxyles. Ces fibres sont donc incompatibles avec les thermoplastiques hydrophobes, tels que les polyoléfines et ont une faible résistance à l'humidité. Ces deux caractéristiques sont des points faibles pour l'utilisation des fibres végétales comme renfort de polymère. Il est alors nécessaire de les améliorer de façon à ne pas pénaliser les propriétés mécaniques [3].

L'adhérence fibre-matrice peut être améliorée par la modification de la topologie de la surface de la fibre. De divers traitements permettent la modification de la surface des fibres. Ces traitements améliorent la mouillabilité de la fibre avec la matrice et créent un lien fort à l'interface fibre-matrice. Une bonne adhérence à l'interface contribue à son tour, à l'amélioration du transfert de charges entre les fibres et la matrice et par conséquent de meilleures propriétés mécaniques sont accrues [4].

De nombreux travaux ont déjà été réalisés sur des nanocomposites classiques, généralement l'incorporation de nanocharges dans un polymère conduit à des propriétés

mécaniques élevées, une résistance à l'humidité et au feu accrue par rapport aux composites fibreux. On peut donc supposer que en alliant un macrorenfort (les fibres) à un nanorenfort (l'argile), les propriétés apportées par les deux renforts se combineront dans le matériau et créeront éventuellement une synergie. Cette idée commence à apparaître depuis les dernières années mais encore peu de littérature existe sur ce sujet et encore moins sur des composites à fibres végétales [3].

Ce travail concerne la valorisation d'un co-produit végétal le Diss, une plante qui existe en abondance à l'état sauvage sur tout le bassin méditerranéen et qui est très répandue sur toute la côte algérienne, et jusqu'à plus de 100 km à l'intérieur du pays. Cette plante était utilisée auparavant dans la réalisation des habitations anciennes de ces régions en raison de ses qualités mécaniques et hydriques [5].

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation des composites à base de polyéthylène basse densité comme matrice polymérique renforcé par la farine de Diss à différents taux. La farine de Diss a été traitée par NaOH, KMnO_4 et silane, afin d'augmenter l'adhésion charge/matrice. Des taux de montmorillonite organophile ont été aussi incorporés aux composites.

Ce mémoire s'articule sur deux grandes parties: une étude bibliographique et un protocole expérimental.

L'étude bibliographique se répartie en trois chapitres:

Le premier chapitre est consacré à une analyse bibliographique sur les renforts végétaux comportant la classification des fibres végétales, leurs structures et morphologies, leurs propriétés, leurs compositions chimiques et leurs avantages et inconvénients, comme nous présentons les charges nanométriques, les phyllosilicates lamellaires et plus particulièrement la montmorillonite.

Le deuxième chapitre présente les différents types des macro-nanocomposites, leurs propriétés et leurs procédés d'élaboration.

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

Le quatrième chapitre décrit les matériaux utilisés ainsi que les techniques expérimentales utilisées.

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

Le mémoire se termine par une conclusion générale rassemblant une synthèse des résultats et une présentation des perspectives à envisager lors d'étude complémentaire.

Les renforts végétaux et nanométriques

I.1. Les renforts végétaux

Un renfort constitue l'ossature supportant la majorité des efforts mécaniques. Il peut être classé selon : la composition (métal, verre, polymère, fibre végétale ...etc.), la forme (courte, longue ou continue) ou la disposition (mat ou tissé) [6].

Les fibres végétales sont de plus en plus utilisées en substitution des fibres de verre en tant que renfort de matériaux composites. En effet, celles-ci offrent une alternative judicieuse d'un point de vue environnemental et mécanique [7]. Parmi ces fibres, les fibres de sisal, de jute, de lin, de ramie, de chanvre et noix de coco sont les plus utilisées grâce à leur disponibilité et leur prix relativement bas. Ces fibres ont une résistance mécanique extraordinaire et des propriétés spécifiques qui leur donnent une bonne qualité pour le renforcement des composites à haute performance et d'autres applications [3].

La connaissance des propriétés des renforts végétales (densité, taux de cellulose, angle microfibrillaire, taux d'adsorption d'humidité...) est indispensable à fin de relier la structure de ces charges à leurs propriétés dans les matériaux [8].

I.1.1. Classification des fibres végétales

Il existe plusieurs critères de différenciation des fibres végétales:

- Suivant l'organe de la plante dont elles sont issues, les fibres végétales peuvent être classées en fibres de tiges (kénaf, jute, lin, ramie), et de feuilles (sisal, abaca, paille de graminée) de fruits (noix de coco) et de graines (coton, kapok, etc.).
- Suivant leur teneur en holocellulose (cellulose et hémicellulose) et en lignine, on peut distinguer les fibres ligneuses (dures et rigides provenant de matériels ligneux tels que le bois) et les fibres non ligneuses (douces, souples, issues de végétaux non ligneux souvent annuels relativement moins riches en lignine tels que le kénaf, le chanvre, le sisal, le jute et le lin).
- Suivant leur longueur, les fibres végétales peuvent être groupées en deux catégories : fibres longues, dites libérienne, provenant des tiges et d'écorce de tiges de plantes annuelles. Elles sont douces, tandis que les fibres longues issues de feuilles ou de troncs d'arbre sont plus dures et plus rigides à cause de leur richesse en lignine et les fibres courtes ou étoupes qui sont associées aux fibres longues [9].

I.1.2. Structure et morphologie des fibres végétales

I.1.2.1. Structure

Une fibre végétale est un empilement de plis composites renforcés par des fibrilles de cellulose. La couche extérieure est composée d'une paroi primaire (P) (0.1-0.5 μm) et d'une paroi secondaire, elle-même constituée de trois couches repérées S1 (0.5-2 μm), S2 (5-10 μm) et S3 (0.5-1 μm). Au centre il peut exister une cavité appelée lumen. La couche S2 de la paroi secondaire représente environ 80% de la section et conditionne le comportement mécanique [7].

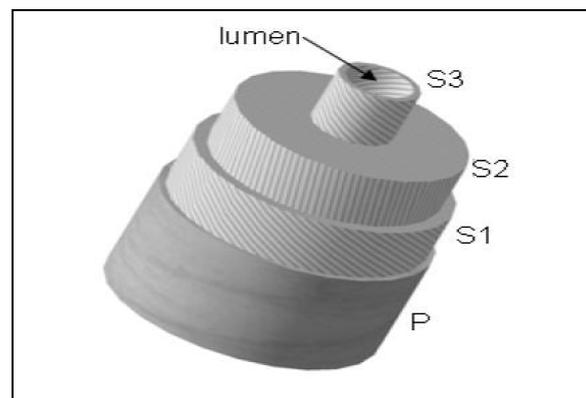


Schéma I.1. Schéma des parois d'une fibre végétale [10].

I.1.2.2. Morphologie

En première approche, une fibre végétale est assimilable à un matériau composite renforcé par des fibrilles de cellulose. La matrice est principalement composée d'hémicelluloses, de pectines et de lignine [7].

Les fibrilles de cellulose sont orientées en hélice suivant un angle nommé angle microfibrillaire (Schéma I.2), dont la valeur varie d'une espèce à l'autre. L'orientation des microfibrilles par rapport à l'axe de la cellule joue un grand rôle dans les propriétés mécaniques des parois des fibres, plus que l'angle des microfibrilles augmente, le module d'Young décroît, tandis que l'extensibilité des parois augmente [11].

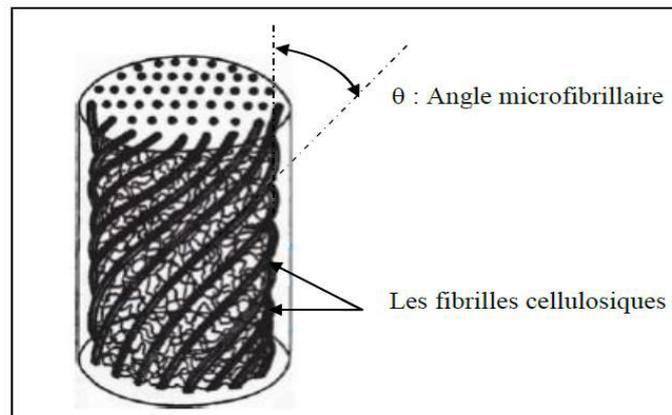


Schéma I.2. Structure générale d'une fibre naturelle [9].

Tableau 1.1. Propriétés morphologiques de quelques fibres végétales [9].

Fibres	Longueur de la fibre (mm)	Diamètre de la fibre (μm)	Angle micro fibrillaire ($^\circ$)
Cotton	35	10-45	-
Lin	4-77	5-76	10
Chanvre	5-55	10-51	6.2
Kénaif	2.5-4.5	14-33	-
Jute	2.5	5-25	8
Sisal	900	8-50	20
Rami	900-1200	20-80	7.5
Noix de coco	03-1	12-24	45

I.1.3. Propriétés des fibres végétales

I.1.3.1. Propriétés hygrométriques

Les fibres cellulosiques sont connues pour être très hydrophiles et absorbent facilement l'eau du fait de la présence de nombreux groupements hydroxyles sur les molécules constituant les fibres. Les molécules d'eau peuvent s'absorber facilement sur les hydroxyles présents à la surface des fibres ou sur les hydroxyles des zones amorphes. Cette eau dite « libre » peut s'évaporer facilement. Par contre, d'autres molécules d'eau vont être absorbées au niveau des cristallites et de la surface interne des vides. Elles vont alors se retrouver piégées et liées au squelette de la fibre. Ces molécules d'eau qui s'infiltreront entre les chaînes de cellulose vont les écarter et favoriser leur glissement les unes par rapport aux autres en désorganisant les microfibrilles, ce qui va provoquer le gonflement des fibres [12].

1.1.3.2. Propriétés thermiques

Contrairement aux fibres de verre qui peuvent résister facilement aux températures requises pour la préparation des composites thermoplastiques, les fibres végétales y sont beaucoup plus sensibles. Des analyses thermogravimétriques (ATG) sur des fibres de lin à une vitesse de chauffage de 10°C/min montrent que ces fibres commencent à perdre de leur masse et à se dégrader thermiquement à partir de 250-300°C. La décomposition de la cellulose se passe initialement dans les zones amorphes et interviendrait à partir de 300-350° (comme pour la lignine), alors que la décomposition des hémicelluloses se déroulerait à des températures inférieures à partir de 250°C [12].

1.1.3.3. Propriétés physiques et mécaniques

- La faiblesse de la masse volumique des fibres végétales (1,2 à 1,5 g/cm³) confère à ces matériaux des propriétés mécaniques spécifiques intéressantes. Les fibres longues ont des contraintes en traction plus faibles que les fibres courtes, du fait que les premières ont de plus grandes probabilités de contenir des défauts de formation.

- La cellulose cristalline est l'un des polymères ayant un module d'élasticité relativement plus élevé (90-137 GPa), comparé à celui de la fibre de verre qui est de 75 GPa. Ainsi, un index de cristallinité de la cellulose d'une fibre élevé est indicateur de propriétés mécaniques élevées. [9].

- L'angle micro fibrillaire explique en partie la déformation élastique de la fibre végétale et dès lors son allongement à la rupture en traction. En effet, sous l'action de forces de traction relativement faibles, la fibre lignocellulosique subit une déformation réversible du fait de l'alignement progressif des microfibrilles cellulosiques avec l'axe de la fibre et une déformation élasto-viscoplastique des polymères amorphes [13].

Lors d'un essai de traction sur une fibre végétale, les paramètres influençant la courbe contrainte/déformation sont :

- la nature de la fibre (composition et structure);
- la largeur de la fibre sollicitée (vrai aussi pour les fibres de verre);
- Le pourcentage d'eau absorbée dans la fibre. En effet, la variation du pourcentage d'eau absorbée entraîne une variation de la section de la fibre (retrait ou gonflement); l'eau pénètre dans les zones amorphes et modifie le transfert de charge entre les éléments fibrillaires;

- Le diamètre de la fibre qui n'est pas constant dans une même plante; le module d'Young et la contrainte à la rupture évoluent avec les diamètres des fibres; plus le diamètre est faible plus la rigidité et la résistance sont importantes [10].

Tableau 1.2. Propriétés mécaniques des fibres naturelles en comparaison avec des fibres de renforcement conventionnelles [9,14].

Fibre	Contrainte à la rupture (MPa)	Module d'élasticité (GPa)	Déformation (%)	Densité (g /cm ³)
Diss	-	-	-	0.85
Lin	500-900	50-70	1.5-4.0	1.45
Chanvre	350-800	30-60	1.6-4.0	1.48
Jute	300-700	20-50	1.2-3.0	1.3
Bambou	500-740	30-50	≈ 2	1.4
Sisal	300-500	10-30	2-5	1.5
Fibre de Coco	150-180	4-6	20-40	1.2
Fibre de verre	1200-1800	72	≈ 2.5	2.5
Fibre de Carbone	≈ 4000	235	≈ 2	1.4

I.1.4. Applications des fibres végétales

Les matériaux composites renforcés par des fibres naturelles sont actuellement en cours de développement pour remplacer les matériaux traditionnels. Les principaux marchés sont aujourd'hui l'automobile et la construction.

- **En automobile:** les entreprises comme Opel Audi, BMW, Renault, Ford, Seat, fabriquent des composites renforcés de fibres végétales: garnitures et panneaux de portes, planches arrière, revêtements intérieurs et passage de roues, voûte interne de pneu, pare-choc, tableau de bord,...etc.
- **En construction:** les fibres végétales sont utilisées en renfort de matériaux, notamment d'isolation, de produits en ciment, profilés de portes, de fenêtre, panneaux décoratifs...etc.
- **En Infrastructure:** Trottoirs, digues, signalisation routières, isolant phoniques...etc.
- **Autres applications:** les palettes, le mobilier (table de camping ou chaise), équipement de jeux publics [15].

I.1.5. Avantages et inconvénients des fibres végétales pour composites

Les principaux avantages et inconvénients des fibres végétales sont les suivants :

- Faible densité;
- Faible coût ou coût modéré;
- Fibres renouvelables par culture;
- Faible consommation d'énergie pour leur production;
- Fibres biodégradables;
- Stock disponible important;
- Découpage et usinage faciles.

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

Par contre, à ces avantages sont associés les inconvénients suivants :

- Fibres hydrophiles;
- Stabilité thermique limitée;
- Gonflement de fibres;
- Propriétés non constantes des fibres, elles dépendent des conditions climatiques [3 ,10].

I.1.6. Composition chimique

Les fibres végétales sont généralement constituées de fibrilles de cellulose, conformées en spirales dans une matrice d'hémicelluloses, de pectines et de lignine [16], il existe aussi, en faible proportion, des constituants extractibles comme les protéines ou encore des composées inorganiques. La proportion d'holocellulose (comprenant la cellulose et l'hémicellulose) et de lignine varie selon les fibres naturelles et l'âge de ces fibres. La composition dépend de la condition de croissance, de l'âge du végétal, des conditions climatiques et bien sûr de la nature des fibres [9].

I.1.6.1. La cellulose

La cellulose est le principal composant des fibres végétales et représente la matière la plus abondante sur la surface de la terre (plus de 50 % de la biomasse). C'est un homopolymère linéaire formé d'unités D-glucopyranose liées entre elles par des liaisons de type glycosidique β -(1 \rightarrow 4). Le cellobiose (dimère de glucose) est le motif répétitif de la cellulose [17].

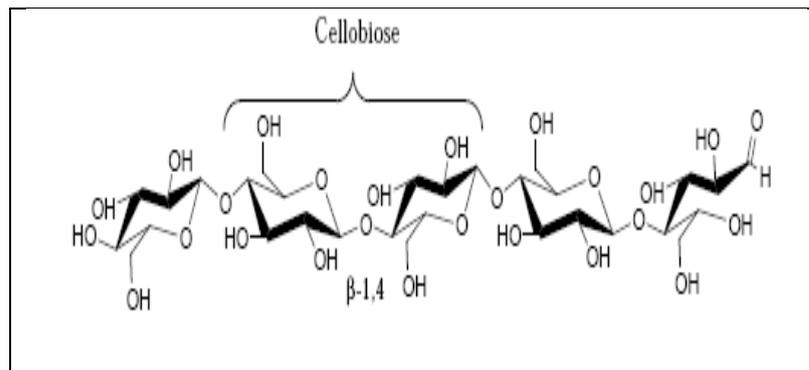


Schéma I.3. Structure chimique de la cellulose [17].

Cette conformation explique la linéarité de la molécule qui se trouve stabilisée par un réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires.

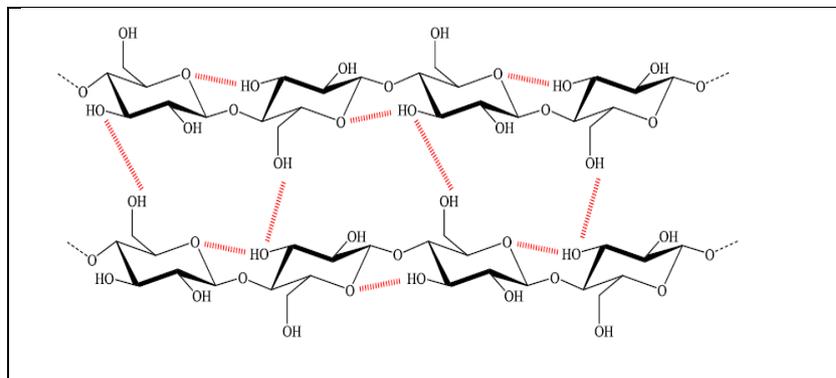


Schéma I.4. Liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires au sein de la cellulose [17].

Le nombre d'unités glucose constituant une chaîne de cellulose, appelé degré de polymérisation DP, dépend de l'origine et du traitement subi par la cellulose au cours de sa purification. Il varie entre 400 et 14000. Le maximum est atteint pour la cellulose native (n'ayant subi aucun traitement). En moyenne, après traitement de purification, les celluloses possèdent un DP de 2500.

Le taux de cellulose peut varier de manière significative et influencer grandement les propriétés mécaniques de la fibre car la cellulose possède une rigidité environ trente fois supérieure à celle des autres constituants [17].

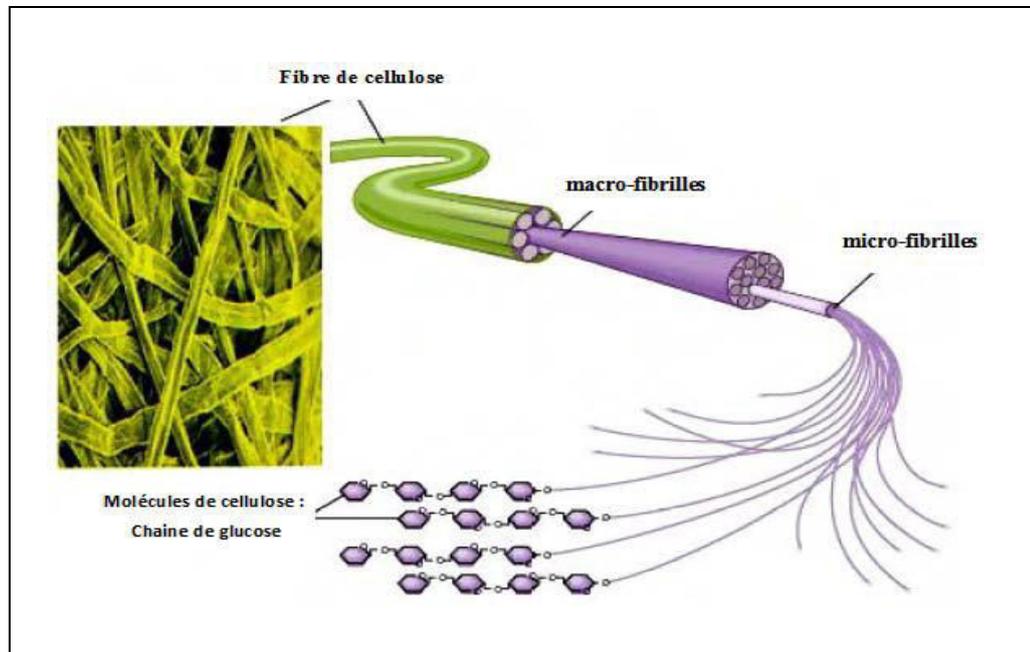


Schéma I.5. La structure d'une fibre cellulosique [18].

D'un point de vue cristallinité, la cellulose présente une morphologie semi-cristalline. Le taux de cristallinité de la cellulose est de 40 à 50% pour le bois, 60% pour le coton et dépasse les 70% pour certaines algues marines.

Les microfibrilles de cellulose correspondent à des assemblages entre les chaînes β -(1 \rightarrow 4) Dglucanes par formation de liaisons hydrogènes intermoléculaires. Ce réseau permet de maintenir ensemble les molécules et favorise l'établissement d'un état solide ordonné. Le coeur de ces microfibrilles est très cristallin tandis que les chaînes de surface constituent les zones dites amorphes [9].

I.1.6.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides amorphes, de masse moléculaire plus faible que celle de la cellulose. Elles sont composées de sucres neutres: xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose et acides uroniques. Par suite de leur conformation, les xyloglucanes peuvent contracter des liaisons d'hydrogène avec la cellulose. L'hémicellulose diffère de la cellulose selon quatre aspects:

- Elle contient plusieurs unités de sucres différentes contrairement à la cellulose qui contient seulement des unités de glucose;
- Elle peut être ramifiée, contrairement à la cellulose qui est linéaire;
- Le degré de polymérisation, c'est-à-dire le nombre de résidus 'ose' par chaîne, est 10 à 100 fois plus élevé pour l'hémicellulose que pour la cellulose;
- Les constituants de la cellulose diffèrent d'une plante à l'autre.

La classe la mieux étudiée correspond aux xyloglucanes (Schéma I.6.) [19].

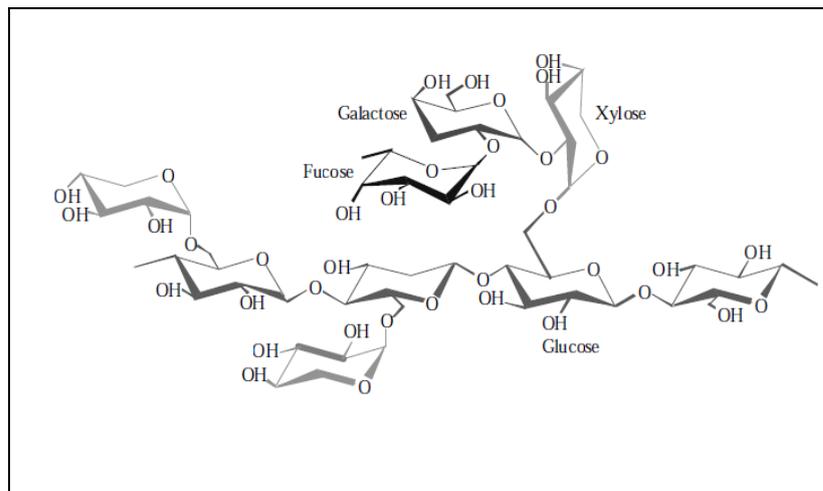


Schéma I.6. Structure d'un type de xyloglucane [19].

I.1.6.3. La lignine

La lignine ou (les lignines) sont des polymères tridimensionnels provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools phenylpropénoïques. La présence de lignines renforce les liaisons hydrogène qui relient le réseau cellulose_ hémicellulose [20]. Elle est responsable de la rigidité et de la dureté des bois et des plantes. 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. Elle possède des propriétés mécaniques largement inférieures à celle de la cellulose, environ 4GPa en module élastique alors que pour la cellulose cette valeur peut aller jusqu'à 135 GPa. L'élimination de la lignine devient donc souhaitable pour de meilleures propriétés mécaniques des fibres unitaires [21].

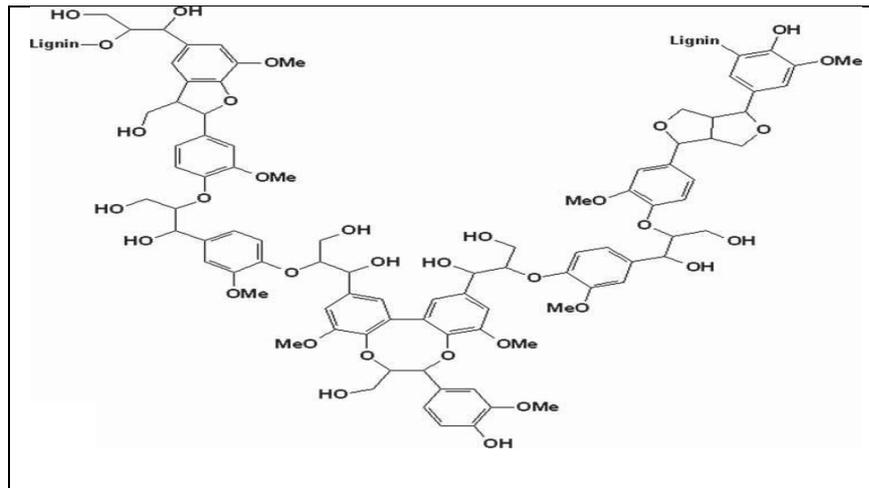


Schéma I.7. Exemple de structure chimique de lignine [22].

I.1.6.4. Les pectines

Les pectines regroupent les hétéro-polysaccharides qui se trouvent généralement dans les parois cellulaires primaires des fibres végétales. La structure des pectines dépend de l'espèce végétale et les proportions des différents types varient en fonction de leur position dans les parois cellulaires. Les pectines sont les composés les plus hydrophiles dans les fibres végétales en raison de la présence de groupes acide carboxylique [22].

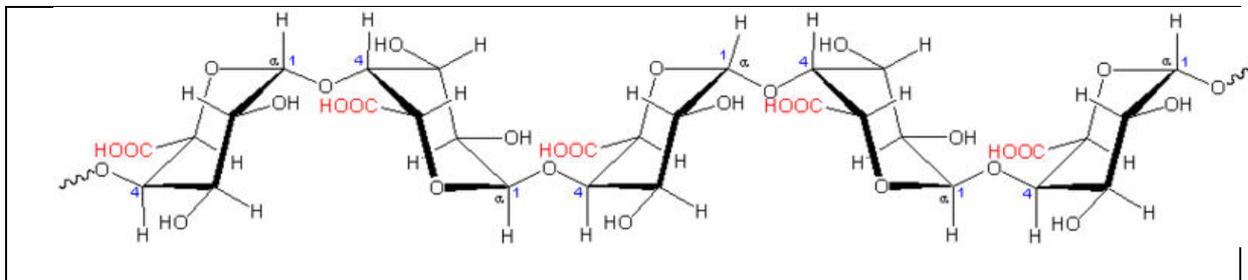


Schéma I.8. Exemple de structure d'une chaîne de pectine (acide polygalacturonique) [22].

I.1.6.5. Les cires

Les cires sont des constituants des fibres naturelles, qui peuvent être extraites 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. Les cires sont totalement hydrophobes et totalement imperméable à l'eau et aux gaz, limitant ainsi la transpiration des plantes [23].

Tableau 1.3. Composition chimique (en %) de différentes fibres végétales [9, 24].

Fibres	Cellulose	Hémicelluloses	Lignine	Pectine	Cire
Diss	44.10	15.15	16.80	11.85	12.10
Lin	71	18.6 - 20.6	2.2	2.3	1.7
Chanvre	70 - 74	17.9 - 22.4	3.7 - 5.7	0.9	0.8
Jute	61.1 - 71.5	13.6 - 20.4	12 - 13	0.2	0.5
Ramie	68.6 - 76.2	13.1 - 16.7	0.6 - 0.7	1.9	0.3
Sisal	66 - 78	10 - 14	10 - 14	10	2
Coco	32 - 43	0.15 - 0.25	40 - 45	3 - 4	-
Alfa	45	24	24	5	2

I.1.7. Présentation de quelques fibres végétales

- **Le jute** : (*Corchorus*) fibre extraite de la tige de la plante du même originaire du Sud-est Asiatique, il peut être utilisé pour des revêtements de sol.
- **Le sisal**: (*Agave sisalana*) est une plante originaire de l'est du Mexique fibre extraite des feuilles, très résistante, cette fibre sert à la fabrication de cordage, de tissus grossiers et de tapis, des revêtements de sol.
- **Le lin**: (*Linum usitatissimum*) fibre extraite de la tige, plante herbacée annuelle des régions tempérées. Le lin a une faible élasticité, mais est hautement absorbant et bon conducteur de chaleur.
- **Le coir** : (*Cocos nucifera*) fibre entourant les noix de coco, est un palmier poussant dans les pays tropicaux. Elle peut être utilisée pour des revêtements de sol.
- **Le chanvre**: (*Cannabis sativa*) extraite de la tige d'une plante cultivée en zone tempérée est une plante annuelle originaire apparemment de Chine. Elle est constituée à 85% de cellulose. La fibre peut absorber jusqu'à 30% d'humidité et retient 95% des rayons UV.
- **Le Ramie**: (*Boehmeria nivea (L)*,) est une plante arbustive. Originaire d'Asie de l'est. Les fibres des tiges du ramie sont constituées de cellulose quasi pure de très bonne qualité. Le ramie est principalement employé pour la production de tissu et utilisées pour le tissage et la fabrication de papiers résistants [25,26].

I.1.8. Fibres végétales locale**I.1.8.1. L'Alfa (*Stipa tenacissima* L.)**

L'Alfa est une herbe vivace typiquement méditerranéenne sa terre d'élection est l'Afrique du Nord, et tout particulièrement les hauts plateaux de l'Algérie et du Maroc. C'est une plante permanente qui ne disparaît pas pendant l'hiver et qui pousse indépendamment formant des nappes. Elle délimite le désert, sa tige est creuse et cylindrique utilisée pour fabrication de la pâte à papier, de cordages, de composites et d'objets de sparterie [27].



Figure I.1. Images de la plante d'Alfa [27].

I.1.8.2. Le Genêt d'Espagne

Le Genêt d'Espagne (*Spartium Junceum* L); en Algérie connu sous le nom de 'Tertak'. C'est un petit arbuste à souche ligneuse, aux rameaux flexibles, atteint trois mètres de haut. Ses rameaux cylindriques sont creux, avec très peu de feuilles. Les fleurs sont disposées en grappes. Autrefois, le Genêt était cultivé pour la fibre qui servait à confectionner de la toile.

Les tiges de Genêt d'Espagne sont utilisées en vannerie et produisent des fibres pour la fabrication des cordages et toiles grossières; tout récemment encore, à l'issue de la seconde guerre mondiale, les services de sécurité des mines utilisaient le caractère antistatique de la fibre de Genêt pour la réalisation de tapis [18 ,28].



Figure I.2. Images de l'arbuste de Genêt d'Espagne [18].

I.1.8.3. Le Diss

Le matériau de base utilisé dans notre recherche est le «Diss», connu sous le nom scientifique «*Ampelodesma mauritanica*». Il appartient à la famille des poacées. C'est une grande graminée très répandue dans l'Afrique-du-Nord méditerranéenne et les régions sèches de la Grèce à l'Espagne. Il fleurit entre avril et juin; les feuilles sont résistantes longues jusqu'à 1 mètre et large de 7 mm, extrêmement rude c'est un matériau très fibreux.



A

B

Figure I.3. *Ampelodesma mauritanica* (Diss) : A- fleurissante, B- non fleurissante [29].

Cette plante était utilisée auparavant dans la réalisation des habitations anciennes de ces régions en raison de ses qualités mécaniques et hydriques. Elle est très résistante à la traction de l'ordre de 100 MPa, son utilisation est limitée à la confection des couffins, à lier les branches de vignes ou à la confection des balais cantonniers. La plante est utilisée aussi comme tressage et sert comme matériel pour fabrication de papier.

En outre des études récentes ont montré qu'elle peut être utilisée comme additif pour renforcer le béton. Elle est aussi utilisée par les éleveurs de bœufs comme antiparasitaire et en médecine traditionnelle comme antidiabétique.

Le Diss utilisé dans notre recherche a été cueilli de la région de Bougaa (nord Sétifien). C'est une plante sauvage qui est très répandue sur toute la côte algérienne, et jusqu'à plus de 100 km à l'intérieur du pays [29].

I.2. Les Charges nanométriques

On parle de charge nanométriques ou de nanoparticules, pour des charges dont l'une au moins des dimensions est de l'ordre du nanomètre ou de quelques dizaines de nanomètres et qui vont, une fois introduites dans une matrice, apporter des propriétés particulières au matériau.

L'utilisation de nanocharges permet également la combinaison d'un faible poids avec de hautes performances. En effet, les grandes surfaces développées par les nanocharges confèrent aux nanocomposites un rapport poids/performance meilleur que celui des matériaux composites classiques [30].

I.2.1. Types de nanocharges

De nombreux types de nanocharges sont utilisés dans le cas des matrices organiques thermoplastiques et thermodurcissables: la silice précipitée, les oxydes de silicium-titane, les billes de silice, les whiskers de cellulose, les nanotubes de carbone, les renforts plaquettaires...etc.

I.2.2. Nature des nanocharges

I.2.2.1. Renforts de types 3D

Ce sont des renforts dont les trois dimensions sont de l'ordre du nanomètre. On a alors affaire à des nanoparticules isodimensionnelles telles que les particules de silice colloïdale, sphériques, qui peuvent présenter un diamètre d'une dizaine de nanomètres (fumées de silice).

I.2.2.2. Renforts de type 2D

Les deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre et la troisième est très largement plus grande, formant ainsi une structure fibrillaire telle que celle des nanotubes de carbone ou des whiskers de cellulose. De tels renforts conduisent à des matériaux ayant des propriétés exceptionnelles en particulier en matière de rigidité.

I.2.2.3. Renforts de type 1D

Dans ce cas, une seule des dimensions est de l'ordre du nanomètre; les charges se présentent sous forme de plans d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres. Ces charges plaquettaires peuvent être aussi bien des argiles naturelles (par exemple: montmorillonite dont l'épaisseur est d'environ 1nm,) ou synthétiques (par exemple: laponite) que des phosphates de métaux de transition (phosphate de zirconium Zr (HPO₄)) [31].

Tableau 1.4. Comparaison des caractéristiques géométriques de différents renforts microniques et nanométriques [31, 32].

Géométrie	Renfort	Dimensions caractéristiques	Facteur de forme (L/Ø, L/e)	Surface spécifique (m ² /g)
Sphérique	Noir de carbone	250 nm	1	7-12
	Silice pyrogénée	Ø =5 - 40 nm		50 - 400
Tubulaire	Nanotube de carbone	Ø =1 - 50 nm L=10 - 100µm	>1000	100 - 400
Lamellaire	Talc	L=1 - 20µm	5 - 20	2 - 35
	Montmorillonite	L=0.6 - 1µm	600 - 1000	700-800

D'un point de vue général, le facteur de forme est le paramètre pertinent pour différencier les différents types de nanocomposites suivant leurs propriétés. Dans l'espoir d'une amélioration des propriétés mécaniques et barrières, des renforts fortement anisotropes sont préférés, plus particulièrement les structures lamellaires. Par contre, une structure fibrillaire favorisera plutôt la rigidité et la résistance [33].

Du fait de leur très petite taille, des renforts de silice, sphériques, augmentent la rigidité du composite tout en conservant la transparence de la matrice. Ainsi, l'effet renforçateur des nanoparticules est non seulement lié à leur facteur de forme, mais aussi aux interactions matrice-particule qui en résultent. En faisant abstraction de la géométrie du renfort, un facteur de forme de 500 assure un effet renforçateur équivalent à un composite à fibres longues. En outre, lorsque leur fraction volumique est supérieure à une fraction volumique critique des interactions fortes entre renforts apparaissent. Ces fortes interactions entre charges anisotropes peuvent expliquer l'amélioration globale des propriétés physiques et chimiques des nanocomposites et ce dès les très faibles taux de renforts [31].

I.2.3. Les renforts plaquettaires phyllosilicates

Les renforts de type plaquettaire ont été à l'origine du développement des nanocomposites et sont, actuellement, les systèmes les plus étudiés. Cela s'explique par leur abondance et par le fait que la chimie de l'intercalation de ces matériaux a été largement étudiée. Le renfort le plus couramment utilisé est l'argile, pour deux raisons: son abondance naturelle et son facteur de forme très élevé (parmi les plus élevés dans la famille des silicates). [3].

L'obtention d'un nanocomposite à matrice polymère nécessite que chaque feuillet constituant l'argile se retrouve dispersé dans la matrice. Dans ces conditions, on parle d'exfoliation. L'exfoliation d'une argile dans une matrice polymère n'est pas une chose simple. La préparation d'un nanocomposite polymère/argile nécessite, dans une première étape, de casser les interactions entre feuillets individuels (on parle alors d'intercalation), puis d'assurer leur dispersion dans la matrice polymère (exfoliation) [31].

Les argiles les plus répandues sont les phyllosilicates ou smectites. Ce sont des minéraux alumino-silicates, formés de particules dont les unités de base sont des feuillets infinis bi-dimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches octaédriques composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre. Leur principale caractéristique est de posséder une structure cristalline en feuillet d'épaisseur nanométrique (et donc un facteur de forme important), ce qui leur confère une grande surface spécifique [34].

Les deux grandes familles de phyllosilicates sont caractérisées par le type d'empilements successifs de ces couches d'atomes d'oxygène octaédriques (O) et tétraédriques (T):

- La famille des phyllosilicates 1:1 ou T:O
- La famille des phyllosilicates 1:2:1 ou T:O:T, qui comprend par exemple les smectites et les illites [35].

La seule caractéristique de la smectite qui la différencie des autres minéraux est sa capacité à gonfler dans l'eau. Elle se disperse et se gonfle dans l'eau, de telle manière qu'elle contrôle la rhéologie du système aqueux dans lequel elle est utilisée [34].

Ce sont les silicates les plus utilisés pour l'obtention de nanocomposites à matrice polymère. Ils appartiennent à la famille des phyllosilicates de type TOT ou 2:1. Elle comprend les argiles naturelles comme la montmorillonite, l'hectorite et la saponite mais aussi des argiles synthétiques comme la fluorohectorite, la laponite ou la magadiite [31].

Nous allons restreindre notre champ d'investigation à la montmorillonite car c'est cette smectite que nous allons utiliser pour la réalisation des macro-nanocomposites polymère/argile /farine végétale.

I.2.4. Les renforts lamellaires inorganiques type montmorillonite

À ce jour, la montmorillonite figure parmi les matériaux lamellaires les plus étudiés comme renfort dans les nanocomposites [36]. Il a été découvert en France à Montmorillon en 1847 par Damour et Salvétat et identifiée par Knight en 1986 [31].

C'est une argile naturelle de densité 2.6 g/cm^3 appartient à la famille des argiles smectites se présente sous la forme d'une poudre de granulométrie micrométrique. Sa composition chimique, $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}_{(2-x)}\text{Mg}^{2+}_x(\text{OH})_2$, dépend du gisement dont elle a été extraite. Du point de vue minéralogique, la montmorillonite est un aluminosilicate de haute pureté référencé comme un phyllosilicate. Cette charge, utilisée comme additif à des taux massiques de 2 à 15%, est formée d'un empilement régulier de feuillets cristallins séparés d'une galerie de quelques nanomètres et régie par les forces de Van der Waals [36].

I.2.4.1. Données géométriques

Comme nous l'avons décrit précédemment, la montmorillonite est un phyllosilicate de type **T:O:T**, de la famille des smectites, qui comporte des substitutions isomorphes ordonnées, localisées principalement dans la maille octaédrique. La structure cristalline de la maille de montmorillonite est présentée sur la figure I.4 [37].

L'épaisseur de la couche octaédrique est de l'ordre de 1 nm alors que l'équidistance basale, qui est la somme de l'épaisseur du feuillet et de la distance interfoliaire (distance séparant deux feuillets successifs notée d_{001}), et qui abrite les cations compensateurs et les molécules d'eau, varie entre 1,2 et 1,4 nm en fonction de l'hydratation de l'argile et le type de cation interfoliaire. La dimension latérale des feuillets varie entre 400 et 700 nm [35].

Les cations coordonnés sont essentiellement des cations Si^{+4} dans les sites tétraédriques et Al^{+3} dans les sites octaédriques. En couche octaédrique, et un peu aussi en couche tétraédrique, existent des substitutions isomorphiques des cations par des cations de charge

différente (Al^{+3} est remplacé le plus souvent par Mg^{+2} , Fe^{+2} ou Fe^{+3} et Si^{+4} peut être remplacé par Al^{+3}). Cela a pour conséquence de rompre l'électroneutralité du feuillet. La présence de cations dans l'espace interfoliaire permet alors de compenser ce déficit de charge pour conserver l'électroneutralité de la particule [31, 33].

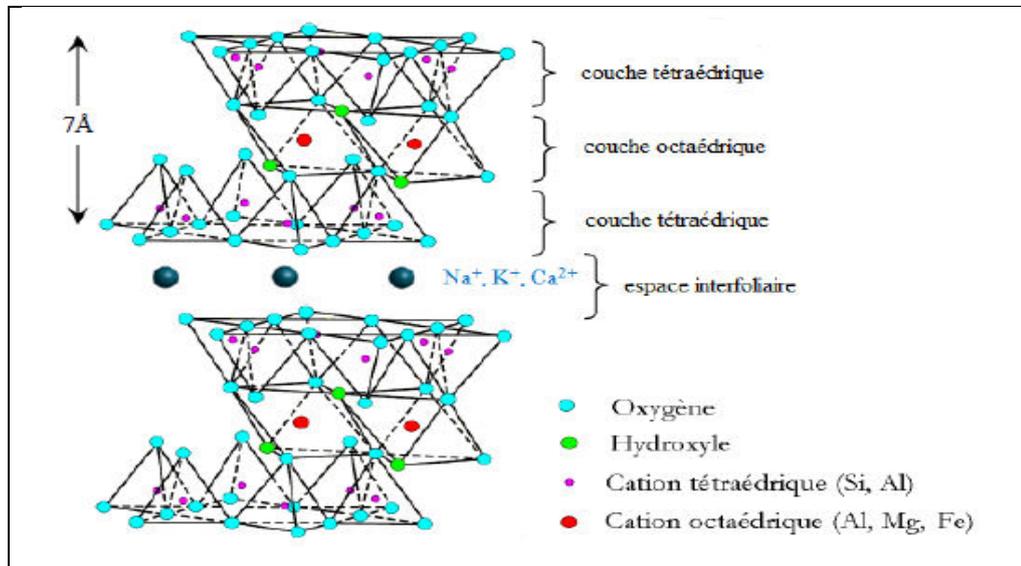


Figure I. 4. Structure cristalline de la montmorillonite [37].

Cette organisation, à l'échelle atomique, peut être considérée comme un premier niveau de structure. L'étude de ce minéral fait apparaître la notion d'organisation multi échelles [37].

I.2.4.2. Niveau d'organisation

D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle: En feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou en agrégat, comme schématisé sur la figure I.5 [31].

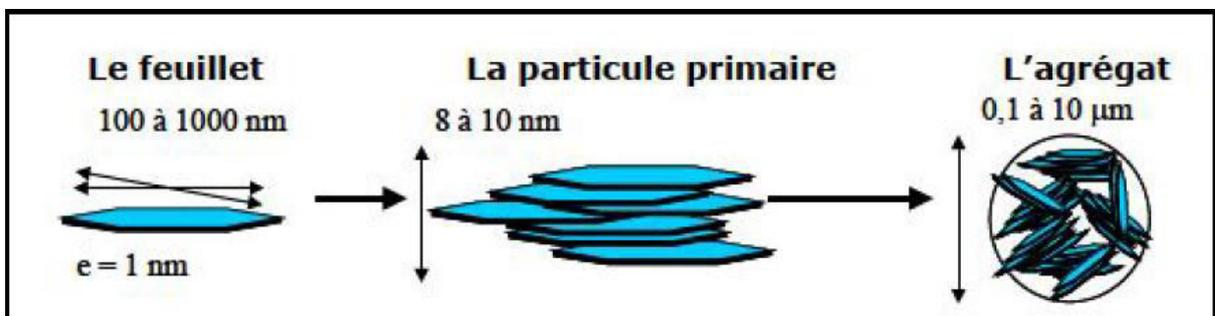


Figure I.5. Organisation multi-échelle de la montmorillonite [33].

a) Le feuillet

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions X et Y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur [33].

b) La particule primaire

Elle est constituée de 5 à 10 feuillets empilés, maintenue par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nm d'épaisseurs. La taille des particules est à peu près constante, c'est-à-dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule [33].

c) L'agrégat

C'est un assemblage de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 à 10 μm . Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité, qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'absorption d'eau fait à plusieurs niveaux: par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et interagrégats [33].

I.2.5. Renforcement des polymères par La montmorillonite

Les matériaux inorganiques plaquettaires de type montmorillonite sont très prometteurs pour le renforcement de polymères, et ce, pour plusieurs raisons:

- Avec une épaisseur faible (7Å pour une plaquette de montmorillonite) et des dimensions latérales grandes (une centaine de nanomètres), une plaquette peut jouer le rôle de charge nanométrique à facteur de forme élevé.
- Les grandes surfaces spécifiques développées par la montmorillonite conjuguées à un module d'Young élevé (typiquement 170 GPa) permettent la combinaison d'un faible poids avec de hautes performances.
- Un facteur de forme élevé (typiquement entre 100 et 500) et une faible perméabilité font de ce type de renfort un candidat idéal pour des applications barrière aux gaz.
- Leur caractère inorganique permet d'améliorer la tenue au feu du nanocomposites [32].

I.2.6. Caractéristiques physiques des montmorillonites

I.2.6.1. La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalent qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g). Les smectites, en particulier les MMT, ont une CEC voisine de 1 meq/g. La CEC peut se mesurer par une analyse chimique élémentaire ou par iodométrie (dosages d'oxydo-réduction) [38].

Le remplacement des cations compensateurs interfoliaire par des cations organiques trouve tout naturellement son application dans les composites, puisque c'est cette propriété qui permet de rendre les argiles organophiles et ainsi d'envisager leur dispersion dans la matrice polymère [33].

Tableau I.5. Capacité d'échange des cations de quelques argiles [33].

Argiles	CEC meq /100g
Montmorillonite Ca ²⁺	80
Montmorillonite Na ²⁺	150
Illite	30-40
Kaolinite	3-15

I.2.6.2. La surface spécifique

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires [31].

I.2.6.3. Le gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Les propriétés de

gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaire. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries. Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratables permettent grâce à leur complexion avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets. Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{+2} > \text{Fe}^{+2} > \text{K}^+$. Le cas du potassium est un cas spécifique car cet ion possède exactement la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé, devenant ainsi moins hydratable et moins échangeable [31].

Les macro-nanocomposites

II.1. Généralités

Par définition, un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux de propriétés différentes et complémentaires. Il s'agit le plus souvent d'un renfort noyé au sein d'une matrice permettant d'obtenir un matériau aux propriétés intermédiaires. Le renfort contribue à améliorer la résistance mécanique du matériau alors que la matrice assure le double rôle d'élément de transfert des charges vers le renfort et de protection de celui-ci [39].

Dans le domaine des matériaux composites, l'argile est utilisée comme renfort à l'échelle nanométrique pour la réalisation des nanocomposites. Les propriétés des nanocomposites à base d'argile sont améliorées par rapport aux polymères vierges ou aux composites conventionnels à renfort à l'échelle micro et macro. Ces améliorations concernent notamment des modules élevés, une augmentation de la résistance mécanique et de celle à la chaleur, une diminution de la perméabilité aux gaz et de la flammabilité, et également une biodégradabilité plus facile pour les polymères biodégradables.

Auparavant, les matériaux composites étaient le plus souvent des matrices thermoplastique ou thermodurcissable renforcées de fibres de carbone, de verre, Toutefois, ces dernières années, les matériaux composites renforcés avec des fibres naturelles attirent l'attention des chercheurs parce qu'ils pourraient être une solution efficace pour résoudre les problèmes d'environnement, de biodégradabilité et d'épuisement du pétrole, tout en développant des composites à moindre prix [3].

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à des composites originaux alliant des renforts macroscopiques (fibres végétales) et des renforts nanoscopiques (montmorillonite). Nous avons donc décidé de centrer la bibliographie sur ce type de composites même si il n'y a encore que très peu de travaux publiés sur ce sujet.

II.2. Elaboration des nanocomposites polymère / argile

II.2.1. Procédés d'élaboration

Il y a quatre voies d'élaborations qui ont été utilisées avec succès pour obtenir un nanocomposite la voie in situ, la voie solvant, la voie de précipitation et l'intercalation à l'état fondu. Les quatre voies sont présentées sur la Figure II.1.

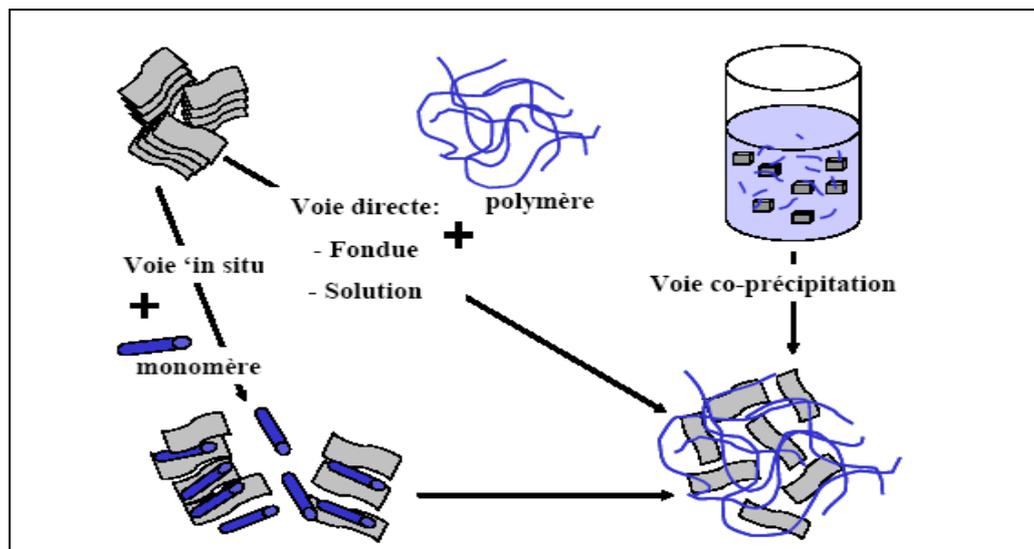


Figure II.1. Différents modes de réalisation des nanocomposites [37].

- La voie in situ où la montmorillonite est dispersée directement dans le monomère. Ainsi, **Okada** et ses **collaborateurs** [40] ont élaboré un nanocomposite polyamide 6 après dispersion d'une argile modifiée par l'acide 12-aminolaurique dans le monomère ϵ -caprolactam. Après une étape de dispersion, la réaction de synthèse classique du polyamide 6 est réalisée.
- La voie solvant où la montmorillonite est introduite dans un solvant du polymère. Le nanocomposite est obtenu après évaporation du solvant. L'utilisation d'un solvant organique représente un milieu de faible viscosité qui facilite le gonflement de la charge et sa dispersion. L'insertion du polymère ou du monomère est donc plus aisée. En revanche, outre l'emploi de solvants parfois toxique, le principal désavantage de cette voie est la perte de l'état de dispersion lors de l'évaporation du solvant [41].
- La voie de précipitation où les nanofeuillets sont synthétisés 'in situ' en présence du polymère.

Carrado et ses **collaborateurs** [42] cristallisent ainsi des feuillets d’hectorite à partir de gel de silice et d’hydroxydes métalliques dans une solution aqueuse de poly (vinylalcool), et obtiennent ainsi un poly (vinylalcool) nanocomposite.

➤ Le procédé de réalisation par voie fondue peut être décrit succinctement de la façon suivante :

Les nanocharges sont introduites dans un outil de mélange type malaxeur (Haake, Brabenders...) ou en extrudeuse (monovis, bivis...) soit au début de la transformation avec les autres composants (matrice, agent compatibilisant) à l’état solide, soit au cours de transformation lorsque ces composants sont fondus [37].

II.2.2. Mélange et dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère

II.2.2.1. Dispersion des nanoargiles

Suivant la méthode envisagée pour l’élaboration, la nature de l’argile utilisée (organiquement modifiée ou non) ou encore la matrice polymère, il est possible d’obtenir principalement trois types de structures différentes [31]. Ces structures sont présentées par la Figure II.2 accompagnés de clichés obtenus par microscopie électronique en transmission (MET), représentés par la Figure II.3.

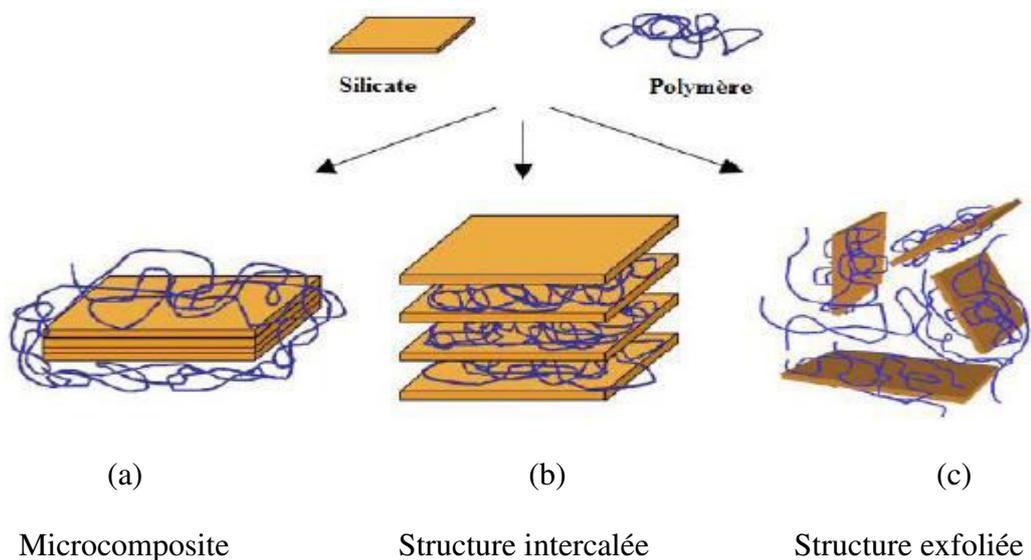


Figure II.2. Différentes structures des composites résultants de l’interaction des feuillets de silicate et du polymère [6].

- **Microcomposite:** Dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats et le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets d'argile.
- **Intercalée :** Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes. Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile.
- **Exfoliée :** Enfin, lorsque les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une structure exfoliée ou délaminée [31].

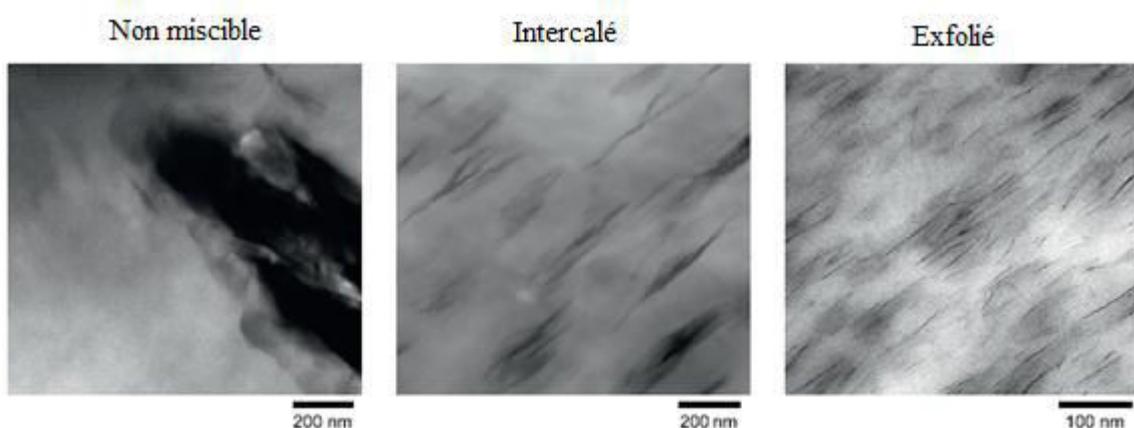


Figure II.3. Différents états de dispersion d'une argile dans un polymère [43].

II.2.2.2. Média de dispersion

La dispersion étant l'étape la plus critique dans la fabrication des nanocomposite et est beaucoup plus facile dans media plus liquide, car les forces mécaniques d'agitation se transmettent mieux aux agglomérats permettant leur réduction comparativement à la matrice polymère de nature plus visqueuse. **Burgentzle** et ses **collaborateurs** [44] ont étudié le comportement des nanoargiles dans différents media de dispersion afin évaluer l'interaction entre les particules et les milieux de dispersion. Cette étude a démontré qu'une pré-dispersion dans un milieu moins visqueux amène à une amélioration de l'espacement inter-feuillet.

De par sa faible viscosité, l'acétone est un média usuellement choisi pour exfolier les nanoparticules, cependant, il doit être extrait du mélange final car il engendre une gélification prématurée, une séparation de phase ainsi qu'une diminution générale des propriétés mécaniques [45].

Dans le cas de la matrice polyester insaturée, il est possible d'utiliser le monomère de styrène comme média de dispersion, ce qui présente l'avantage d'être déjà dans la composition de résine à raison de 35 à 50% en poids [46].

II.2.2.3. Techniques de dispersion

Pour obtenir l'augmentation attendue avec l'ajout des nanoparticules d'argile, il est indispensable que celles-ci soient convenablement dispersées dans la matrice polymère. L'interface formée entre les particules et la matrice permet alors un transfert des contraintes de la matrice vers les renforts. Les nanoparticules d'argiles sont cependant difficiles à disperser et demandent un apport énergétique important pour briser les agglomérats.

Plusieurs techniques ont été précédemment développées pour la dispersion des nanoparticules, les plus communes étant la sonication et les mélangeurs à haut cisaillement comme les calendres à trois roues [6].

Il y a un grand nombre de paramètres qui peuvent influencer sur les interactions matrice-particule, qu'elles soient intrinsèques comme le facteur de forme, la taille, la tortuosité, l'organisation de feuillets et les groupements fonctionnels des chaînes polymères ou encore extrinsèques, comme le temps, la température ou la quantité de mélange préparée. Il faut donc adapter le procédé de dispersion selon cette combinaison. Plusieurs approches étudiant les effets des divers procédés de mélange, les niveaux de cisaillement appliqués ou bien le contenu de nanoargiles ont été développées. Elles constituent une base pour une meilleure compréhension des interactions et des forces qui relie la matrice et les nanoparticules [47].

II.2.3. Influence de la présence des nanocharges

a) Sur la microstructure de la matrice thermoplastique

Un des premiers effets observés de la présence des nanocharges est leur influence sur la cristallisation des matrices thermoplastiques semi-cristallines. Les nano-feuillets peuvent générer l'apparition d'une nouvelle forme cristalline, mais aussi la nucléation d'entités cristallines dont la croissance et la taille seront contrôlées via la structuration des feuillets. **Strawhecker** et **ses collaborateurs** [48] observent l'apparition d'une phase cristalline directement reliée à la présence des feuillets dans un nanocomposite à matrice poly vinylalcool (PVA). L'apparition de cette seconde phase cristalline aura des conséquences sur les propriétés mécaniques et/ou barrière aux gaz, ainsi que sur le comportement à la fusion du nanocomposite.

Dans le polypropylène, aucune modification de la structure cristalline n'est signalée. Toutefois, de nombreux auteurs attribuent le rôle d'agents nucléants aux nanofeuillets, mis en évidence par une augmentation de la température de cristallisation ou une cinétique de cristallisation isotherme plus rapide. **Xu** et ses **collaborateurs** [49] modèrent toutefois ces propos en attribuant au comptabilisant polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA), souvent introduit pour effectuer la dispersion, un rôle non négligeable sur la cinétique de cristallisation.

b) Sur la mobilité moléculaire de la matrice

L'introduction de nanofeuillets peut aussi modifier les mouvements des chaînes polymère de la matrice, et donc avoir un effet sur la température de transition vitreuse de la matrice.

Tyan et ses **collaborateurs** [50] expliquent l'augmentation de la température de transition vitreuse observée dans les nanocomposites à matrice polyimides élaborés '*in situ*' par l'augmentation proportionnelle de la masse molaire des chaînes de polyimide avec le taux de nanofeuillets.

II.2.4. Propriétés des nanocomposites polymère /argile

II.2.4.1. Propriétés mécaniques

L'une des caractéristiques des mélanges polymères-argiles est de présenter de bonnes propriétés mécaniques, cependant cela nécessite que les nanoparticules soient convenablement dispersées dans la matrice.

Des études ont montré que l'ajout des nanoparticules d'argile dans une matrice polymère a amélioré les propriétés mécaniques comme le module d'Young et la résistance à la traction et c'est à de faibles charges allant de 1 à 5 %m et cette amélioration est exponentielle. À partir d'une certaine concentration, l'amélioration des propriétés atteint un plateau maximal. Au-delà d'une certaine quantité de nanoparticules, il y a atteinte d'une saturation et ce phénomène peut être attribué à la présence d'agglomérats étant donnée la concentration trop importante de nanoparticules, ce qui a pour effet de décroître l'adhérence des nanoargiles à la résine. La conséquence est alors une réduction du module de rigidité et du module de tension [37].

II.2.4.2. Propriétés thermiques**a) La stabilité thermique**

De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère [33].

b) Propriétés de retard au feu

La réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques et de commodités dans de nombreuses applications, plus particulièrement dans le domaine du bâtiment.

L'addition de produits anti feu classiques halogénés représente un surcoût important et ne répond plus aux normes internationales environnementales. C'est pourquoi, depuis qu'il a été prouvé que les matrices polymères à renfort de feuillets de silicates présentaient une amélioration non négligeable de la résistance au feu, de nombreux programmes de recherche ont été initiés [33].

II.2.4.3. Propriétés barrières

Le facteur de forme élevé de la montmorillonite finement dispersée dans une matrice polymère réduit considérablement la perméabilité aux gaz et aux liquides des polymères. Si la nanocharge plaquettaire est exfoliée dans la matrice, la tortuosité du trajet des molécules diffusant dans le polymère est fortement accentuée, comme schématisé grossièrement sur la Figure II.4.

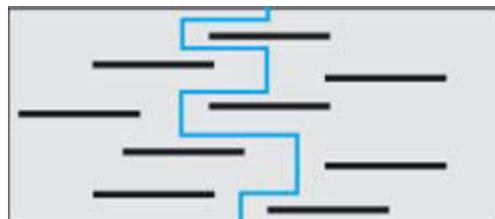


Figure II.4. Tortuosité du chemin de diffusion [31].

Cette propriété est d'un grand intérêt pour l'industrie de l'emballage; il est possible d'obtenir une amélioration des propriétés barrière sans perte de transparence puisque la distribution des tailles des renforts est bien inférieure à la longueur d'onde de la lumière [31].

II.3. Elaboration des composites polymères /fibres naturelles

Les composites formés de polymères et des fibres naturelles sont des matériaux peu coûteux, avec un impact réduit sur le milieu ambiant et des propriétés mécaniques excellentes qui s'obtiennent seulement aux conditions d'une bonne adhésion à l'interface polymère–fibre naturelle et d'une dispersion homogène des fibres dans la matrice thermoplastique [51].

II.3.1. Techniques de mise en œuvre des composites renforcés de fibres naturelles

Les différentes techniques utilisées pour la mise en œuvre des composites à renforts naturels se fondent sur les acquis relatifs aux composites renforcés de fibres synthétiques. Ces techniques incluent entre autres le moulage au contact, la pultrusion, l'enroulement filamentaire, l'extrusion, le moulage par injection de résine, le compounding, etc. Il convient cependant de relever avec justesse que les matrices telles que le polyéthylène et le polypropylène thermoplastiques, sont surtout utilisés dans le compounding et l'extrusion [52].

II.3.2. Facteurs influençant les composites à renfort naturel

a) Choix de la matrice

Le choix de la matrice pour le composite est très important. Par exemple, lors de la mise en œuvre du composite, la température de post-cuisson est un paramètre non négligeable. Une exposition des fibres végétales à des températures supérieures à 100°C entraînent des changements irréversibles au cœur des parois, notamment au niveau des hémicelluloses. On sait que la cellulose se dégrade entièrement à 250°C, par conséquent, une exposition, même brève, de la fibre végétale à plus de 200°C, provoquera des endommagements sévères au sein des parois. La matrice doit aussi avoir une masse volumique faible pour conférer des propriétés mécaniques spécifiques élevées aux matériaux composites [10].

b) Dispersion de la fibre

La dispersion des fibres dans un matériau composite est un facteur important pour garantir de bonnes propriétés mécaniques. Une mauvaise répartition se traduit par la présence d'agglomération de fibres.

Raj et ses **collaborateurs** [53] ont étudié l'influence du traitement de la surface du renfort fibreux par l'acide stéarique et l'huile minérale (agent mouillant) et d'agent de couplage (éthylène maléique) sur les propriétés des composites polypropylène/fibres cellulosiques. La résistance à la traction et le module des composites ont augmenté avec le taux de fibres, lorsque l'acide stéarique et l'huile minérale sont utilisés à une concentration de

1 (% m) durant la transformation. L'acide stéarique a montré une meilleure amélioration de la dispersion des fibres dans les composites comparé à l'huile minérale.

De plus, il est possible de mieux séparer les fibres et garantir une bonne dispersion dans la matrice, pendant la phase de mise en œuvre, par injection ou extrusion [22].

c) Taux de renfort

L'augmentation du pourcentage de renforts améliore quasi systématiquement la rigidité d'un composite. Cependant, une trop grande quantité de renforts implique une adhésion plus difficile qui conduit à une baisse de performances dans certains cas. D'après la littérature, il est assez peu fréquent de trouver des composites fabriqués qui contiennent un pourcentage de fibres supérieur à 50-60%, sans rencontrer de nombreuses difficultés lors du moulage. **Klason** et ses **collaborateurs** [54] ont observé, qu'à partir d'un taux de 50% en fibres, le matériau devient rugueux et la surface présente des ruptures. Il faut aussi souligner, qu'il existe une proportion de renfort au-delà de laquelle des difficultés majeures apparaissent, notamment au niveau du mode de fabrication.

d) Facteur de forme (L/D)

La taille de l'élément renforçant a naturellement une influence sur le procédé de fabrication mais aussi sur les propriétés mécaniques du composite. Le rapport longueur/diamètre des fibres (L/D) est un paramètre critique pour les matériaux composites.

Des études consacrées à la comparaison entre des farines, des particules et des fibres ont montré que pour des facteurs de forme faibles (<10), les renforts se comportent comme des charges, alors que dans le cas contraire, les renforts confèrent des caractéristiques mécaniques améliorées [55].

Ashori et **Nourbakhsh** [56], se sont intéressés à l'étude des effets de la nature du bois et la taille des particules sur les propriétés physiques et mécaniques des composites bois-plastique. Le polypropylène et le polypropylène greffé par l'anhydride maléique ont été utilisés comme matrice polymérique et agent de couplage respectivement. Les résultats ont montré que la contrainte à la rupture et le module augmente avec l'ajout des fibres, mais les composites à fibres longues ont les meilleures propriétés à cause de leur pouvoir de transmettre les contraintes de la matrice. Ce résultat explique l'importance de la longueur des fibres comme paramètre influençant sur les propriétés des composites polymère/fibres végétales.

e) Orientation des fibres

L'orientation des fibres est un autre facteur important qui influe sur le comportement des composites. Car les fibres sont rarement orientées dans les matériaux composites en une seule direction, laquelle est nécessaire pour que les fibres donnent un effet de renforcement maximal [28].

Plusieurs paramètres peuvent influencer l'orientation des fibres lors de la mise en œuvre des composites:

- les dimensions des fibres;
- les propriétés viscoélastiques de la matrice polymère;
- la forme de l'empreinte du moule;
- les traitements des fibres [22].

f) L'humidité

L'absorption d'eau dans le composite a pour conséquence une instabilité dimensionnelle, un gonflement des fibres et une décohésion de l'interface fibres/matrice (Figure II.5).

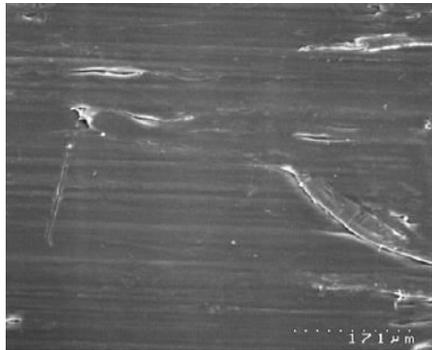
Wang [57] a montré que l'humidité est le principal facteur de l'instabilité dimensionnelle du composite, et que la température joue aussi un rôle important. Plus la température augmente, plus l'absorption d'eau est rapide et importante. Une baisse des propriétés du composite est observée suite à la prise en eau des fibres.

Le tableau II montre l'évolution des propriétés mécaniques d'un composite polypropylène et pin radiata (40% massique) avant et après un vieillissement de 238 jours à différentes températures. L'ajout d'anhydride maléique augmente les propriétés mécaniques du composite; ceci est dû à la meilleure adhésion entre fibres et matrice induite par cet agent couplant.

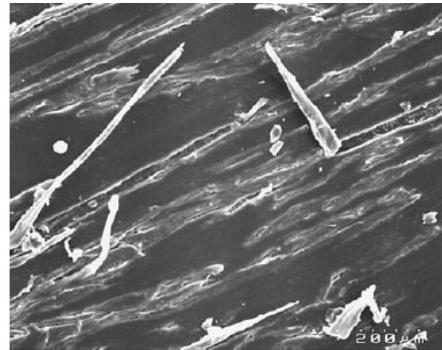
Tableau II. Propriétés d'un composite PP/ Pin radiata non vieilli et vieilli [58].

Propriétés mécaniques	Ajout d'anhydride maléique (AM)	Non vieilli	Température de vieillissement (°C)		
			30	50	70
Résistance à la traction (MPa)	Avec 4% AM	41+-1.4	28	22.5	17
	Sans AM	23+-1.5	19	17.5	16
Module d'élasticité (MPa)	Avec 4% AM	4553+489	2282	2029	1578
	Sans AM	3619+436	1291	1226	1133

La Figure II.5. (a) montre un composite non vieilli à base de polypropylène, fibre de bois et anhydride maléique. La Figure II.5. (b) le présente après un cycle de vieillissement par immersion dans de l'eau distillée à 50°C pendant 9 mois [10].



(a) Composite non vieilli



(b) Composite vieilli

Figure II.5. Composite non vieilli et vieilli à base de polypropylène, fibres de bois [10].

Esper et ses **collaborateurs** [59], se sont intéressés à l'effet de la température sur le taux d'absorption d'eau par l'immersion des composites polypropylène/fibres de bois dans l'eau distillée à différentes températures 23°C, 50°C et 70°C. Les propriétés mécaniques ont été affectées par l'absorption d'eau. Les échantillons saturés en eau ont présenté de mauvaises propriétés mécaniques tel que le module d'Young. Les résultats ont aussi montré qu'à faible taux de fibres, l'eau agit comme un plastifiant, d'où les valeurs de déformation sont élevées. Cependant cet effet disparaît avec l'augmentation de la température ou du taux de fibres.

g) Températures de transformation

La définition des températures de transformation admissibles par les fibres végétales est abordée par plusieurs auteurs. On notera que l'évolution des propriétés des fibres est fonction de la température et du temps d'exposition. L'objectif est de ne pas dépasser 200°C pendant 5 mn (valeur courante) pour des fibres végétales et l'idéal est de ne pas dépasser 160 °C, cela pose des difficultés pour les matrices thermoplastiques, moins pour les thermodurcissables [60].

h) L'adhésion fibre/matrice

La fibre joue un rôle important dans la détermination des propriétés mécaniques des composites thermoplastique/fibres. Le facteur le plus important affectant les propriétés mécaniques des matériaux renforcés par des fibres est l'adhérence interfaciale entre les fibres et la matrice. La qualité de la liaison interfaciale est déterminée par plusieurs facteurs, tels que

la nature des fibres et des polymères, le taux de fibres, la procédure de traitement des fibres, et leur taille [3].

II.4. Macro-nano composites à base de fibres végétales et d'argile

II.4.1. Propriétés mécaniques

Des études sur l'ensemble des propriétés mécaniques des composites renforcés argile-fibres naturelles ont été menées par Mohan, ainsi que par Kumar [61, 62].

Mohan et ses **collaborateurs** [61] ont étudié l'influence du taux d'argile sur les différentes propriétés du matériau. Ils constatent que, quelque soient les taux d'argile et l'additif utilisé le module de traction augmente lorsque de l'argile est ajoutée dans le système composite. Dans le cas des composites PLA/lin, le module est multiplié par un facteur compris entre 1,4 et 14 selon l'additif ajouté. Pour les composites époxy/sisal l'augmentation du module est importante pour 1 et 3% d'argile mais ralentit pour 5%.

Kumar et ses **collaborateurs** [62] ont testé des composites réalisés avec différents additifs plus ou moins amphiphiles. Ils constatent également une diminution de la déformation à la rupture variable selon l'additif ajouté. Cette diminution serait fonction de l'amplitude des interactions entre le PLA et les fibres en présence de MMT et de l'additif.

L'ajout d'argile conduit à une Tg qui augmente continuellement avec le taux de nanorenforts. Une même évolution est observée, toutefois de façon beaucoup plus modérée dans des composites renforcés par de l'argile non intercalée.

D'après les auteurs, l'accroissement du module est dû à une restriction de la mobilité des macromolécules du fait de l'intercalation/exfoliation de l'argile. Pour des teneurs de 5%, toute l'argile n'est pas intercalée et donc le module augmente moins rapidement. La déformation à la rupture, quant à elle, diminue lorsqu'on ajoute de l'argile et particulièrement pour des taux supérieurs à 3% ce qui, d'après **Mohan** et ses **collaborateurs** [61], viendrait de l'agglomération de l'argile pour les taux les plus élevés.

II.4.2. Absorption d'eau

Les deux auteurs mettent également en évidence une diminution considérable de la reprise d'eau des composites en présence d'argile et donc une meilleure résistance à l'humidité. Par exemple, l'incorporation de 5% d'argile dans les composites époxyde/sisal divise par trois l'absorption d'eau [61]. De ce fait, les propriétés mécaniques des macro-nano composites après exposition à l'humidité sont bien meilleures que celles des composites

renforcés uniquement de fibres végétales. Il en est de même pour la résistance à l'usure, elle est augmentée par l'ajout d'argile et sa diminution après exposition à l'eau reste bien inférieure à celle observée pour le même composite sans argile [3].

II.4.3. La résistance au feu

En dehors de ces deux publications, d'autres auteurs se sont intéressés aux composites polymères/fibres végétales/argile mais pour des études plus ponctuelles.

Hapuarachchi et ses **collaborateurs** [63] se sont penchés sur les problèmes d'amélioration de la résistance au feu des composites PLA/ mat de chanvre grâce à l'ajout de nanocharges type nanotubes de carbone et argile (dans ce cas là, les auteurs ont utilisé la sépiolite). L'association de ces deux nanocharges dans le composite soumis au feu forme une couche de résidu carbonneux en surface du matériau, isolant alors du feu l'intérieur du composite. Toutefois les auteurs notent que cette couche devrait être bien plus efficace dans le cas de composites élaborés à partir de tissus et non pas de mat. En effet, sous l'effet de la chaleur, le mat provoque la délamination du matériau et le feu reprend alors à l'intérieur même du composite.

II.5. Macro-nano composites à base de fibres classiques et d'argile

II.5.1. Composites polymère/fibres de verre /argile

Dans ce cas-là, les fibres utilisées sont soit des fibres de verre, soit des fibres de carbone. Pour les composites polymère/fibres de verre/argile, la plupart des auteurs s'accordent sur une amélioration des propriétés mécaniques lorsqu'on introduit l'argile dans le composite [64 – 68], **Lin** et ses **collaborateurs** [64] ainsi que **Clifford** et ses **collaborateurs** [65] parlent même de synergie entre les 2 échelles de renforcement. La contrainte en flexion des composites verre/époxyde augmente lorsqu'on ajoute de la montmorillonite [66], il en est de même pour les composites polyamides 6/verre (le module augmente également) [67]. Ceci pourrait être lié à la présence des feuillets d'argile à l'interface entre la fibre et la matrice, les feuillets d'argile conduiraient à augmenter les propriétés interfaciales.

D'après **Bozkurt** et ses **collaborateurs** [66], quand on ajoute de la MMT dans le composite, les mécanismes de fracture sont modifiés et indiquent qu'une interface plus forte est formée. Des études de la morphologie d'un macro-nanocomposite montrent également que

l'argile est dispersée à la fois entre les faisceaux de fibres et à l'intérieur des interstices des filaments des fibres de verre.

Yoo et ses **collaborateurs** [68], quant à eux, se sont intéressés aux propriétés en traction et à l'impact. Ils ont constaté que la résistance en traction augmente aussi bien avec le taux de verre qu'avec le taux d'argile tandis que la déformation à rupture diminue. La résistance à l'impact augmente avec le taux de fibres de verre mais diminue avec le taux d'argile.

Lin et ses **collaborateurs** [64] et **Shen** et ses **collaborateurs** [67] ont également montré que les propriétés thermiques, et entre autres le temps d'ignition, augmente avec la quantité d'argile incorporé dans le matériau.

II.5.2. Composites polymère /fibres de carbone /argile

En ce qui concerne les composites polymère/fibres de carbone/argile, une augmentation de la résistance en flexion est observée pour 2% d'argile, l'interface fibre/matrice étant améliorée en présence d'argile. Toutefois, si le taux d'argile augmente encore la résistance en flexion diminue probablement du fait d'une dispersion des feuillets plus médiocre et de la possibilité plus élevée d'existence de vides dans le composite [69]. L'ajout d'argile dans le composite conduit également à une amélioration de la durée de vie en fatigue du composite ainsi que des propriétés mécaniques résiduelles après une période donnée de sollicitation en fatigue. L'argile permettrait aussi de retarder, voire de supprimer, l'apparition de la délamination [70].

Les caractéristiques physico-chimiques des composites sont également modifiées par l'ajout d'argile. **Zhou** et ses **collaborateurs** [71] ont mis en évidence une augmentation de la température de transition vitreuse et de la température de décomposition thermique d'environ 5 à 6°C pour des composites époxy/carbone/argile.

II.6. Macro-nano composites à base de farines végétales et d'argile

La dernière famille de composites alliant diverses tailles de renforts comporte des farines végétales à la place de fibres. Même si dans ce cas la différence de taille des renforts est moins grande (diamètre des farines entre 200 et 900 μm), les auteurs constatent à peu près les mêmes effets que dans le cas des fibres: principalement une augmentation des propriétés mécaniques et une diminution de la reprise d'eau. Toutefois, très souvent, cette amélioration des propriétés mécaniques n'est valable que pour de faibles taux d'argile (< 3 ou 5%). Au delà de ces taux, les propriétés mécaniques se détériorent. Ceci serait dû, selon les auteurs, à

une agglomération de l'argile, une moins bonne exfoliation ou encore une migration de l'argile à l'interface entre les particules de bois et le polymère [72,73].

L'ajout d'argile conduit également, comme précédemment, à une réduction de l'absorption d'eau et du gonflement du fait de l'augmentation de la tortuosité et de la diminution des vides, créés par l'introduction des particules de bois, disponibles pour le stockage de l'eau (l'argile vient occuper ces vides) [72, 74]. Et bien sûr l'ajout d'argile contribue toujours à la nucléation de la phase cristalline et à une amélioration de la résistance thermique.

Adhésion renfort -matrice

III.1. Généralités

Le paramètre prédominant en termes de propriétés mécaniques des composites est probablement l'interaction renfort/matrice. Les interactions polymère-renfort peuvent être de nature physique (liaisons hydrogène, Van Der Waals) ou chimique (liaison covalente), en fonction de la nature des constituants et des additifs introduits dans le mélange initial. De bonnes propriétés d'adhésion doivent exister à l'interface pour que l'effort soit transmis de façon efficace de la matrice aux charges et obtenir ainsi des composites avec de bonnes propriétés mécaniques (résistance, rigidité,...) [75].

L'argile est naturellement hydrophile, empêchant sa bonne dispersion dans de nombreuses matrices polymères. Afin de palier à ce problème et augmenter la compatibilité argile/matrice polymère, l'argile doit subir un traitement chimique avant d'être utilisée comme nanocharge [6].

Les fibres végétales sont aussi hydrophiles car elles sont composées de lignocellulose, qui contient des groupes hydroxyles. Ces fibres sont donc incompatibles avec les thermoplastiques hydrophobes, tels que les polyoléfines et ont une faible résistance à l'humidité. Ces caractéristiques sont des points faibles pour l'utilisation des fibres végétales comme renfort de polymère. Il est alors nécessaire de les améliorer de façon à ne pas pénaliser les propriétés mécaniques [3].

Il a été démontré qu'un traitement approprié appliqué sur les fibres peut entraîner une compatibilité avec la matrice polymère, qui améliore la qualité des composites. Les diverses techniques essayées peuvent être divisées en deux catégories: les méthodes de modification physiques et les méthodes chimiques [76].

III.2. Modification de surface de la charge nanométrique

Il y a très peu d'affinité entre les nano-feuillets d'argiles qui sont hydrophiles, et le polymère qui est hydrophobe. Un traitement de l'argile est donc nécessaire. Ce traitement des charges paraît aussi utile pour commencer à séparer les feuillets (c'est-à-dire augmenter la distance inter lamellaire ou de la « galerie ») car les charges se présentent à l'origine en amas, ce qui ne permet pas aux monomères (dans le cas de polymérisation-in situ) ou aux chaînes de

polymères et aux compatibilisants (en voie fusion) d'y accéder. Ce traitement apparaît donc comme une préparation à l'exfoliation [30].

Une modification de la surface de l'argile est donc nécessaire par échange cationique et par le greffage d'organosilanes ou encore par l'utilisation d'ionomères ou de copolymère. Les nanosilicates de type montmorillonite sont modifiés en surface à l'aide de sels organiques d'alkyl ammonium. Ces composés agissent en tant qu'agent de compatibilité et permettent donc la liaison des nanoparticules à la résine, augmentant ainsi l'espace entre les feuillets [6].

L'ajout de comptabilisant va permettre le greffage de chaînes polymères sur les feuillets de montmorillonite (déjà modifiés par le traitement chimique). Les interactions physico-chimiques associées à des contraintes de cisaillement lors du compoundage vont permettre ensuite aux chaînes polymères d'écarter les feuillets. Ces mécanismes sont complexes et actuellement encore imparfaitement maîtrisés. La dispersion des nanoparticules dans la résine permettra d'homogénéiser le mélange et offrira donc la possibilité aux feuillets de s'espacer encore plus, menant ainsi à l'établissement d'une structure idéalement exfoliée. Les feuillets de nanoparticules présentent une structure flexible extrêmement mince, d'environ un nanomètre d'épaisseur [30].

Par exemple, pour le PP chargé élaboré par **extrusion** :

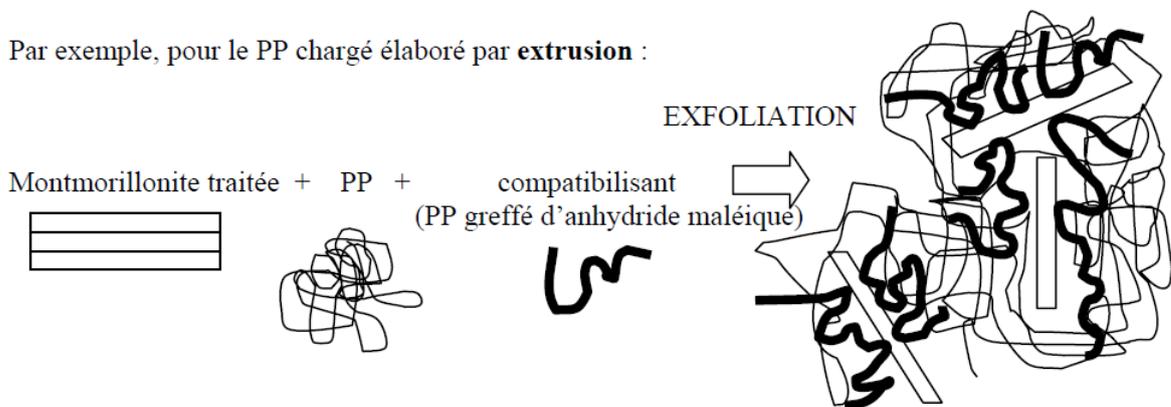


Figure III. Représentation de l'exfoliation de l'argile [30].

III.3. Modification de surface du renfort végétal

En raison de la faible compatibilité entre les fibres lignocellulosiques et les matrices thermoplastiques, il est essentiel de traiter la fibre et/ou la matrice. Les différents traitements pouvant être appliqués sont généralement classés en deux catégories: physiques et chimiques. Le but principal des traitements de la surface des fibres de cellulose est de leur conférer des

fonctions pour les rendre hydrophobes afin de les doter d'une réactivité vis-à-vis de matrices polymères pour obtenir des matériaux composites à performance mécanique très élevée [22].

III.3.1. Prétraitement des fibres

Le prétraitement permet de préparer les fibres en vue de leur utilisation avec ou sans combinaison avec d'autres types de matériaux divers.

Les fibres végétales présentent une surface recouverte parfois de la terre, de la poussière ou tout autre type d'impuretés (graisses, de cires et d'autres composés organiques). En vue de les utiliser comme renfort pour les matériaux composites, ces fibres doivent subir un prétraitement dont le rôle est de nettoyer la surface des fibres et d'améliorer la surface d'accrochage en augmentant le degré de fibrillation [28].

Les résultats des études de **Torres** et **Cubillas** [77], ont montré que le prétraitement des fibres de sisal par l'acide stéarique augmente la déformation à la rupture du composite PEHD/fibres de sisal de 23% par rapport au composite à fibres de sisal non traitées et la contrainte à la rupture est plus grande dans le cas de composite à fibres traitées.

III.3.2. Traitements physiques

Ces derniers peuvent être subdivisés en trois sous-catégories:

- Les méthodes qui ne changent pas la composition chimique des fibres comme l'étirage, le calandrage, le traitement thermique.
- Les méthodes qui modifient l'énergie de surface des fibres comme les traitements corona et les traitements par plasma froid.
- L'utilisation d'adjuvants est une des méthodes les plus utilisées pour modifier la tension de surface de la cellulose et ainsi améliorer la compatibilité avec des polymères. L'intérêt principal de l'utilisation d'un tensioactif est de favoriser la dispersion des fibres dans les polymères. L'ajout d'agents de dispersion comme l'acide stéarique, la paraffine ou l'huile d'origine minérale assure une distribution plus homogène des fibres végétales dans le polypropylène. La quantité nécessaire de surfactant doit être définie de façon précise pour optimiser au mieux les propriétés mécaniques. D'une manière générale, il est possible d'améliorer la résistance aux chocs et l'élongation à la rupture grâce à des quantités d'additifs de l'ordre de 10%. En revanche, le module d'élasticité baisse dans de nombreux cas et la résistance à la rupture est généralement fortement diminuée par la présence d'un additif.

- Une autre voie consiste à imprégner les fibres de cellulose avec des polymères compatibles avec la matrice. Des solutions ou dispersions de polymères de faibles viscosités sont alors utilisées. A titre d'exemple, l'imprégnation de fibres de cellulose par des dispersions de polychlorure de vinyle plastifié avec du benzyl phtalate permet une excellente distribution dans une matrice polystyrène [78].

III.3.2.1. Traitement thermique de séchage

Le séchage des fibres naturelles avant leur mise en œuvre est un facteur important. Les quantités d'eau contenues dans les fibres sont parfois élevées et agissent comme agent de séparation entre la fibre et la matrice au niveau de l'interface. De plus, lors de la mise en œuvre, l'évaporation de l'eau crée des vides dans les composites et conduit ainsi à la formation d'un réseau de défauts aléatoirement réparti et à de faibles propriétés mécaniques. [22].

Deus et ses **collaborateurs** [79], ont étudié l'effet du séchage sur les propriétés des composites à fibres de piassava (lignocellulosiques) et à matrice polyester. Ils ont montré que l'élimination de l'eau dans les fibres affecte fortement le mouillage des fibres et améliore ainsi l'interaction entre les fibres et la matrice. Les composites produits avec les fibres pré-séchées montrent une meilleure résistance à la flexion.

Cependant, lorsqu'une fibre lignocellulosique est exposée à la chaleur, des phénomènes de dégradation peuvent apparaître sur les différents constituants de la fibre (cellulose, hémicellulose, lignine, pectine, graisses...etc.) et dépendent de la température et de la durée du traitement [22].

III.3.2.2. Traitement plasma

La technique consiste à placer un matériau dans une enceinte vide. Une décharge de gaz ionisé est appliquée et entre tenue à l'aide d'un générateur de haute fréquence, à l'intérieur de l'enceinte. Un agrégat d'ions, de radicaux, d'électrons et de photons se créent, c'est la naissance du plasma. Ces entités actives interagissent avec les surfaces mises en jeu [22]. En conséquence, les propriétés de surface telles que la rugosité, la mouillabilité et la chimie de surface du substrat peuvent être modifiées sans avoir recours à des produits chimiques ou des solvants [47]. Il résulte à la surface des matériaux la formation de groupements chimiques fonctionnels dépendant de la nature de la phase gazeuse utilisée [80].

Des modifications de morphologies des surfaces des fibres de bois ont été observées par **Yuan** et ses **collaborateurs** [81] après traitement par des plasmas avec deux gaz différents:

l'air et l'argon. Ces surfaces sont devenues plus rugueuses avec apparition de trous aléatoirement répartis. Ceci a pour conséquence d'augmenter l'accrochage mécanique au niveau de l'interface entre la fibre et la matrice.

Seki et ses **collaborateurs** [82] ont étudié l'effet du traitement plasma sous atmosphère oxygène sur les fibres de jute. Ils ont montré que pour certaines limites de puissance, des améliorations des propriétés mécaniques ont pu avoir lieu.

III.3.2.3. Traitement corona

Les procédés de type corona (couronne) sont largement utilisés dans le traitement de surface des matériaux. Différents types de supports peuvent être traités: polymères, aluminium, textiles..., etc. Cette technique est basée sur l'utilisation d'une haute tension (1500V) à haute fréquence entre deux électrodes. L'air est ionisé et les électrons sont accélérés et réagissent ainsi avec les surfaces adjacentes.

Le traitement corona sous air se traduit par une oxydation de la surface et une augmentation de la mouillabilité des substrats traités. Les espèces réactives créées à la surface du support sont des peroxydes qui se forment et se décomposent rapidement. Il y a aussi formation de groupes carbonyles, hydroxyles et carboxyles. Par conséquent, ce traitement entraîne une augmentation de l'énergie de surface du matériau [22].

Pour des niveaux de puissance de plus en plus élevés **Belgacem** et ses **collaborateurs** [83] ont observé des améliorations des propriétés mécaniques des composites cellulose/polypropylène. Des résultats similaires ont été observés par **Ragoubi** et ses **collaborateurs** [84] en traitant des fibres de chanvre en vue de les incorporer dans une matrice polypropylène.

III.3.2.4. Traitement sous rayons gamma

L'irradiation γ à haute énergie peut entraîner des modifications et peut être un moyen d'activation des substrats cellulotiques. Ce traitement affecte considérablement la structure, la réactivité, et les propriétés physico-chimiques de la cellulose en favorisant la production de sites très réactifs de courte durée de vie (radicaux libres, ions et états excités). La structure cristalline de la cellulose ne semble pas être affectée par l'irradiation à des doses importantes et il n'y a aucun changement dans le rapport des régions cristallines et amorphes. Le traitement par rayonnements γ augmente la réactivité de la cellulose par la formation des groupes carbonyles et carboxyles très réactifs [55].

Zaman et ses **collaborateurs** [85] ont étudié l'influence du traitement γ sur les propriétés mécaniques d'un composite sandwich (quatre couches de tissus de jute intercalées entre cinq couches de feuilles de PP préchauffés à 190 °C pendant 5 min, le tout placé entre deux plaques d'acier sous une pression de 5 tonnes). Après refroidissement et découpage, les éprouvettes de composite ont été soumises à des sollicitations mécaniques. Les auteurs ont observé que l'augmentation de l'énergie des rayons γ permet d'améliorer la résistance à la traction et à la flexion du matériau par rapport à la matrice pure.

III.3.2.5. Traitement sous rayonnement Ultra violet

Le traitement sous rayonnement Ultra Violet (UV) est une technique qui n'a pas été beaucoup utilisée dans les applications composites. Elle permet d'oxyder des surfaces et s'avère aussi efficace que les traitements d'oxydation classiques avec les acides chromique et nitrique [55].

De nombreux scientifiques commencent à s'intéresser à ce type de traitement en vue de l'utiliser dans les matériaux composites. Ainsi **Gassan** et ses **collaborateurs** [86] ont appliqué le traitement UV sur des fibres de jute pour fabriquer des composites à base d'époxy. Ils ont montré que le traitement UV augmente la polarité des fibres et améliore les propriétés mécaniques des matériaux. Néanmoins, une durée de traitement par rayonnement UV excessive peut conduire à la dégradation de la surface des fibres. Il est donc nécessaire de trouver un équilibre entre l'accroissement de la polarité et la diminution de la résistance. Dans les conditions optimales de traitement, une augmentation de la résistance à la flexion d'environ 30% a été atteinte.

III.3.3. Traitements chimiques

Le rôle des traitements chimiques est de modifier la surface des fibres: amélioration du mouillage des fibres par la matrice par modification de l'état de surface des fibres et création des liaisons chimiques avec le polymère. L'intérêt de la création de liaisons chimiques est de former une interface durable, résistant aux environnements agressifs, en particulier l'humidité. La modification de la surface par des méthodes chimiques a permis le couplage entre les fibres cellulosiques fortement hydrophiles et les polymères hydrophobes. Le choix du traitement se fait en fonction de la nature des fibres. Plusieurs méthodes ont été essayées, notamment:

- le greffage chimique direct avec la condensation des OH de la cellulose afin de rendre les fibres compatibles avec des matrices hydrophobes.
- L'utilisation des agents de greffage bi-fonctionnel capables de réagir avec les groupements OH de la surface de cellulose en laissant une seconde fonction pour une exploitation future, telle que la co-polymérisation avec la matrice.
- La condensation d'agents organo-métalliques, suivi par un couplage avec des molécules ou macromolécules appropriées à une future co-polymérisation et/ou hydrophobisation de la surface [87].

III.3.3.1. Traitement des fibres par mercerisation

Le traitement des fibres le plus couramment utilisé est la mercerisation. Il s'agit d'une méthode ancienne largement adoptée dans le domaine du textile. La définition standard du mercerisage (proposée par la norme ASTM D 1965) est la suivante: procédé qui consiste à soumettre une fibre végétale à une interaction avec une solution aqueuse concentrée d'une base forte, dans le but de provoquer un gonflement important résultant en des changements dans la structure fine, la dimension, la morphologie et les propriétés mécaniques [3].

Ce traitement permet d'éliminer les constituants indésirables de la fibre, telles que la lignine, l'hémicellulose et la pectine. Ce qui entraîne des changements dimensionnels, morphologiques et mécaniques des fibres. La texturation de surface par apparition des microfibrilles donne une rugosité de surface. Ceci peut faciliter l'adhérence mécanique en plus d'une meilleure imprégnation de la résine. Cependant, l'hydroxyde de sodium sous certaines proportions a tendance à faire diminuer la cristallinité des fibres. L'amélioration de leurs propriétés mécaniques dépend étroitement de la conservation de leur cristallinité [22].

L'effet de la soude sur la fibre de cellulose est une réaction de gonflement, au cours de laquelle la structure cristalline naturelle de la cellulose relaxe. La cellulose native (telle qu'elle existe dans la nature) possède un réseau cristallin monoclinique de cellulose-I, qui peut être transformé en différentes formes polymorphes par des traitements chimiques ou thermiques [3].



Schéma III.1. Traitement des fibres par une solution de soude [6].

Ray et ses **collaborateurs** [88] se sont intéressés à l'étude des propriétés mécaniques des composites vinylester renforcé par les fibres de jute qui ont subi un traitement alcalin. Les fibres de jute traitées avec 5% en masse de NaOH à la température ambiante pour différents temps, montrent une amélioration des propriétés des composites. Les fibres traitées ont une faible quantité d'hémicellulose, une cristallinité élevée et une réduction des défauts. Les résultats ont montré une amélioration des propriétés des fibres à des temps de traitement de 6-8 heures; alors que les composites ont des meilleurs propriétés à un taux de fibres de 35% en masse traitées pendant 4 heures.

Taha et ses **collaborateurs** [89] ont traité les fibres de palmier dattier par une solution de soude (2 à 5%) à 23°C pendant 2, 4, 6 et 24h pour l'incorporation dans des composites à base de polymères. Cette modification a permis un lavage des impuretés de surface des fibres et d'une partie des hémicelluloses qui influe sur les propriétés d'absorption notamment celle de l'humidité. En effet, la réduction des hémicelluloses dans ces fibres réduit la capacité d'absorption d'eau dans la fibre.

Ikhlef [28] s'est intéressée à l'élaboration et la caractérisation des composites à base de polyéthylène base densité renforcé par différents taux de farine de Genêt d'Espagne. La charge a été traitée avec une solution d'hydroxyde de sodium (1,25 N) à différents temps et à différentes températures. L'étude des propriétés mécaniques (traction) a montré que la contrainte et l'allongement à la rupture des composites diminuent avec l'augmentation du taux de farine. Mais il y a une certaine amélioration de ces derniers par le traitement alcalin.

Mishra et ses **collaborateurs** [90] ont traité la fibre de sisal par différentes concentrations de soude (5 et 10%). A partir d'une comparaison entre les deux composites (polyester/sisal), il a été trouvé que la résistance à la traction du composite à fibres traitées par 5% de NaOH est meilleure que celle des composites à fibres traitées par la concentration de 10%. Car la délignification excessive de la fibre végétale, rend cette dernière plus faible ou endommagée. La résistance à la traction des composites à renfort végétal diminue rigoureusement au-delà d'une certaine concentration optimale de NaOH.

III.3.3.2. Traitement par agent de couplage

La surface de la fibre est traitée avec un composé, qui forme un pont de liaisons chimiques entre les fibres et la matrice. Les agents de couplage sont classés en trois groupes; organiques, inorganiques et organiques-inorganiques. Les plus populaires sont les

isocyanates, les silanes, et les copolymères-anhydrides modifiés, tels que le polypropylène greffé par de l'anhydride maléique (PP-g-AM) et l'anhydride acétique [22].

a) Les silanes

Grâce à leurs réactivités, les silanes peuvent se coupler chimiquement avec les groupements de la matrice polymère, la modification chimique des fibres par les silanes se fait par la réaction des alcoxysilanes avec les groupes hydroxyle de la cellulose en milieu aqueux acide ou basique [22].

Les principes d'action des silanes sont présentés en quatre étapes (Schéma III.2.):

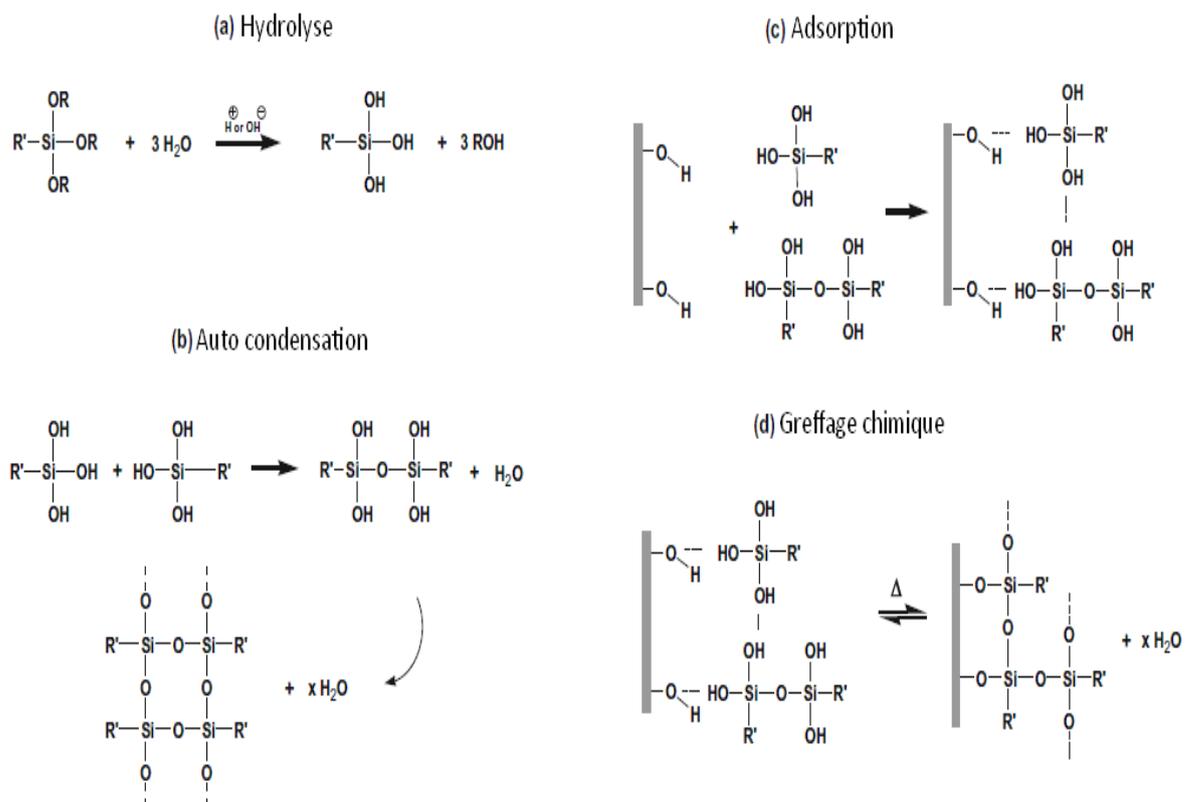


Schéma III.2. Principe d'interaction fibre naturelle/silane [91].

Nekkaa [92] a étudié l'effet de traitement de la fibre de Genêt d'Espagne (GE) par le N [3-(-Triméthoxysilyl) propyl]éthylènediamine (Z-6020) et par l'acide stéarique sur le comportement des composites PP/GE à différents taux de fibres. Les résultats ont montré que le traitement par le Z-6020 ou par l'acide stéarique améliore les propriétés mécaniques des composites PP/GE. Cette amélioration est liée directement à la création des liaisons entre les agents de couplage et la matrice. La chaîne longue de l'acide stéarique joue un rôle de plastifiant et d'agent glissant, permettant une bonne mouillabilité avec la matrice. Les études

des propriétés rhéologiques ont montré que les composites à base des fibres traitées par le Z-6020 à des concentrations élevées présentent des valeurs d'indice de fluidité supérieures à celles des composites à fibres traitées par l'acide stéarique, ce qui confirme que la modification chimique de la surface des fibres par le Z-6020 est plus efficace et améliore mieux la dispersion des fibres dans le polypropylène.

Les résultats des études thermiques ont montré que le traitement de la fibre de GE n'influe pas sur la valeur de la température de fusion, mais une augmentation du taux de cristallinité du composite résulte. L'analyse thermogravimétrique a montré que la température de décomposition diminue avec le traitement d'où il n'améliore pas la stabilité thermique de la cellulose.

Djilali [93] s'est intéressée aux composites à base de PVC et la farine de grignons d'olive (PVC/FGO). Les résultats ont montré que la modification chimique de la farine de grignon d'olive avec le dichlorodiméthylesilane (DCDMS) améliore les propriétés mécaniques des composites PVC/FGO. L'allongement, la résistance à la rupture et la résistance au choc sont nettement supérieurs pour les composites à base de la farine traitée.

L'effet de la modification de la farine sur l'absorption d'eau a été réalisé. Les résultats ont montré que le taux d'absorption d'eau dépend du taux de la farine de grignons d'olive mais aussi du traitement de la farine qui confère un caractère plus ou moins hydrophobe aux matériaux.

Demir et ses **collaborateurs** [94] ont étudié l'effet de traitement de surface par les agents de couplage 3-(triméthoxysilyl)-1-propanethiol et (3-aminopropyl)-triéthoxysilane sur les propriétés mécaniques, morphologiques et l'absorption d'eau de composite PP/fibres de luffa. Les résultats mécaniques ont montré que le traitement de la fibre augmente la déformation à la rupture ainsi que le module d'élasticité de composites. Le composite à base de fibre traitée par le 3-(triméthoxysilyl)-1-propanethiol exhibe des propriétés mécaniques meilleures par rapport au composite à base de fibre de luffa traitée par le (3-aminopropyl)-triéthoxysilane. Les résultats de la microscopie à force atomique ont montré que le traitement par le silane diminue les irrégularités de la fibre de luffa et la capacité d'absorption de l'eau de composite PP/fibres de luffa.

b) Le polypropylène greffé par de l'anhydride maléique (PP-g-AM)

Le polypropylène modifié par de l'anhydride maléique (PP-g-AM) est un agent de couplage composé de longues chaînes de polymère avec un groupe fonctionnel AM greffé sur

une extrémité (Schéma III.3.). Le PP-g-AM agit comme un pont entre le polypropylène non polaire et les fibres cellulosique polaires. Le groupe AM se lie à la surface de la fibre en formant des liaisons covalentes ou hydrogènes avec les groupes OH réactifs à la surface de la cellulose et la lignine. Le reste de la chaîne reste libre et forme des enchevêtrements avec les chaînes du polymère PP [22].

Les composites polypropylène/chanvre ont été étudiés par **Pickering** et ses **collaborateurs** [95]. Ils ont montré que les propriétés mécaniques de ces composites ont été améliorées. Les meilleures caractéristiques ont été obtenues avec 3% en masse de PP-g-AM pour un taux massique de fibres de 40%.

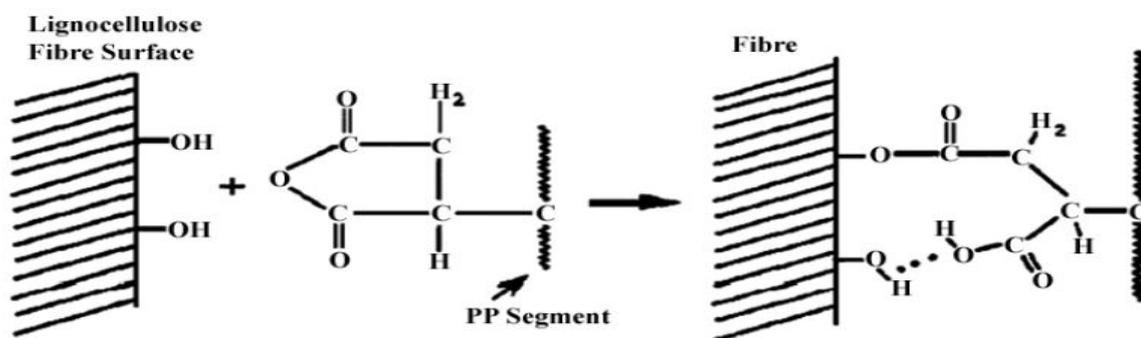


Schéma III.3. Schéma de la réaction entre la surface lignocellulosique et le PP-g-AM [22].

c) Le permanganate

Le traitement par permanganate est indiqué comme l'un des meilleures méthodes pour améliorer la liaison à l'interface fibre - polymère. Le principe est basé sur l'immersion des fibres dans une solution de KMnO_4 à différentes concentrations dans l'acétone pour un temps de traitement de 1 à 3 min, après prétraitement alcalin. Une réduction du caractère hydrophilique des fibres et du taux d'absorption d'eau des composite à fibres traitées avec l'augmentation de la concentration du KMnO_4 [96].

En vue d'améliorer l'adhésion des fibres de sisal et de coco dans le caoutchouc naturel (NR), **Haseena** et ses **collaborateurs** [97] ont traité ces fibres par une solution de KMnO_4 (1%) dans l'acétone pendant deux minutes suivies par un séchage à l'air ambiant. Le principe de ce traitement est la création de sites radicalaires dans la cellulose des fibres ce qui augmente sa réactivité avec les matrices polymères (Schéma III.4).

Sreekumar et ses collaborateurs [98] ont étudié l'effet de traitement de surface des fibres de sisal par KMnO_4 sur les propriétés mécaniques telles que la traction, la flexion et la résistance au choc, des composites polyester /sisal. Les résultats ont montré que les composites renforcés par des fibres traitées ont montré une amélioration de la résistance à la flexion de 25%.

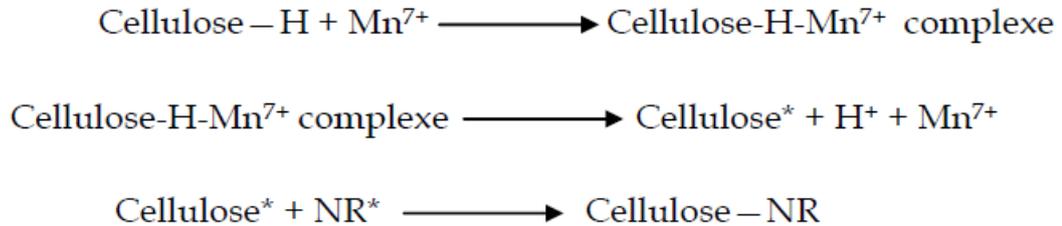


Schéma III.4. Activation du greffage Polymère (NR)/cellulose par le permanganate [22].

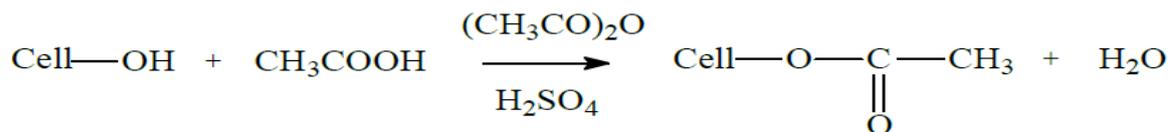
d) L'anhydride acétique

Le traitement des fibres avec l'anhydride acétique est une méthode efficace pour réduire le caractère hydrophile de fibres de cellulose ainsi que l'amélioration de la dispersion des fibres dans un composite thermoplastique. L'anhydride acétique permet de réduire l'énergie de surface de la fibre pour la rendre non-polaires et plus semblable à la matrice thermoplastique. Des liaisons acétate sont formées par réaction de l'anhydride l'acétique. Les groupes OH de la surface des fibres ne sont donc plus libres pour réagir avec d'autres groupes, tels que les groupes hydroxyles de l'eau [22].

Les groupes hydroxyles qui réagissent sont ceux des constituants mineurs de la fibre, c'est-à-dire la lignine et les hémicelluloses, et ceux de la cellulose amorphe. Les groupes hydroxyles des régions cristallines de la fibre sont étroitement compactés grâce à des liaisons intermoléculaires fortes, et sont inaccessibles aux réactifs chimiques [3].

L'acétylation du groupe -OH est représentée ci-dessous :

Acétylation avec un catalyseur acide:



Acétylation sans catalyseur acide:

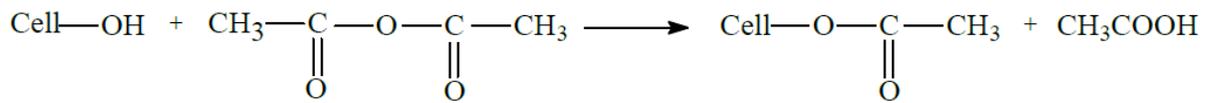


Schéma III.5. Réactions d'acétylation de la fibre végétale [3].

L'acide acétique ne réagit pas suffisamment avec la cellulose, il est préférable d'utiliser l'anhydride acétique. Toutefois, l'anhydride acétique n'est pas un très bon agent de gonflement de la cellulose, alors pour accélérer la réaction, la cellulose est d'abord immergée dans l'acide acétique et ensuite traitée avec l'anhydride acétique pendant 1 à 3 h.

Dans les composites renforcés par les fibres naturelles, l'acétylation des groupes hydroxyles gonfle la paroi des cellules végétales réduisant considérablement la nature hygroscopique des fibres de cellulose. Cela entraîne une stabilité dimensionnelle des composites, car aucune absorption d'eau ne peut conduire à un gonflement ou un retrait du matériau composite [3].

Rana et ses **collaborateurs** [99] ont étudié les propriétés thermiques et morphologiques des fibres de jute acétylées. Les courbes d'analyse thermogravimétrique des fibres de jute acétylées ont montré que la décomposition de l'hémicellulose a disparu, et que la perte de poids associée à l'étape principale de dégradation (373°C) a augmenté. La température de décomposition principale a augmenté de 363 à 373°C, indiquant que la stabilité thermique des fibres de jute acétylées est supérieure à celle des fibres non traitées. Les mêmes conclusions ont été faites par **Albano** et ses **collaborateurs** [100], lors de l'étude de l'acétylation des fibres de sisal.

e) Les Isocyanates

Les isocyanates possèdent un mode d'action similaire à celui de l'anhydride acétique. Ils permettent la réduction du caractère hydrophile des fibres lignocellulosiques en réagissant avec les groupes hydroxyles grâce à leur groupe réactif (-N=C=O).

Chen et ses **collaborateurs** [101], **Karmarkar** et ses **collaborateurs** [102] ont montré que l'ajout du polybutadiène isocyanate (PBNCO) comme agent de couplage a permis l'amélioration des propriétés mécaniques des composites polypropylène/fibres de bois. Les résistances à la traction et à la flexion ont augmentées de 45% et 85% respectivement.

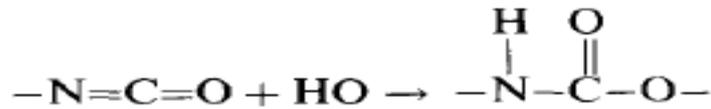


Schéma III.6. La réaction entre la surface lignocellulosique et les isocyanates [76].

III.4. Etudes comparatives entre différentes méthodes de traitement

- Les travaux de **Colom** et ses **collaborateurs** [103] ont montré à travers d'analyses FTIR et MEB que pour un composite PEHD/fibres lignocellulosiques, un agent du type silane est plus efficace que du PP-g-AM. Selon les auteurs, la présence de liaisons chimiques covalentes à l'interface avec le silane explique ces résultats.
- Des études de **Raj** et ses **collaborateurs** [104], **Raj** et **Kokta** [105] ont porté sur la comparaison de l'efficacité d'un agent de couplage de type silane et de type isocyanate (les PMPPIC : polyméthylène polyphényl isocyanate) sur des composites de PP chargé avec des fibres de bois. Les agents de couplage de type silane n'ont pas montré une amélioration des propriétés mécaniques. Alors que, le traitement avec 1% de PMPPIC a montré une augmentation de la résistance à la rupture et de la rigidité du matériau composite.
- **Panaïtescu** et ses **collaborateurs** [106] ont étudié l'influence de la nature du renfort cellulosique dans des composites à base de PP. De la cellulose microcristalline et des microfibrilles issues de pâte de bois ont ainsi été testées en présence d'un agent visant à l'amélioration de la compatibilité: soit du PP-g-AM, soit un silane. En revanche, le silane s'est avéré efficace uniquement sur les microfibrilles. Des études FTIR ont montré que dans le cas de la cellulose microcristalline, la quantité de silane greffée était très faible ce qui pourrait expliquer que les propriétés mécaniques ne soient pas améliorées pour ce substrat. Cette observation pourrait également expliquer le fait que **Raj** et ses **collaborateurs** [104] n'observent pas d'amélioration des propriétés mécaniques pour un système PP/fibres de bois traitées avec des silanes.
- Une étude comparative a été menée par **Glasser** et ses **collaborateurs** [107] sur les propriétés de composites à base d'acétate butyrate de cellulose CAB renforcé avec des fibres de bois purifiées par traitement alcalin et des fibres de bois acétylées. Les résultats ont montré qu'il y a une augmentation du module et de la contrainte à la rupture avec le taux de fibres acétylées. La bonne compatibilité ainsi que la bonne dispersion ont été aussi confirmées par des observations MEB.

Etude expérimentale

IV.1. L'objectif

Nous présentons dans ce travail une étude expérimentale d'un nouveau matériau composite à base de polyéthylène basse densité PEBD renforcé par un renfort macroscopique (farine végétale) et renfort nanoscopique (montmorillonite). Le but est d'étudier l'effet du taux de montmorillonite traitée, du taux de farine de Diss et son traitement sur les propriétés structurales, mécaniques, rhéologiques, et effet d'absorption d'eau des composites ainsi préparés. Nous avons utilisé différents taux de farine de Diss à savoir 20, 30, et 40 (% m) et des taux d'argile de 1 et 3 (% m). Afin de pallier le phénomène de l'incompatibilité avec la matrice PEBD, la farine de Diss a été modifiée par l'hydroxyde de sodium (NaOH) à une concentration de 1,25 N, le Vinyltriméthoxysilane (VTMS) à une concentration de 5(% m), et le permanganate de Potassium (KMnO₄) à une concentration de 0.05(% m).

IV.2. Matériaux utilisés

IV.2.1. Le Polyéthylène basse densité

Le polyéthylène utilisé au cours de cette étude est un produit commercialisé sous la marque PE, 'B-21', sous forme de granulés translucides. Son indice de fluidité est de 1,51 g/10min à 190°C et de densité 0,92 g/cm³.

IV.2.2. La montmorillonite organophile

L'argile utilisée est une montmorillonite organophile fournie par la firme Nanocor sous le nom commercial Nanomer 1.34TCN. Nommée montmorillonite organophile car elle est modifiée par un taux de 25-30% en poids d'alkylammonium du type méthyl dihydroxyéthyl tallow ammonium, dont la structure chimique est donnée par la figure IV.1. C'est une poudre blanche d'une taille moyenne inférieure à 20 μm [108].

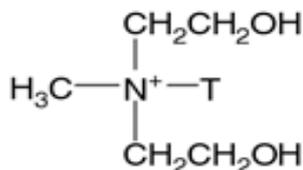


Schéma IV. Structure chimique de l'agent surfactant méthyl dihydroxyéthyltallow ammonium.

IV.2.3. La Farine de Diss

Le Diss (*Ampelodesma mauritanica*) famille des Poacées, est une grande graminée répandue dans l'Afrique du Nord méditerranéenne et les régions sèches de l'Europe du Sud. Plante herbacée vivace haute. Il fleurit entre avril et juin; les feuilles sont résistantes longues jusqu'à 1 mètre et large de 7 mm, extrêmement rude [29].

IV.3. Produits chimiques utilisés

IV.3.1. L'hydroxyde de sodium

Produit chimique fourni par Biochem-Chemopharma

Formule chimique: NaOH;

Masse molaire: $M = 40 \text{ g/mol}$;

Pureté : 99%.

IV.3.2. Le Silane

Agent de couplage chimique fournis par la société Aldrich.

Nom: Vinyltriméthoxysilane (VTMS);

Formule chimique: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$;

Etat et couleur: liquide, transparent;

Densité : 0.971.

IV.3.3. Le permanganate de Potassium

Formule chimique: KMnO_4 ;

Masse molaire: $M = 158,04 \text{ g/mol}$;

Pureté = 99%.

IV.3.4. Le détergent

Composé de:

5% à 20% tensioactif anionique;

2% à 7% tensioactif non ionique;

Conservateur, parfum.

IV.3.5. L'acide acétique

Produit chimique fourni par Biochem-Chemopharma;

Formule chimique: $C_2H_4O_2$;

Masse molaire : $M = 60.04$ g/mol;

Densité (à 20°C) : 1.0480 à 1.051;

Point de cristallisation °C: 16.3 °C.

IV.3.6. L'éthanol

Produit chimique fourni par Biochem-Chemopharma;

Formule chimique: C_2H_6O ;

Masse molaire : $M = 46.07$ g/mol;

Densité (à 20°C) : 0.805 à 0.811.

IV.3.7. L'acétone

Formule chimique: C_3H_6O ;

Masse molaire: $M = 58.08$ g/mol;

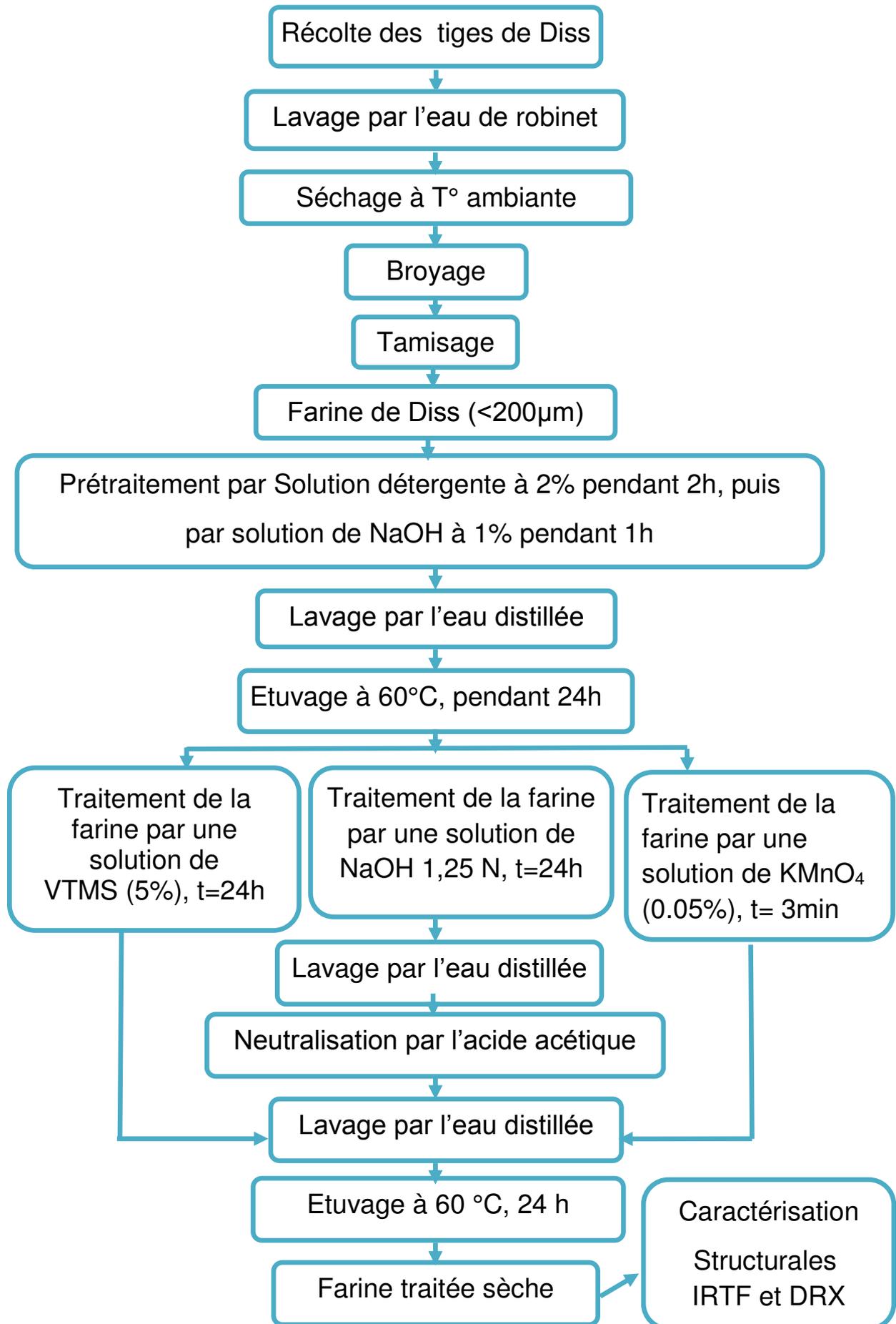
Densité (à 20°C):0.791;

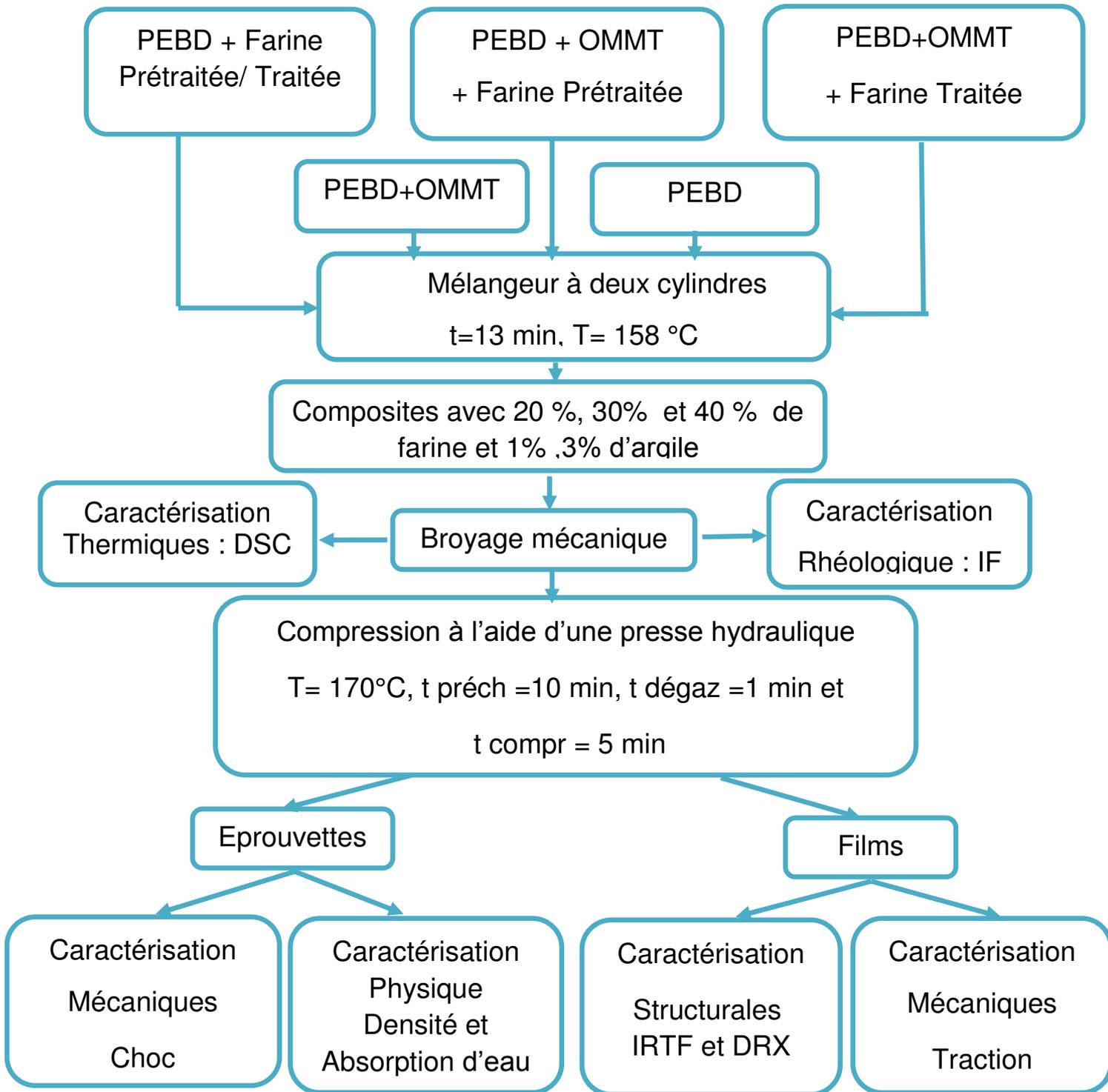
Pureté= 99.5%.

IV.4. Plan du travail expérimental

Notre technique expérimentale est subdivisée en deux parties:

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





IV.5. La mise en œuvre des matériaux

IV.5.1. Préparation de farine de Diss

IV.5.1.1. Récolte

La plante est cueillie dans la région de bouгаа. La récolte a été effectuée vers la fin du mois d'octobre 2013. Les tiges de Diss se présentent sous forme d'une feuille enroulée de forme circulaire ou parfois elliptique.

IV.5.1.2. Lavage

Après la récolte, les tiges de Diss ont été lavées par l'eau de robinet afin d'éliminer le maximum des impuretés.

IV.5.1.3. Séchage et broyage

Les tiges lavées sont mises dans un endroit sec pour quelques jours afin de les sécher et pour réduire le taux d'humidité. Ensuite, coupées en petit morceau, puis elles ont été broyées.

IV.5.1.4. Tamisage

Les tiges ainsi broyées ont été tamisées par un tamis de la marque RTSCH de la norme ISO 3310 afin d'obtenir une farine ayant une taille inférieure à 200 μ m.

IV.5.2. Prétraitement de la farine

Le prétraitement de la farine a été fait par deux étapes:

- a) Lavage en utilisant comme solvant (l'eau distillée avec 2% de détergent) et quelques gouttes de l'eau de javel, avec agitation pendant 2 heures à 50°C. Après filtration, la farine a été lavée avec de l'eau distillée;
- b) La farine ainsi lavée a subi un prétraitement avec 1% de solution NaOH avec agitation pendant 1 heure à température ambiante. Après filtration, la farine a été lavée avec de l'eau distillée.

IV.5.3. Traitement de la farine

IV.5.3.1. Traitement alcalin par NaOH

La farine de Diss a été immergée dans une solution de NaOH à une concentration de 1,25 N, pendant 24 h à la température ambiante. Après traitement, un lavage de la farine avec de l'eau distillée a été effectué plusieurs fois, puis une neutralisation avec une solution d'acide acétique pendant 30 min à la température ambiante. Ensuite, un lavage avec de l'eau distillée.

Après filtration la farine a été laissée à l'air libre pendant deux jours, puis elle a subit un étuvage à $T = 60^{\circ}\text{C}$ pendant 24h.

IV.5.3.2. Traitement par le silane

Une concentration massique de 5% de silane a été diluée dans une solution eau /Ethanol (1/1) (v/v). Le PH est ajusté à 3.2 par l'acide acétique, la solution a été agitée pendant 30 min. Ensuite, la farine a été immergée avec agitation pendant 24h. Après lavage la farine a été laissée à l'air libre pendant deux jours puis étuvée à $T = 60^{\circ}\text{C}$ pendant 24h.

IV.5.3.3. Traitement par le Permanganate de Potassium

La farine de Diss a été immergée dans une solution d'acétone de concentration 0.05% en KMnO_4 sous agitation de 3 min à la température ambiante. Après filtration la farine a été laissée à l'air libre pendant deux jours puis étuvée à $T = 60^{\circ}\text{C}$ pendant 24h.

IV.5.4. Préparation des composites

IV.5.4.1. Malaxage

Les mélanges polyéthylène/montmorillonite /farine de Diss ont été préparés sur mélangeur à deux cylindres de marque BUSTO ARSIZIO, au niveau du laboratoire de l'unité CAL PLAST à Sétif, avec une vitesse de rotation de 32 tr/min à la température de 158°C et à un temps de mélangeage globale de 13 min.

IV.5.4.2. Broyage

Les feuilles obtenues ont été découpées en petits morceaux, puis ont subit un broyage mécanique au niveau du laboratoire de Génie des Procédés à l'Université Ferhat ABBAS Sétif 1, à l'aide d'un broyeur de type BREHER-BRABENDER.

IV.5.4.3. Compression

A partir des différents composites à farine non traitée et traitée et avec l'ajout de la montmorillonite, préalablement étuvée, on a fabriqué des films pour le test de traction et des éprouvettes pour le test de choc selon la norme ISO 179 R à l'aide d'une presse hydraulique de Marque "CARVER 3856CE" sous une pression de 150 Kg/cm^2 , à une température de 170°C et un temps (préchauffage: 10 min, dégazage: 1 min et compression: 5 min). Les films ont été découpés suivant la norme ISO 727 à l'aide d'une coupeuse de la marque "CEAST".

IV.6. Méthodes de caractérisations

Les différentes techniques expérimentales de caractérisations de charges et des composites utilisées dans ce travail sont:

IV.6. 1. Caractérisations structurales

IV.6.1.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF

La spectroscopie IR est une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement IR, excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques [109].

L'appareil utilisé est un spectromètre de marque PERKEN ELMER. Nombre de scan = 40 et résolution = 4cm^{-1} . Pour appliquer cette technique dans le cas d'échantillons solides, il est nécessaire, au préalable, de mélanger une petite quantité de farine finement broyée a un composé transparent dans le domaine spectral étudié ($4000 - 400\text{ cm}^{-1}$). A cette fin, nous employons le bromure de potassium (KBr). Les échantillons à analyser sont préparés sous forme de pastilles en mélangeant 2,5 % en masse de farine préalablement broyée (traitée ou non) avec 97,5 % en masse de KBr.

IV.6.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est utilisée pour caractériser les phases cristallisées des composites PEBD/farine/argile. Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil BRUKER D8, en utilisant la raie Cu-K α de longueur d'onde $\lambda = 1,54056\text{ \AA}$. La source de rayons X est un tube en céramique muni d'une anode de cuivre et alimenté par un courant de 30 kV et une intensité de 25 mA. Chaque balayage est effectué avec un pas de $0,05^\circ$ et un temps de mesure de 0,08 secondes/pas. Tous les essais ont été exécutés avec $2\theta = 5^\circ$ et $2\theta = 70^\circ$. Les échantillons ont été préparés sous la forme de films de 1 mm d'épaisseur environ, par compression sur une presse manuelle à 170°C .

Cette technique est utilisée, essentiellement, pour identifier les distances interlamellaires notée d , et ce grâce à la formule de Bragg donnée comme suit [110].

$$K\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots (\text{éq. IV.1})$$

Où :

K : ordre de la diffraction (nombre entier positif).

λ : longueur d'onde des rayons X utilisés

d : distance inter réticulaire des plans $\{h k l\}$,

θ : angle d'incidence du faisceau sur ces plans

Comme on peut déterminer la taille des cristaux à partir de la loi de Bravais [111].

$$L = K\lambda / \beta \cos \theta \dots\dots\dots \text{(éq. IV.2)}$$

L : la taille des cristaux

β ; représente la largeur à demi-hauteur du pic principal de diffraction.

$K = 0.89$

De nombreuses études citent la méthode de Ségal afin d'estimer l'indice de cristallinité des fibres naturelles. Cet indice peut être estimé à partir des valeurs des intensités de diffraction de la structure cristalline et celles de la structure amorphe, en utilisant les intensités des raies 002 (I_{002} , $2\theta = 22,7^\circ$), et 110 (I_{AM} , $2\theta = 18^\circ$).

I_{002} représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors que I_{AM} représente seulement la partie amorphe [111].

Cette méthode suppose que la contribution de la partie amorphe soit la même à 18° qu'à $22,7^\circ$.

$$I_c (\%) = (I_{002} - I_{AM} / I_{002}) * 100 \dots\dots\dots \text{(éq. IV.3)}$$

Avec :

I_{002} : est l'intensité du pic diffractée à $2\theta = 22,7^\circ$

I_{AM} : est l'intensité du pic diffractée à $2\theta = 18^\circ$.

IV.6. 2. Caractérisation rhéologique: l'indice de fluidité

Le test a été réalisé au moyen d'un appareil type "MELT-INDEXER" modèle 5 au niveau du laboratoire de Génie des Procédés à l'université Ferhat ABBAS, qui constitue d'un cylindre C d'axe vertical placé dans un four et se termine à son extrémité par une filière

standard de longueur 8 mm et de diamètre 2,09 mm. Les essais ont été effectués selon la norme ASTM D-1238 sous une charge de 2,16 Kg à une température de 190°C.

Calcul de l'indice de fluidité par la relation:

$$IF = \frac{600.m}{t} (g / 10 \text{ min}) \dots\dots\dots(IV.4)$$

IF : Indice de fluidité;

m : Masse moyenne de l'extrudât en grammes;

t : Intervalle de temps entre deux coupes d'un extrudât.

IV.6. 3. Caractérisations mécaniques

IV.6. 3. 1. Essai de traction

Le principe de l'essai consiste à allonger une éprouvette le long de son axe principal à une vitesse constante (20 mm/min) à la température ambiante jusqu'à sa rupture ou jusqu'à ce que la contrainte (charge) ou la déformation (allongement) ait atteint une valeur prédéterminée. La charge supportée par l'éprouvette et son allongement sont mesurés pendant l'essai.

Les éprouvettes sont découpées au niveau du laboratoire de Physico-chimie des Hauts Polymères (UFA), et les essais de traction ont été effectués selon la norme ISO 527-1 sur une machine de la marque ZWICK-ROELL-1KN au niveau du laboratoire de SOFIPLAST. Sétif

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

Le module d'élasticité s'exprime comme suit:

$$E = \sigma / \varepsilon (N / m^2) \dots\dots\dots(IV.5)$$

E : Module d'élasticité;

σ : Contrainte (N/m²);

ε : Déformation (%).

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

$$\sigma_r = F / S (N / m^2) \dots\dots\dots(IV.6)$$

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

S : Section initiale (m^2).

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

$$\varepsilon_r = \Delta l / l_0 (\%) \dots\dots\dots(IV.7)$$

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

l_0 : Longueur initiale de l'éprouvette;

l : Longueur finale de l'éprouvette.

IV.6. 3. 2. Essai de Choc (Charpy)

Le choc est l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse et à une énergie élevée engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de juger de la fragilité d'un matériau, celle-ci étant d'avantage synonyme de faible allongement que de faible énergie de rupture.

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil de marque CEAST de type RESIL IMPACTOR, au niveau du laboratoire de Génie des Procédés à l'Université Ferhat ABBAS Sétif 1 ,qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau de 7,5 Kg, un emplacement pour éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc.

Calcul de la résilience:

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

$$a_n = \frac{A_n}{b.h} \times 10^3 (KJ / m^2) \dots\dots\dots(IV.8)$$

a_n : Résilience de l'éprouvette sans entaille;

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

b : Largueur de l'éprouvette en millimètres;

h : Épaisseur de l'éprouvette en millimètres.

IV.6. 4. Test de densité des composites

Les mesures de densité ont été effectuées sur un appareil balance du type OHAUS selon la norme ISO 1183, méthode A, conçue pour les matériaux possédant une densité supérieure

à 1. Le protocole expérimental suivi pour la réalisation de l'essai consiste aux étapes suivantes:

- Préparer le pycnomètre
- Tarer la balance
- Prendre un échantillon dont le poids varie de 1 à 5g
- Mettre l'échantillon sur la corbeille, et enregistrer la masse W_a
- Tarer la balance à nouveau puis immerger l'échantillon dans le liquide d'immersion
- Enregistrer la valeur de la poussée hydrostatique W_{fl}
- Calculer la densité selon la formule suivante :

$$d = \frac{W_a \times \rho(fl)}{W_a - W_{fl}} + 0.0012 \dots\dots\dots (\text{éq. IV.9})$$

Où :

d : la densité de l'échantillon

$\rho(fl)$: La densité de l'eau

W_a : le poids de l'échantillon dans l'air, exprimé en g

W_{fl} : la valeur absolue de la poussée hydrostatique, exprimé en g

$0,0012 \text{ g/cm}^3$ = masse volumique de l'air dans les conditions normales.

IV.6. 5. Caractérisation thermique par l'Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

Cette technique est utilisée pour étudier les différentes transitions thermiques des polymères lorsqu'ils subissent une variation de température. Son principe de fonctionnement est de mesurer la différence d'énergie entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset vide de référence, en fonction de la température. Lorsqu'une différence de température est générée entre l'échantillon et la référence, le calorimètre ajuste la puissance d'entrée de manière à réduire cette différence. Un signal proportionnel à la puissance fournie à l'échantillon (ou à la référence) est enregistré [112].

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un calorimètre différentiel à balayage de marque SETARM LHDS 07 avec des échantillons de 15,5 mg dans la gamme de température allant de 20°C à 220°C, pour une vitesse de chauffage de 10°C/min niveau du laboratoire de Hallimi Plast à Eulma. Les enthalpies de fusion ΔH_m ont été évaluées à partir de l'aire des pics de fusion. Le taux de cristallinité X_c est alors déterminé par la relation:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_\infty \cdot (1 - \omega)} \cdot 100 \dots\dots\dots (IV.10) [113].$$

X_c (%): Taux de cristallinité;

ΔH_m : Enthalpie de fusion expérimentale;

ΔH_∞ : Enthalpie de fusion d'un échantillon de PEBD 100% cristallin,

ΔH_∞ PEBD= 280 (J/g)

ω : Fraction massique du renfort.

IV.6. 6. Test d'absorption d'eau

Toutes les éprouvettes ont été séchées durant 24h dans une étuve à 60°C et laissées refroidir jusqu'à la température ambiante avant de les peser (masse m_1). Ensuite les éprouvettes ont été placées dans un récipient contenant de l'eau distillée maintenue à 23 °C, Après une immersion pendant un laps de temps, les éprouvettes ont été retirées hors de l'eau et enlevées de toute eau superficielle qui les recouvre, à l'aide d'un linge propre et sec. Chaque éprouvette a été pesée dans la minute qui suit leur retrait de l'eau (masse m_2). Pour déterminer la saturation en eau, les éprouvettes ont été immergées et pesées de nouveau au bout de durées définies.

Calcul du pourcentage en masse d'eau absorbée:

Pour chaque éprouvette, on a calculé la variation relative de masse en pourcentage massique, par rapport à la masse initiale, à l'aide de la formule appropriée [114].

$$\text{Taux d'absorption d'eau (\%)} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \dots\dots\dots (IV.11)$$

Où:

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

m_2 : La masse, en grammes, de l'éprouvette après immersion dans l'eau.

Résultats et Discussions

Les résultats obtenus des différents tests effectués, sont présentés et discutés dans ce chapitre. Nous avons étudié les caractérisations structurales par IRTF et DRX, l'évolution des propriétés mécaniques, rhéologiques, et taux d'absorption d'eau, en fonction du taux de farine prétraînée et traitée par NaOH, Silane, et KMnO_4 .

V.1. Analyse spectroscopique par infrarouge à transformé de Fourier

V.1.1. Analyse infrarouge de la Farine de Diss

La structure de la farine non traitée, prétraînée et traitée est analysée en transmission à partir des pastilles Farine/KBr. Les spectres sont représentés sur la figure V.1.

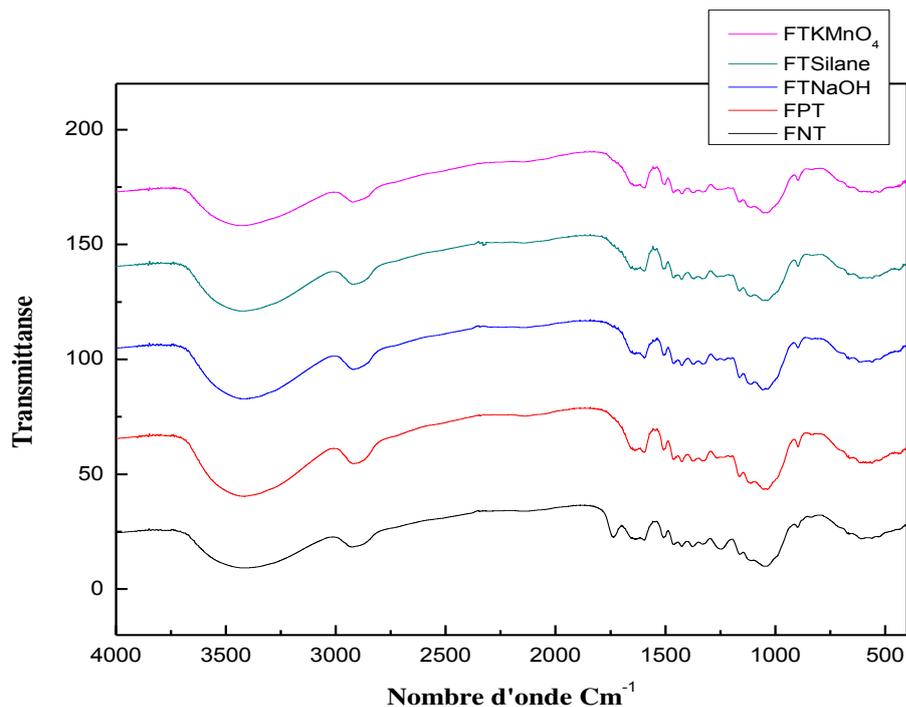


Figure V .1. Spectres IRTF de farine de Diss non traitée, prétraînée et traitée Par NaOH, Silane et KMnO_4 .

On observe une large bande entre 3700 et 3000 cm^{-1} correspond aux groupements OH liés de la cellulose. Une bande d'intensité moyenne vers 2915 cm^{-1} traduit les vibrations d'élongation des liaisons C-H du groupe -CH et -CH₂ des segments de la cellulose, la lignine et les hémicelluloses. On remarque aussi une bande d'absorption centrée à 1740 cm^{-1} , associée aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles C=O des groupes acétyles des substances d'hémicelluloses (xylanes) ou pectines se trouvant dans la farine de Diss. Par ailleurs, on observe que cette bande a disparue avec le prétraitement.

Des bandes à 1630 cm^{-1} correspondant à la déformation (H-O-H) de l'eau absorbée par la fibre par suite à son caractère hydrophile. Les bandes se trouvant à 1595 et à 1512 cm^{-1} traduisent la vibration d'élongation symétrique des liaisons C=C du noyau aromatique dans la lignine.

Les bandes d'absorption se trouvant entre 1458 cm^{-1} , 1425 cm^{-1} et 1375 cm^{-1} sont essentiellement dues aux vibrations de déformation dans le plan des groupements -CH₂ et -CH₃, contenus dans les structures de la lignine et l'hémicellulose. Il y a aussi une bande d'absorption à 1320 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation du CH₂.

La bande à 1247 cm^{-1} est caractéristique de la déformation des groupes acétyle (xylane) de la lignine ou des vibrations de la liaison Si-O-Cellulose. L'intensité de cette bande a été réduite avec le prétraitement. Une bande d'absorption à 1160 cm^{-1} traduit l'élongation asymétrique C-O-C de la cellulose et d'hémicelluloses. On note également une bande d'absorption à 1117 cm^{-1} correspond à l'élongation symétrique C-O-C du Cellulose.

On constate aussi que la farine traitée par le silane présente des bandes d'absorption qui apparaissent à 1125 cm^{-1} qui est attribuée à des vibrations de la liaison -Si-O-Si-. Aussi la bande à 807 cm^{-1} pourra représenter la liaison Si-O qui viendrait de la réaction entre le silane et la farine.

La bande d'absorption se trouvant à 1037 cm^{-1} correspond à l'élongation des groupes C-O de la cellulose.

Enfin, les spectres révèlent aussi une bande d'absorption centrée à 895 cm^{-1} caractéristiques de la vibration d'étirement du C-O-C de la liaison glycosidique *B* (1,4).

Les différents traitements chimiques des fibres ne semblent pas modifier la forme générale des spectres. Les modifications remarquées c'est la disparition du pic correspondant

aux groupements carbonyles C=O (1740cm^{-1}) et la réduction de l'intensité du pic situé à 1247cm^{-1} grâce à l'élimination d'une partie d'hémicelluloses et de lignines.

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Benítez** et ses collaborateurs [115], **Alfredo** et ses collaborateurs [116] et **Sarikanat** et ses collaborateurs [117].

V.1.2 Analyse infrarouge des composites PEBD/Farine de Diss

La figure V.2 regroupe les spectres IRTF du PEBD et des composites PEBD/Farine prétraitée (FPT) et PEBD/farine traitée par NaOH, Silane et KMnO_4 à 30% de farine de Diss. Pour le spectre IRTF du PEBD on observe principalement une bande d'absorption se trouvant entre 2970 et 2830cm^{-1} traduit les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H du groupement $-\text{CH}_2$ aliphatique et la bande d'absorption centrée à 1463cm^{-1} représente la vibration de déformation symétrique du groupement $-\text{CH}_2$. Une bande intense est visualisée vers 720cm^{-1} est caractéristique des vibrations de déformation par balancement des C-H des groupements $(\text{CH}_2)_n$, quand n est supérieur à 4. [118].

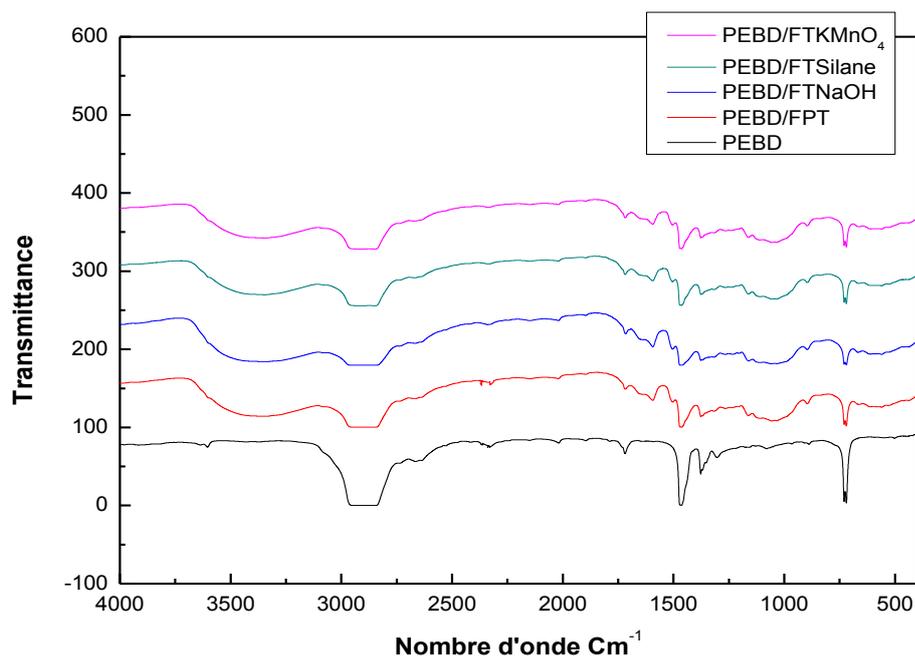


Figure V. 2. Spectres infrarouge du PEBD et des composites PEBD/Farine prétraitée (FPT) et PEBD/farine traitée par NaOH , Silane et KMnO_4 à 30% de farine de Diss.

D'après les figures V.2, on constate que, les spectres IRTF des composites sont identique regroupent les bandes caractéristiques du PEBD et du farine de Diss sans aucune

nouvelles bandes et ce à cause de l'incompatibilité entre le PEBD et le Diss qui sont de nature différente.

V.1.3 Analyse infrarouge de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN

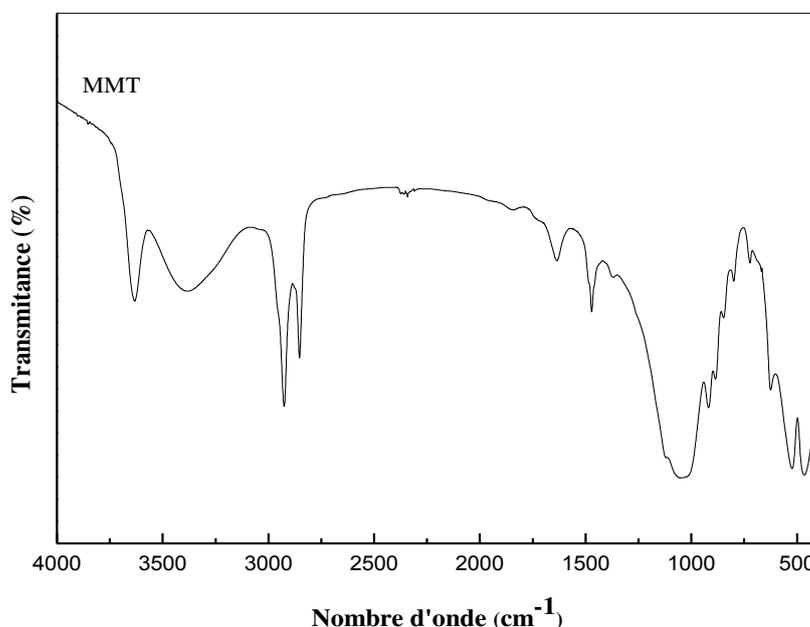


Figure V.3 Spectre infrarouge de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN.

Les formules structurales des argiles font apparaître des liaisons de types Si-O, Si-OM, M-OH avec (M : Al, Mg ou Fe), ainsi qu'un grand nombre de groupements susceptibles de s'entourer de molécules d'eau. Le spectre IRTF donné par la figure V.3 caractérise la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN. Il met en évidence une bande d'absorption centrée à 3635 cm^{-1} , attribuée aux vibrations de valence des groupements hydroxyles libres (de surface). La bande d'absorption située entre 3500 et 3100 cm^{-1} est assignée aux vibrations de valence des hydroxyles liés appartenant à l'eau adsorbée sur la montmorillonite. Aussi une autre vibration de déformation angulaire de la liaison H-OH apparaît à 1633 cm^{-1} . Les bandes situées à 919 , 789 cm^{-1} sont attribuées aux différentes vibrations de déformation des liaisons Al-OH internes de surface et internes (torsion, translation,..). Une large bande située entre 1018 à 1069 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des liaisons Si-O-Si [118].

D'autre part, les spectres révèlent aussi les bandes d'absorption des liaisons C-H alkyles à 2928 et 2856 cm^{-1} , assignées, respectivement, aux vibrations de valence asymétrique des CH_3 et symétrique des $-\text{CH}_2$ et qui ne peuvent provenir que de la structure de l'agent

surfactant se trouvant dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Les vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al se manifestent par une bande à 518 cm^{-1} alors que celle observée à 461 cm^{-1} est assignée à la vibration de la liaison Si-O [118].

V.1.4. Analyse infrarouge des nanocomposites PEBD /montmorillonite organophile

La **figure V.4**, représenté le spectre IRTF du nanocomposite PEBD/OMMT à 3%, On constate que les bandes rassemble les bandes caractéristiques du PEBD et de la montmorillonite organophile sans aucune nouvelle bande synonyme des interactions entre les deux matériaux. En effet, l'affinité entre le PEBD et l'OMMT se limite seulement aux interactions physiques pouvant être du type Van Der Waals entre la matrice et la chaîne hydrocarbonée portée par l'agent surfactant inséré dans l'espace interfoliaire de l'argile.

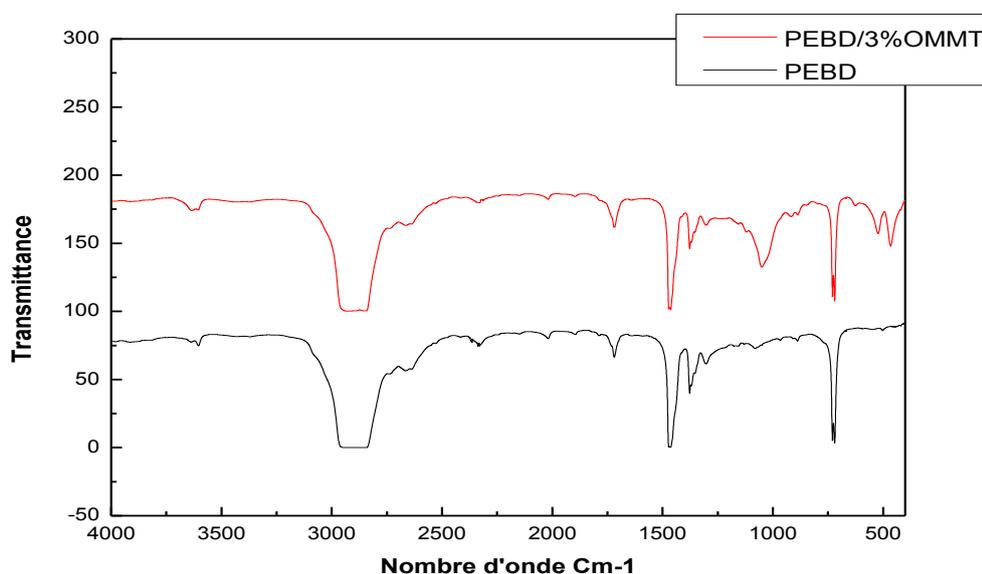


Figure V.4. Spectres IRTF du PEBD et du nanocomposite PEBD/3%OMMT.

V.1.5. Analyse infrarouge des macro-nanocomposites PEBD /farine Diss/OMMT

Les spectres IRTF des macro-nanocomposites PEBD/Diss/ 3%OMMT, représentés par la **figure V.5**, rassemblent seulement les bandes caractéristiques du PEBD, de la farine de Diss et de la montmorillonite car les interactions entre les différents composants, ne sont que d'ordre physique.

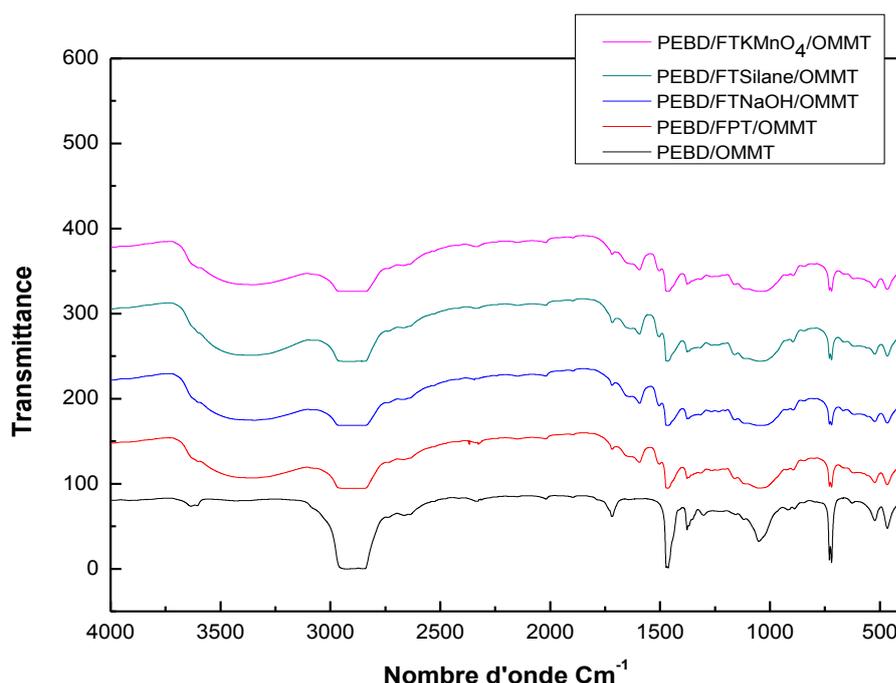


Figure V.5. Spectres infrarouge des macro-nanocomposites PEBD/Farine prétraitée et traitée par NaOH, Silane et KMnO_4 à 30% de farine de Diss et à 3% du montmorillonite.

V.2. Diffraction des rayons X

V.2.1. Diffraction des rayons X de la farine de Diss avant et après traitement

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline des fibres. Dans le domaine des végétaux, les études ont été menées principalement sur le jute, le chanvre, le lin ou encore le sisal.

La cellulose existe sous plusieurs états polymorphiques, le plus connu étant la cellulose I encore appelée cellulose native, constituant la partie cristalline de la cellulose [118].

Les différents diffractogrammes de la farine de Diss non traitée et traitée sont présentés par la figure V.6. Pour tous les traitements, on observe la présence d'un pic principale entre $2\theta=18^\circ$ et 25° . Ce dernier correspond au plan cristallographique (002). Un second pic se situe à $2\theta=16.01^\circ$ correspond au plan cristallographique (110). Ce résultat est en concordance avec Yahyaoui [38].

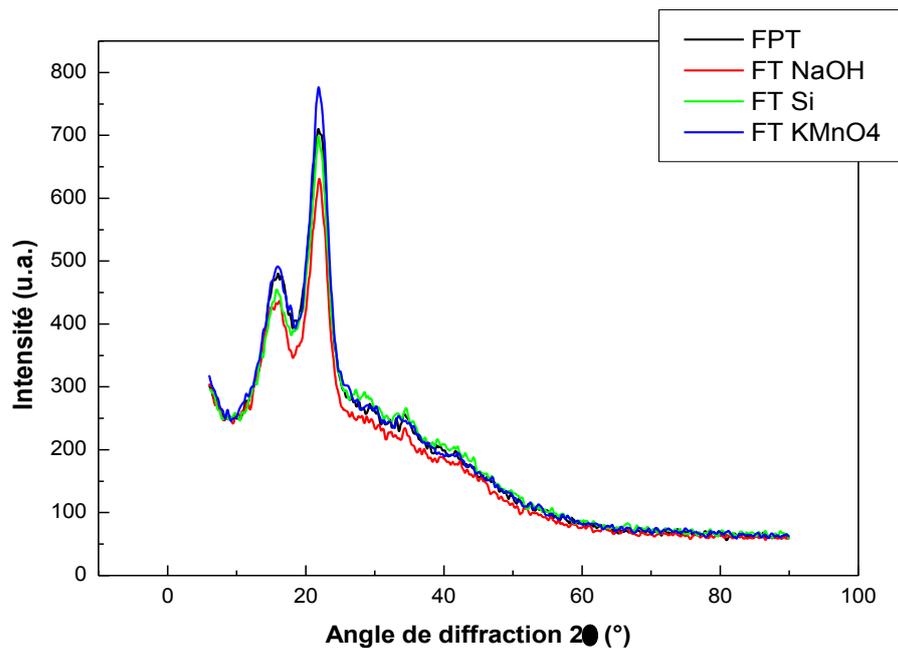


Figure V.6. Diffractogrammes de la farine de Diss non traitée et traitée.

Le tableau V.1 regroupe les valeurs de l'indice de cristallinité (I_c) obtenus en utilisant la méthode de Segal [119] et les tailles des cristaux de la farine de Diss avant et après traitements.

D'après les résultats du tableau, on observe que l'indice de cristallinité de la farine de Diss a augmenté avec le traitement. On note aussi une légère augmentation de la taille des cristallites de farine traitée par rapport à celle prétraitée. Aussi, on observe que les valeurs les plus élevées sont ceux de la farine qui a subi un traitement par le KMnO₄. Ceci est peut être expliqué par la réduction de la quantité de composants amorphes présent dans la farine (solubilisation des hémicelluloses, graisses cires). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Mulinari** et ses collaborateurs [120], **Dhakal** et ses collaborateurs [121] et **Matheus** et ses collaborateurs [122].

Tableau V.1. Les valeurs des intensités des raies I_{AM} et I_{002} , des indices de cristallinité et des tailles des cristaux de la farine de Diss avant et après traitements.

Farine	I_{002} ($2\theta = 21,8^\circ$)	I_{AM} ($2\theta = 18^\circ$)	$I_c(\%)$	$\beta(\text{rad})$	L (nm)
FPT	704.96	404.80	42.58	0.05	2.74
FTNaOH	629.16	346.18	44.97	0.06	2.85
FTSilane	695.95	383.82	44.84	0.04	2.84
FTKMnO ₄	773.67	396.69	48.72	0.04	3.03

V.2.2. Diffractogramme du PEBD

Le diffractogramme du PEBD révèle une maille cristalline orthorhombique en exhibant les pics de diffraction caractéristiques aux valeurs 2θ suivantes: $21,45^\circ$ et $23,65^\circ$ spécifiques aux plans réticulaires hkl ayant les indices 110 et 002, respectivement.

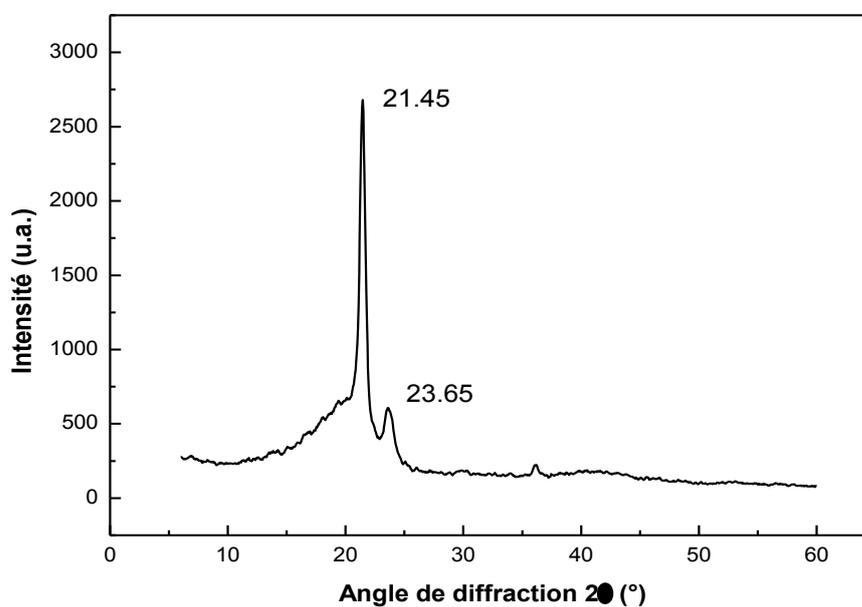


Figure V.7. Diffractogramme du PEBD.

V.2.3. Diffractogrammes des composites PEBD/farine de Diss

Les figures V.8 et V.9 présentent les diffractogrammes des composites PEBD/farine de Diss traité par NaOH à différents taux de farine et des composites PEBD/30% de farine de Diss prétraitée et traitée par NaOH, Silane et KMnO_4 respectivement. La superposition des diffractogrammes du PEBD avec ceux des composites montre que le taux de charge n'affecte pas le processus de cristallisation du PEBD, comme l'illustre la figure V.8. La maille cristalline orthorhombique caractérisée par les deux pics précédemment cités est conservée.

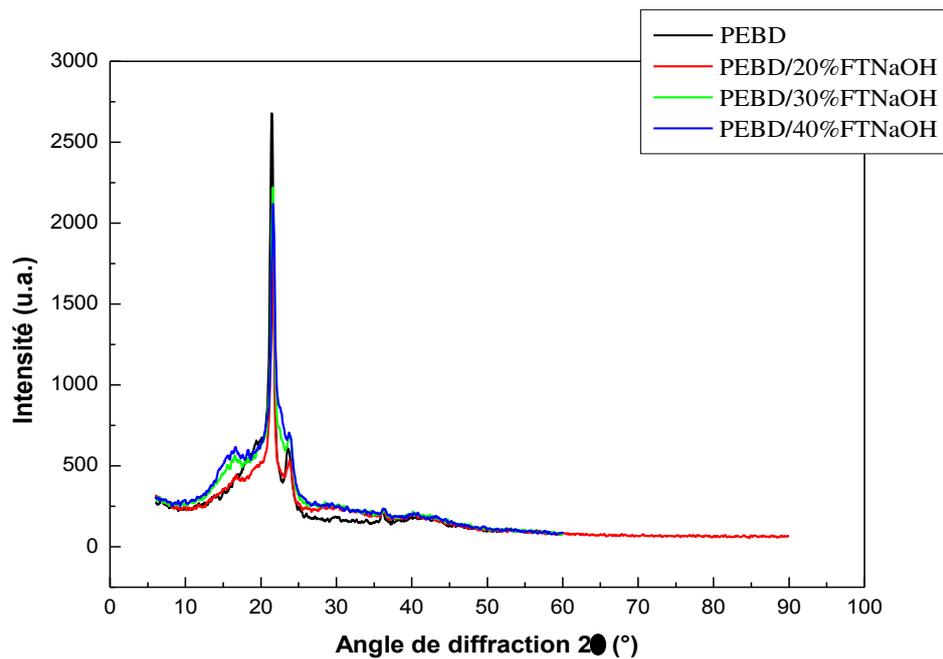


Figure V.8. Diffractogrammes du PEBD et des composites PEBD/Farine de Diss traitée par NaOH.

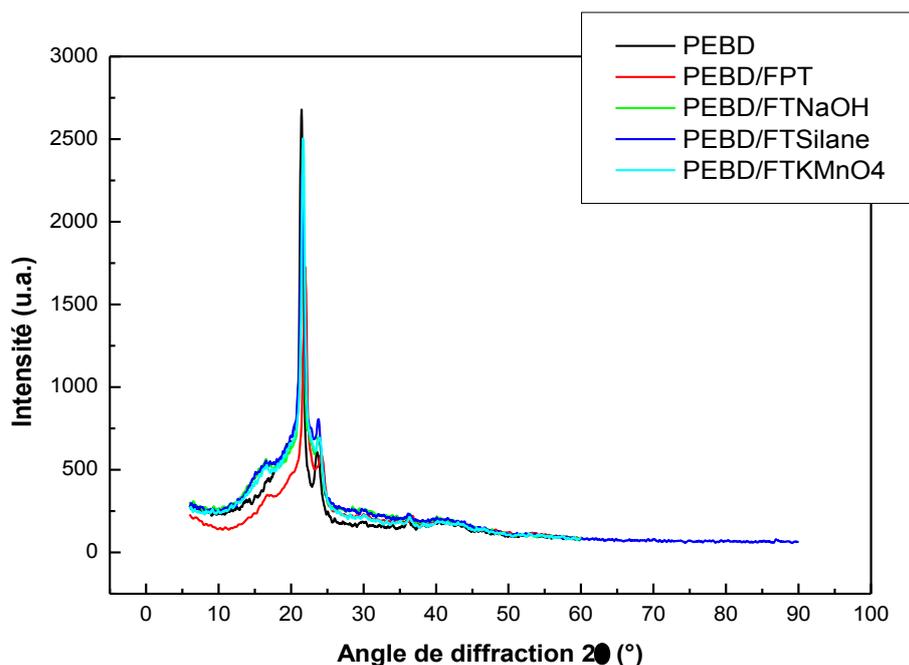


Figure V.9. Diffractogrammes des composites PEBD/Diss à 30% de farine prétraitée et traitée

V.2.4. Diffractogrammes de la montmorillonite organophile

Le diffractogramme de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN est reportée sur la figure V.5. Il exhibe les pics de diffraction caractérisés par les valeurs 2θ suivantes: 4,78°, 19,66°, 24,60°, 29,52° et 35,08°. La raie se trouvant à 4,78° est attribuée au plan réticulaire 001 caractéristique de l'espace basal de l'argile organiquement modifiée par l'agent surfactant méthyl dihydroxyéthyl tallow ammonium. L'évaluation de la distance interlamellaire par l'application de la loi de Bragg permet d'avoir une distance d_{001} égale à 18,46 Å, valeur supérieure à celle de la montmorillonite brute et qui est de l'ordre de 12 Å [118].

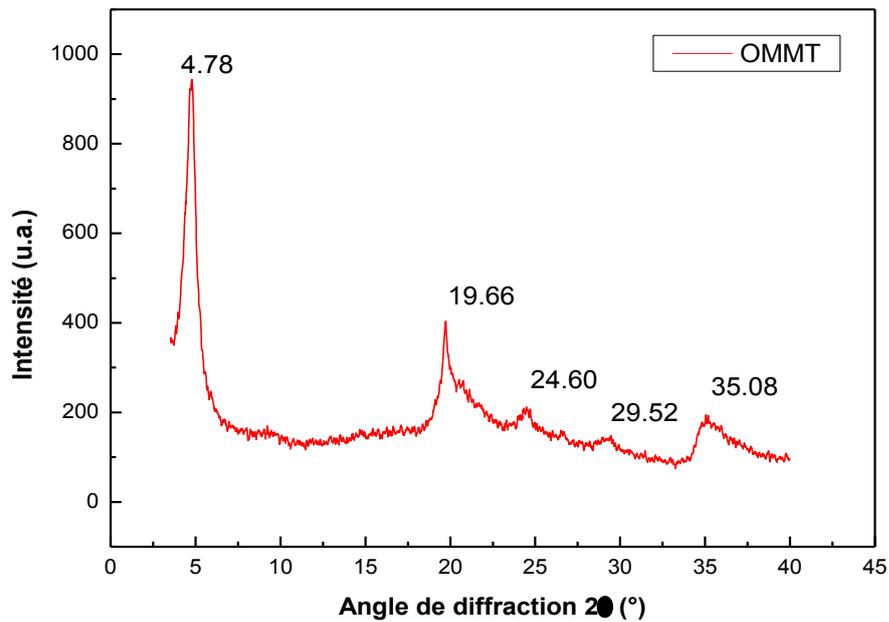


Figure V.10. Diffractogramme de la montmorillonite organophile Nanomer 1.34TCN.

V.2.5. Diffractogrammes des nanocomposites PEBD/montmorillonite organophile

La superposition du spectre DRX du PEBD avec ceux des nanocomposites contenant 1% et 3% de montmorillonite organophile montre que le taux de nanocharge incorporé ne semble pas affecter le processus de cristallisation du PEBD. Les interactions, relativement faibles entre le PEBD et l'OMMT ne sont pas favorables à l'obtention d'une dispersion optimale de l'argile dans le polymère, ce qui a mené à l'obtention d'un microcomposite.

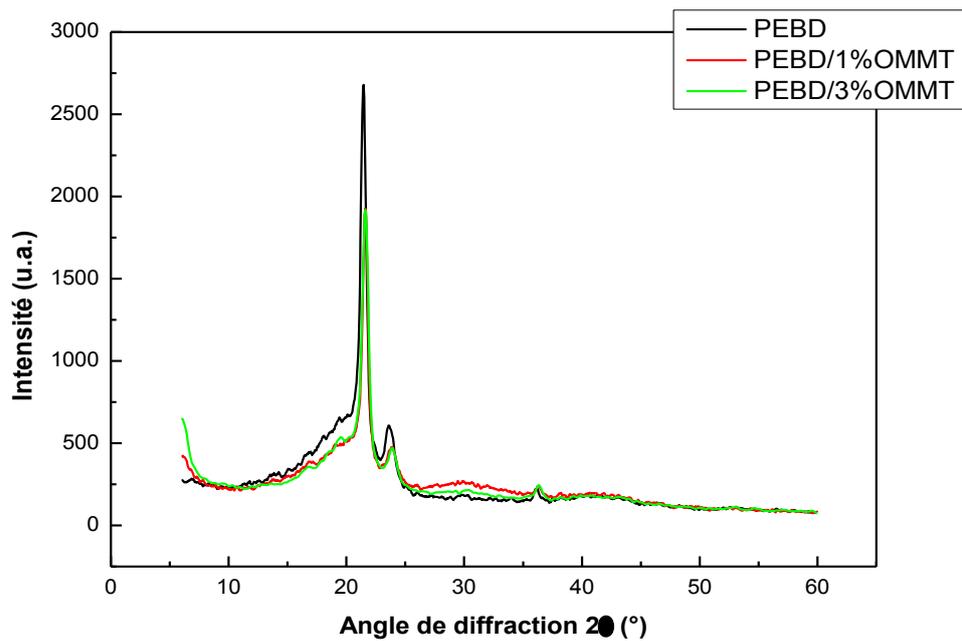


Figure V.11. Diffractogrammes des nanocomposites PEBD/OMMT à différents taux de montmorillonite.

V.2.6. Diffractogrammes des macro-nanocomposites PEBD/farine Diss/OMMT

Les figures V.12-V.15 représentent la comparaison des diffractogrammes des macro-nanocomposites PEBD/30% farine Diss/OMMT. D'après les valeurs du tableau V.2, on peut conclure que la distance inter-lamellaire du plan 110 et la taille des cristaux du PEBD ne sont pas influencées par l'ajout de la farine et de la montmorillonite et ce quelque soit leurs concentrations dans les composites étudiés.

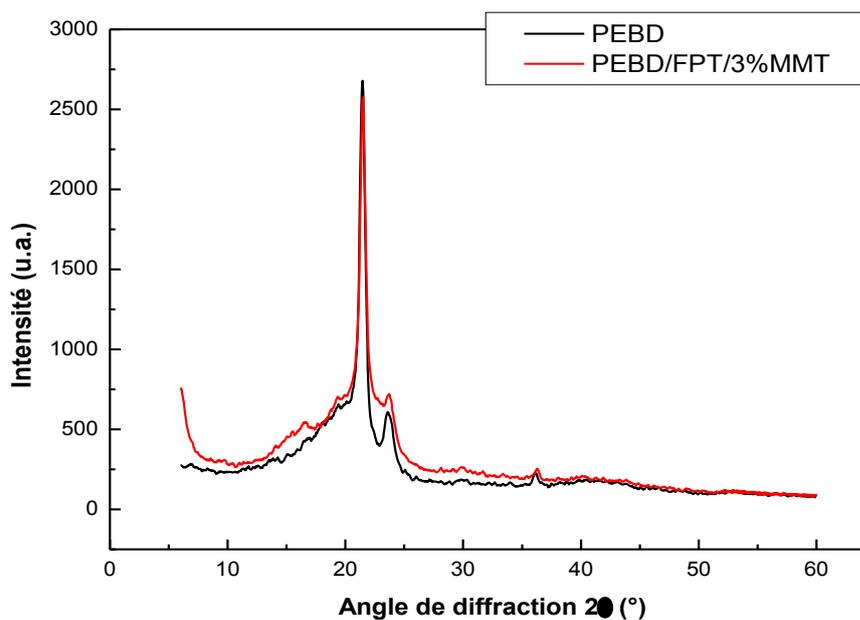


Figure V.12. Diffractogrammes des macro-nanocomposites PEBD/FPT/OMMT à 30% de farine prétraitée et à 3% de montmorillonite.

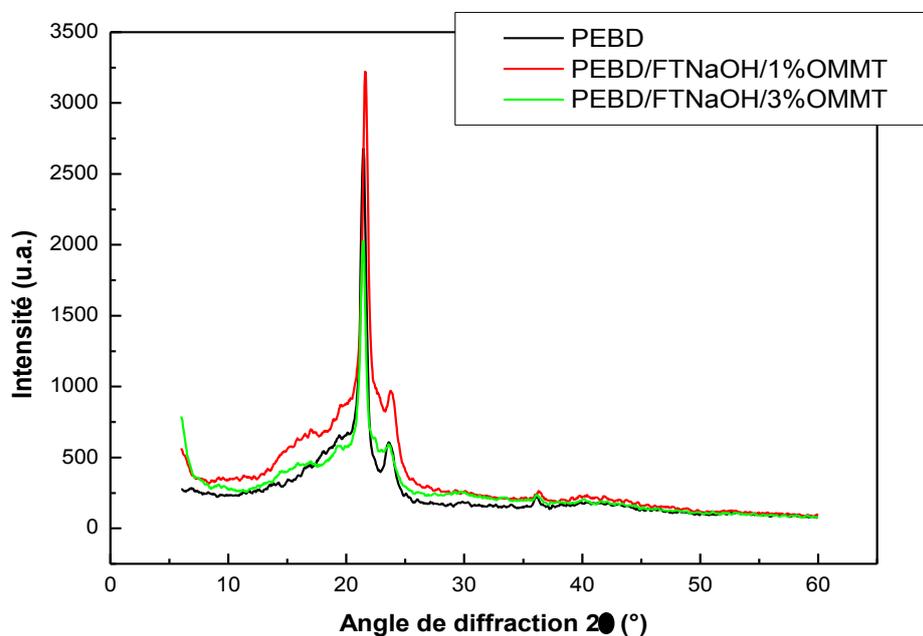


Figure V.13. Diffractogrammes des macro-nanocomposites PEBD/30%Diss /OMMT, Diss traitée par NaOH à différents taux de montmorillonite.

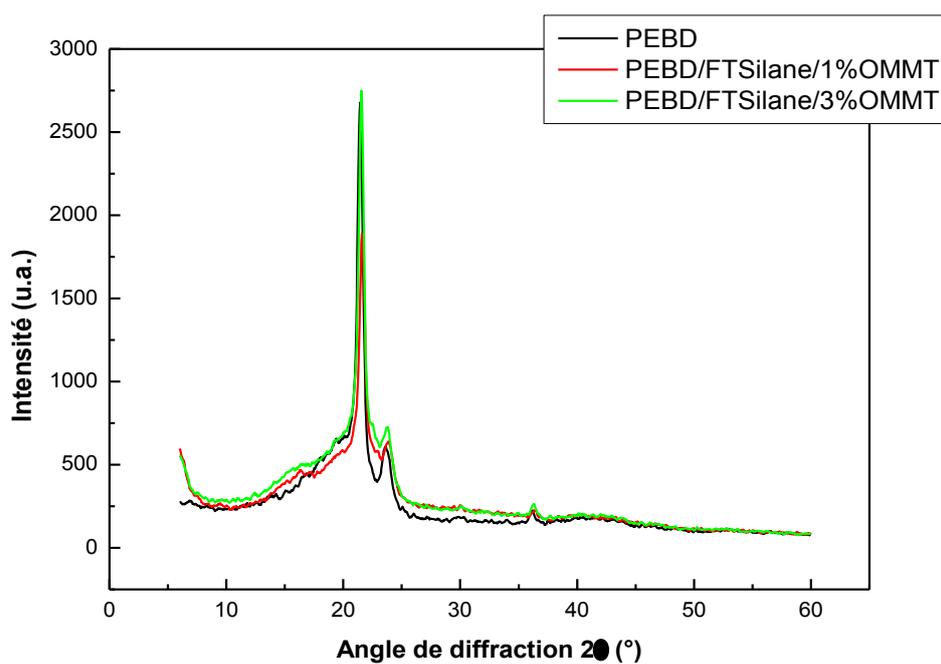


Figure V.14. Diffractogrammes des macro- nanocomposites PEBD/30%Diss /OMMT, Diss traitée par Silane à différents taux de montmorillonite.

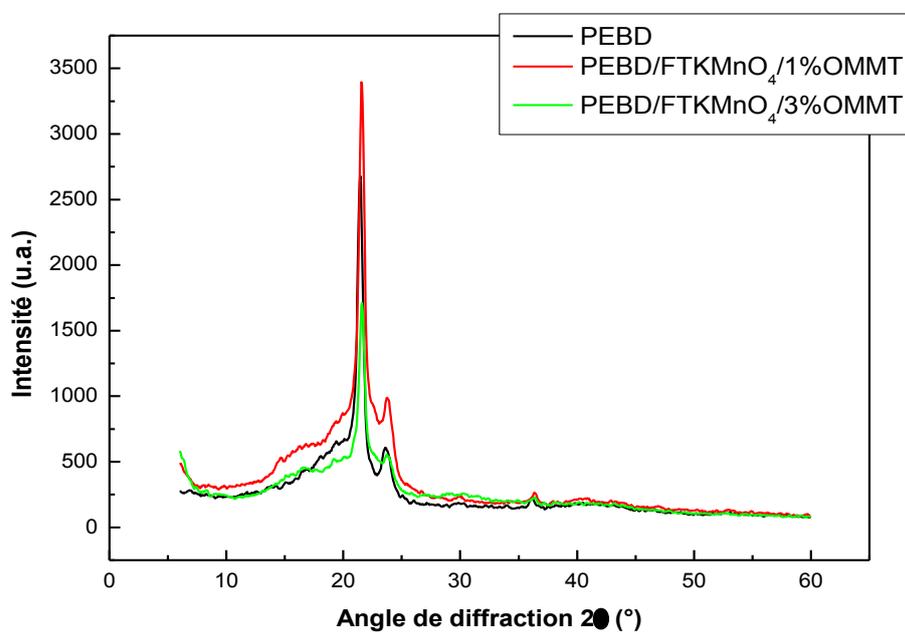


Figure V.15. Diffractogrammes des macro- nanocomposites PEBD/30%Diss /OMMT, Diss traitée par KMnO₄ à différents taux de montmorillonite.

D'après les valeurs du tableau V.2, on peut conclure que la distance inter-lamellaire du plan 110 et la taille des cristaux du PEBD ne sont pas influencées par l'ajout de la farine et de la montmorillonite et ce quelque soit leurs concentrations dans les composites étudiés.

Tableau V.2. Positions des pics et valeurs des distances inter-lamellaires et des tailles des cristaux du PEBD avant et après ajout de la farine de Diss et/ou de la montmorillonite.

Formulations	2 θ (°)	d ₁₁₀ (Å)	L (nm)
PEBD	21.45	3.68	16
PEBD/1% OMMT	21.59	3.66	15
PEBD/3% OMMT	21.63	3.65	14
PEBD/30% FPT	21.96	3.59	14
PEBD/30% FPT/3% OMMT	21.48	3.67	17
PEBD/20% FTNaOH	21.54	3.66	15
PEBD/20% FTNaOH/3% OMMT	21.52	3.67	18
PEBD/30% FTNaOH	21.58	3.66	17
PEBD/30% FTNaOH/1% OMMT	21.61	3.65	16
PEBD/30% FTNaOH/3% OMMT	21.41	3.69	16
PEBD/40% FTNaOH	21.62	3.65	16
PEBD/40% FTNaOH /3% OMMT	21.52	3.67	16
PEBD/30% FTSilane	21.96	3.59	14
PEBD/30% FTSilane /1% OMMT	21.55	3.66	16
PEBD/30% FTSilane /3% OMMT	21.61	3.65	15
PEBD/30% FTKMnO ₄	21.68	3.64	14
PEBD/30% FTKMnO ₄ /1% OMMT	21.57	3.66	17
PEBD/30% FTKMnO ₄ /3% OMMT	21.66	3.64	16

V.3. Résultats des essais de traction

V.3.1. Résultats des essais de traction des composites PEBD/Diss

L'essai de traction a été réalisé pour évaluer les propriétés à la rupture des composites après l'introduction de la farine de Diss prétraitée, traitée par NaOH, Silane et KMnO₄ et de la montmorillonite organophile au sein de la matrice PEBD.

a) Effet du taux de farine

Les propriétés mécaniques en traction des composites sont reportées sur les figures **V.16**, **V.17** et **V.18**. D'après les résultats de la contrainte à la rupture en fonction du taux de farine prétraitée, on observe une légère amélioration de la contrainte en fonction du taux de farine. La déformation à la rupture des composites est nettement inférieure à celle du PEBD pur. Le module marque une augmentation considérable dans ses valeurs en fonction du taux de farine. Lorsque la farine est insérée dans la matrice, la rigidité augmente donc fortement et le module d'Young des composites est largement supérieur à celui du PEBD pur. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par **Arrakhiz** et ses collaborateurs [123] et ceux trouvés par **Pasquini** et ses collaborateurs [124].

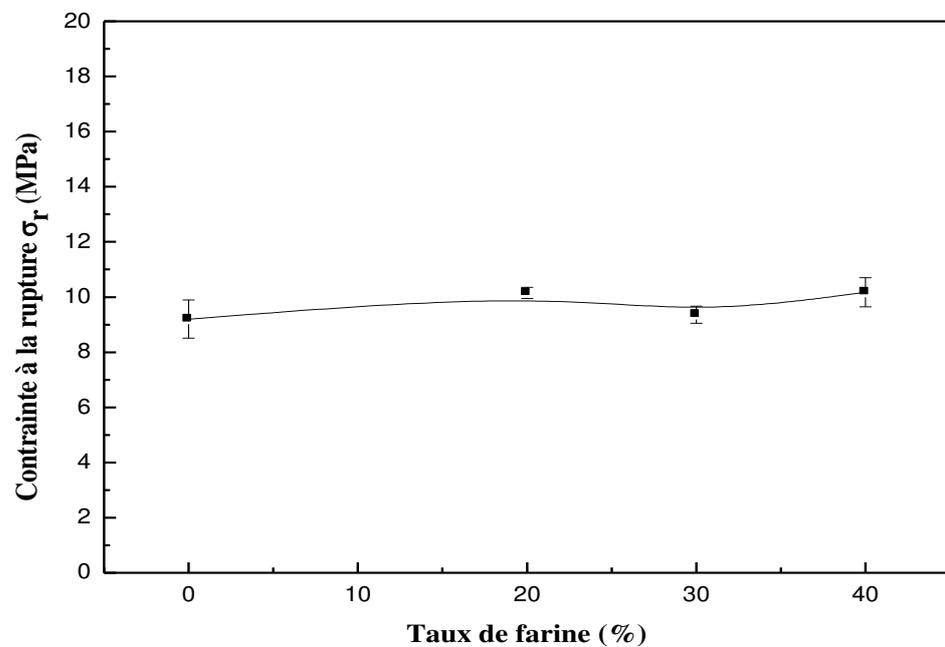


Figure V.16. Variation de la contrainte à la rupture des composites PEBD/Farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée

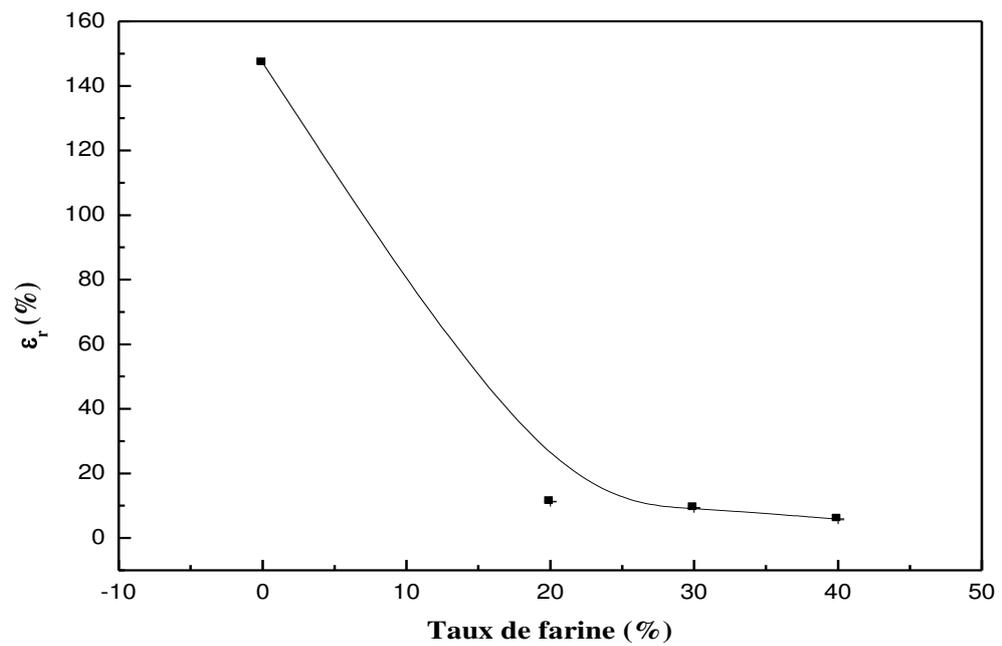


Figure V.17. Variation de la déformation à la rupture des composites PEBD/farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée.

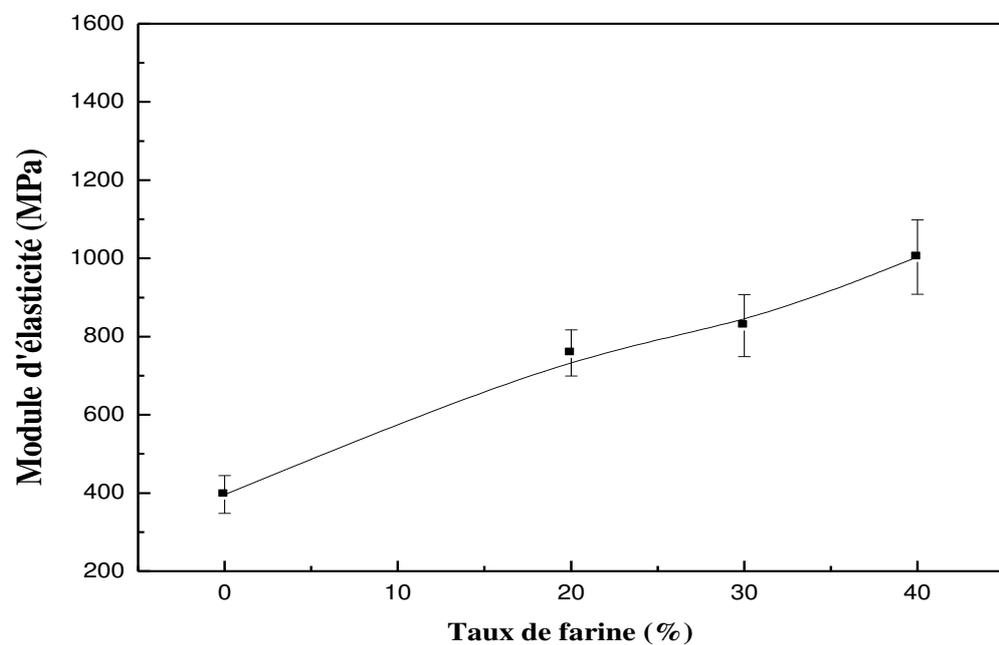


Figure V.18. Variation du module d'élasticité des composites PEBD /farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée.

b) Effet du traitement

Les figures V.19, V.20 et V.21 mettent en évidence les variations de la contrainte à la rupture, la déformation à la rupture et le module d'élasticité des composites PEBD/Diss en fonction du taux de farine prétraitée et traitée. On observe que les composites à farine traitée présentent des propriétés mécaniques meilleures que ceux à farine prétraitée. Ces propriétés mécaniques sont liées à l'adhésion entre la matrice polymérique et la charge végétale. En effet, beaucoup de travaux sont consacrés à l'amélioration de cette adhésion par la modification chimique des fibres végétales. Le traitement chimique de la surface de la farine, permet une meilleure dispersion de la farine dans la matrice de PEBD. Ainsi, une amélioration de l'adhésion interfaciale entre la farine végétale et la matrice polymérique provoque également un meilleur transfert de contrainte de la matrice à la farine. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés de **Herrera-franco** et ses collaborateurs [125].

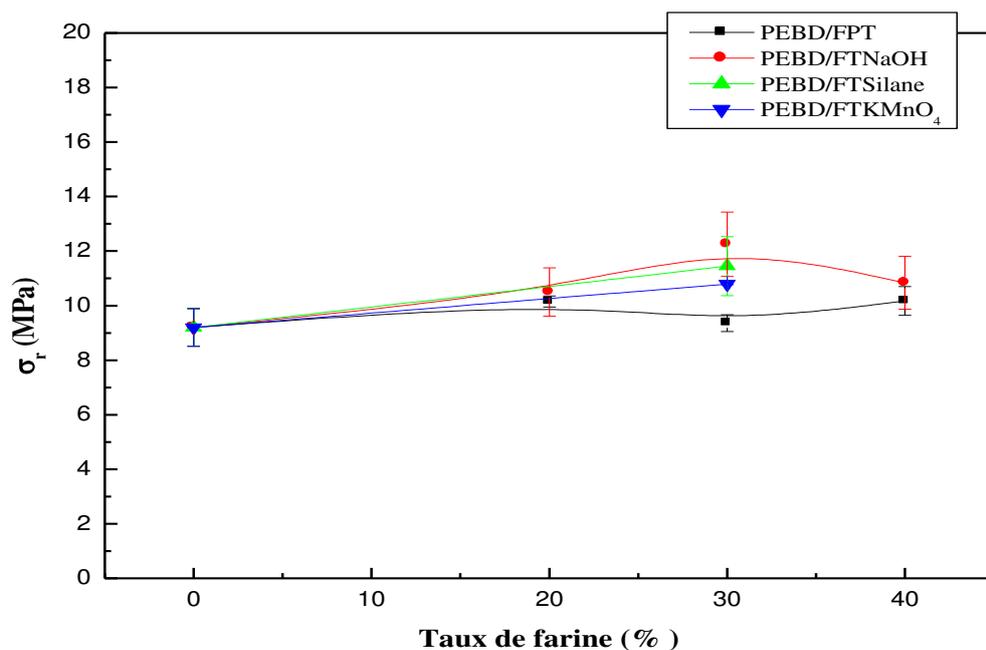


Figure V.19. Variations de la contrainte à la rupture des composites PEBD/farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée et traitée.

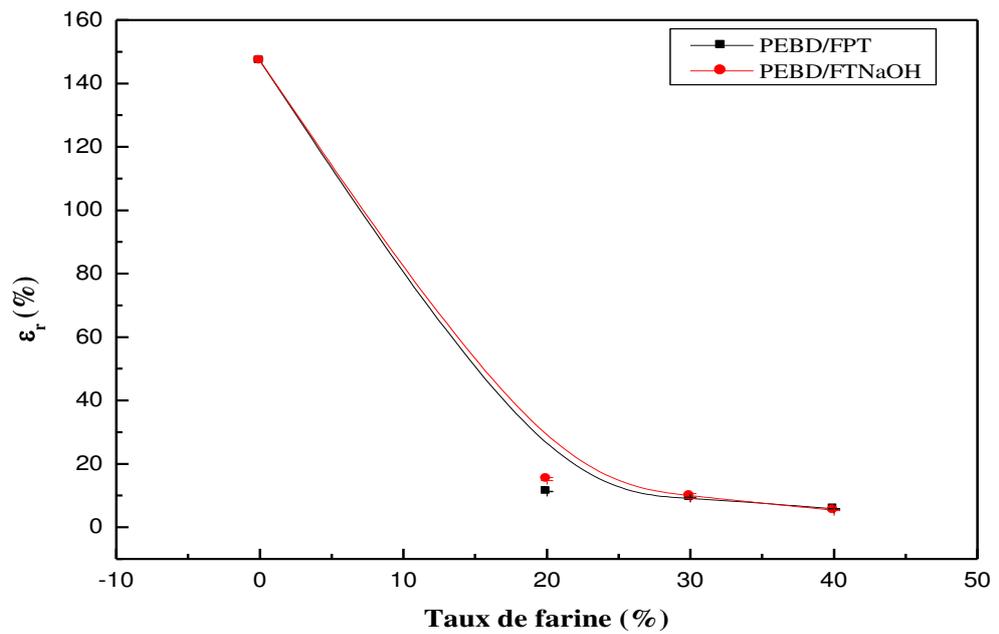


Figure V.20. Variations de la déformation à la rupture des composites PEBD/farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée et traitée par NaOH.

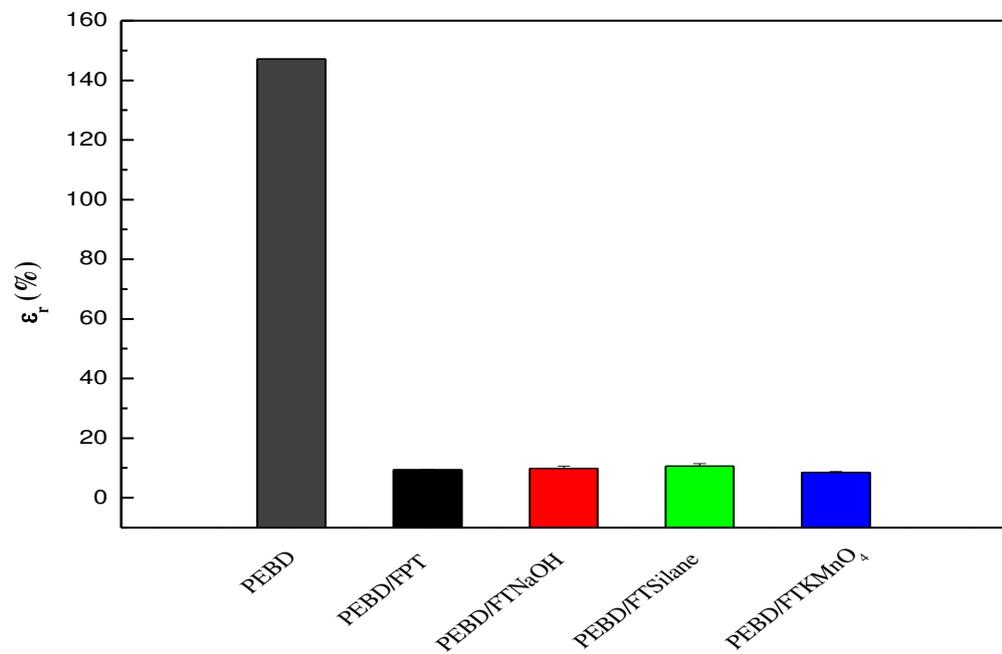


Figure V.21. Variations de la déformation à la rupture des composites PEBD/ 30% de farine de Diss en fonction du traitement.

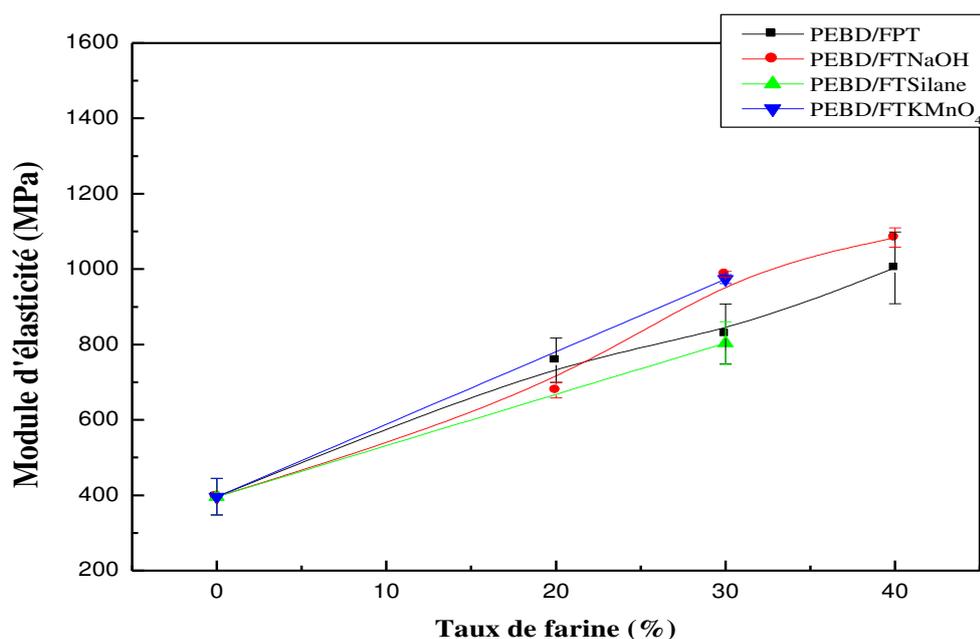


Figure V.22. Variations du module d'élasticité des composites PEBD/Farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée et traitée.

V.3.2. Résultats des essais de traction des macro-nanocomposites PEBD/Diss /OMMT

L'ajout de l'argile (figures V.23 -V.28) a induit une augmentation de la contrainte à la rupture, attribuant ceci à une meilleure répartition des contraintes entre le polymère et les renforts fibreux et nanométrique. Alors que pour la déformation à la rupture on n'observe pas des améliorations avec l'introduction de l'argile. On peut donc supposer que l'effet prépondérant est bien la diminution de la mobilité des chaînes de polymère. On a remarqué aussi que le module élastique a augmenté avec l'ajout d'argile. Cette augmentation est due au renforcement par les feuillets de l'argile.

D'autres parts, nous observons que plus le taux d'argile est élevé plus la contrainte et le module sont élevés (figures V.29, V.31). Toutefois, très souvent, cette amélioration valable que pour de faibles taux d'argile (< 3 ou 5%). Au delà de ces taux, les propriétés mécaniques se détériorent. Ceci serait dû, selon les auteurs, à une agglomération de l'argile, une moins bonne exfoliation ou encore une migration de l'argile à l'interface entre les particules de la charge et le polymère.

On peut noter tout de même une augmentation de module due à la présence d'argile est bien moins importante que celle due à la farine de Diss. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **G. Han** et ses collaborateurs [126], aussi par **Lei Y**, et ses collaborateurs [127].

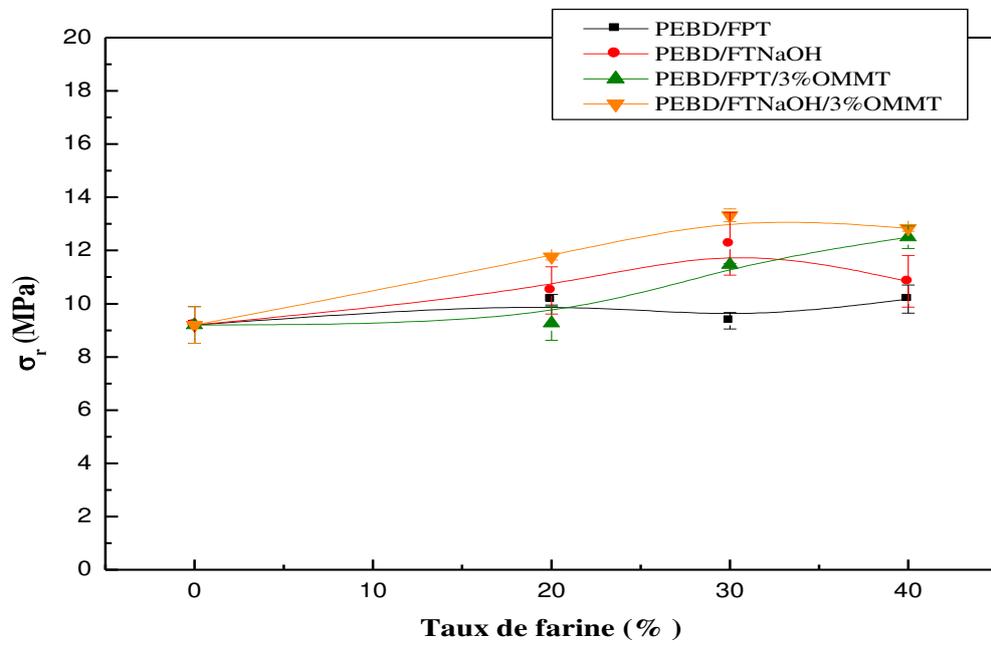


Figure V.23. Variations de la contrainte à la rupture des macro-nanocomposites en fonction du taux de farine prétraitée et traitée par NaOH.

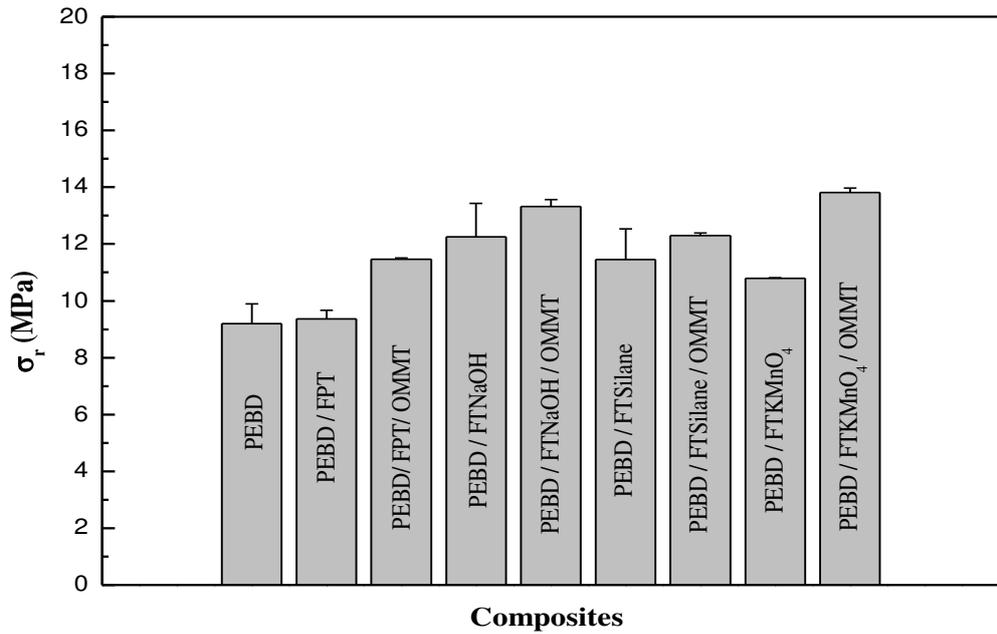


Figure V.24. Variations de la contrainte à la rupture des macro-nanocomposites à 30% de farine prétraitée et traitée et à 3% d'OMMT.

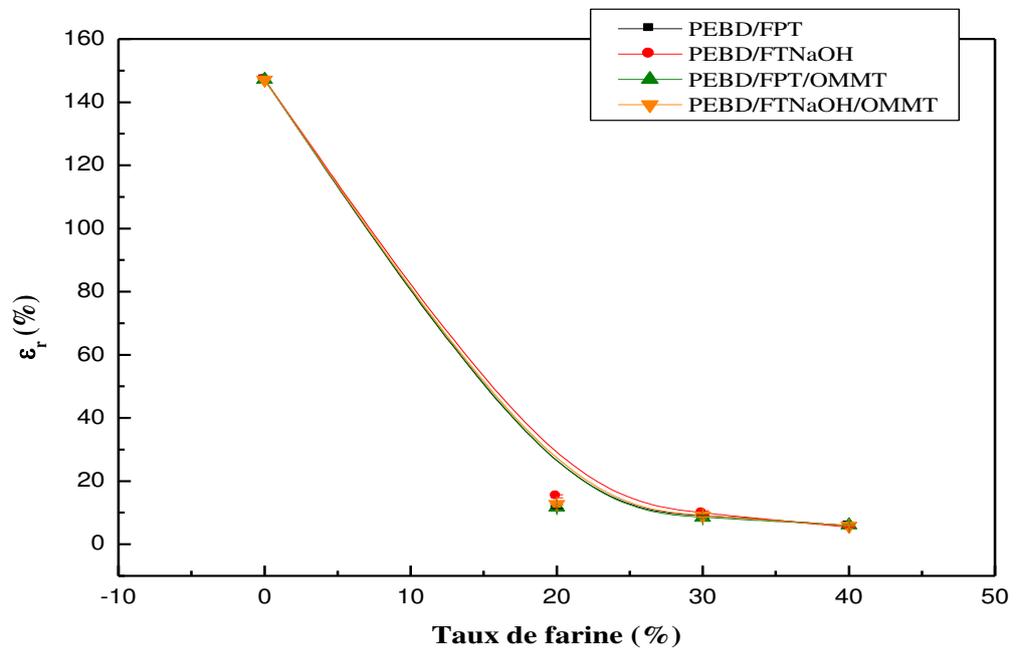


Figure V. 25. Variation de la déformation à la rupture des macro-nanocomposites PEBD/Diss /3% OMMT en fonction du taux de farine prétraitée et traitée par NaOH.

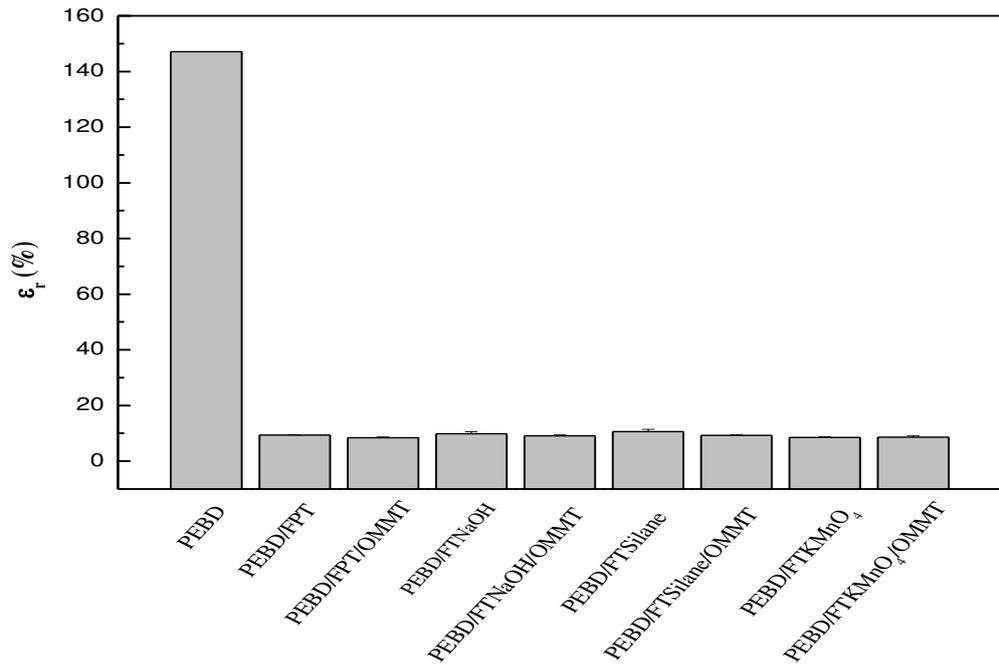


Figure V.26. Variations de la déformation à la rupture des macro-nanocomposites à 30% de farine prétraitée et traitée et à 3% d'OMMT.

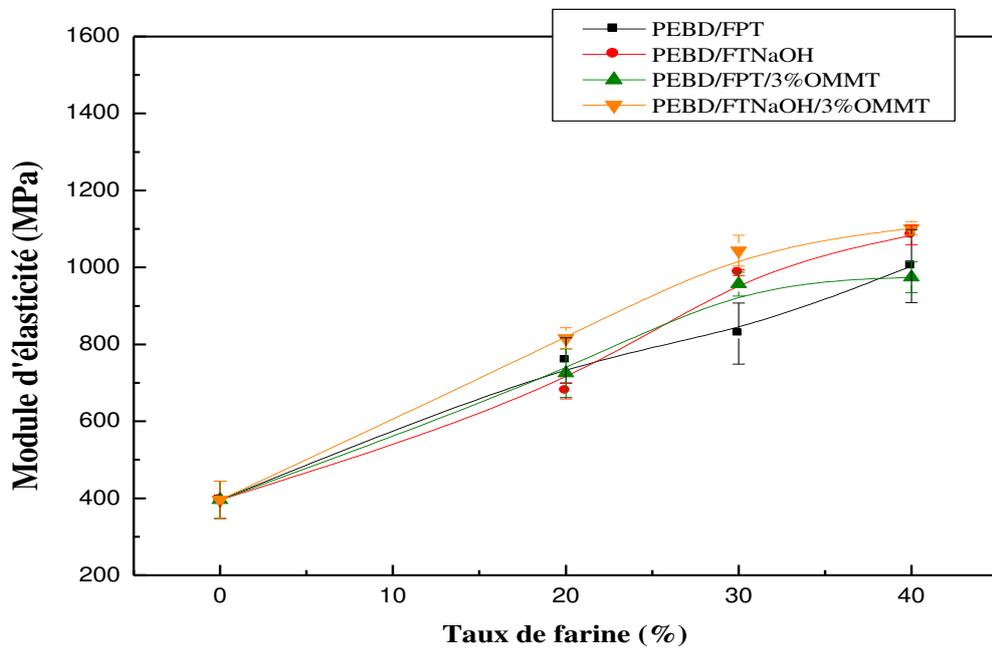


Figure V.27. Variation du module d'élasticité des macro-nanocomposites PEBD/Farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée et traitée par NaOH.

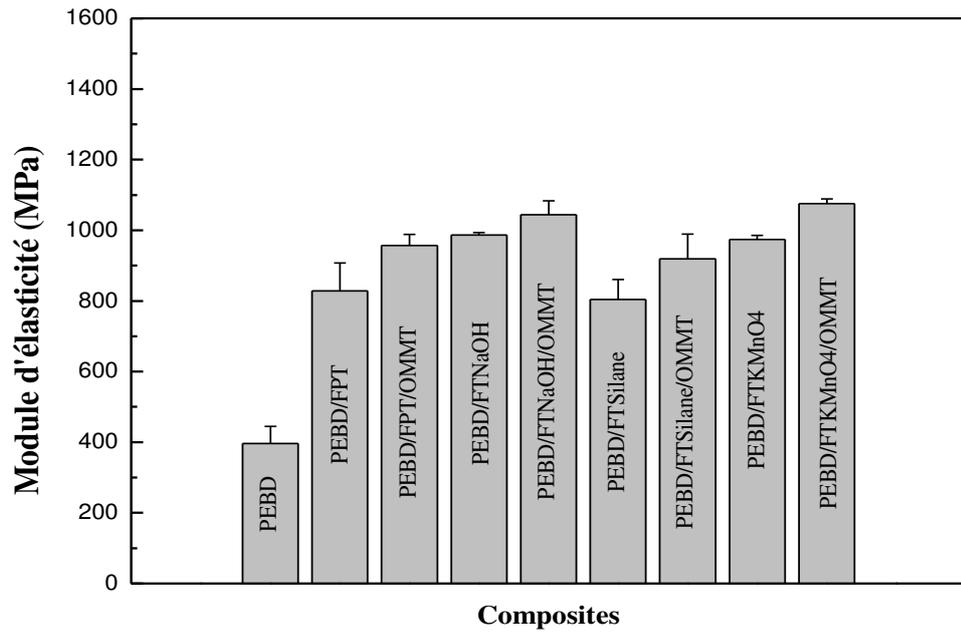


Figure V.28. Variation du module d'élasticité des macro-nanocomposites PEBD/30%Farine de Diss /3% OMMT.

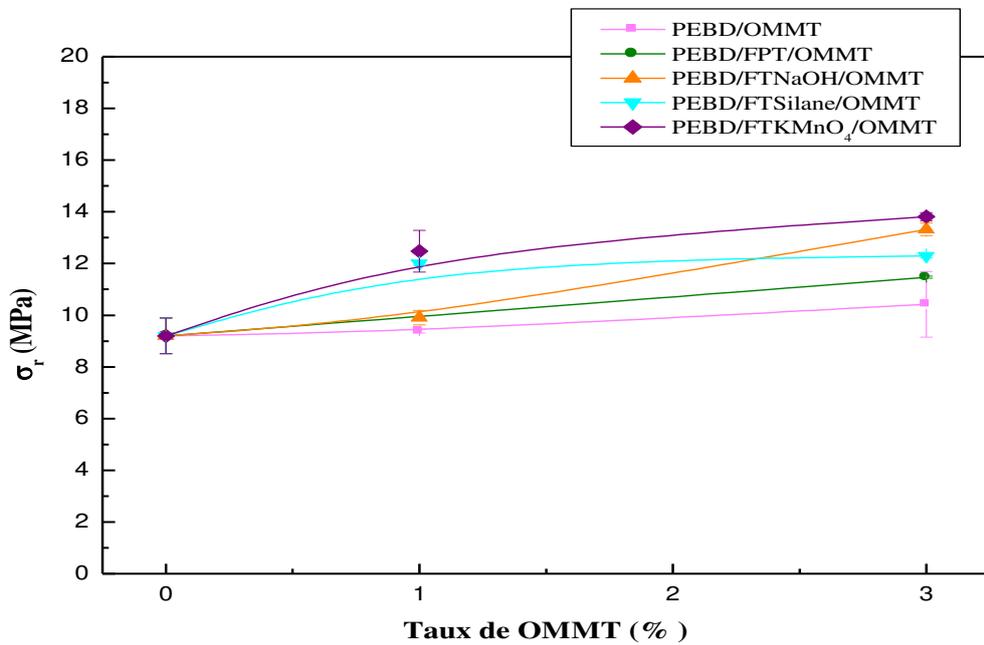


Figure V.29. Variations de la contrainte à la rupture des macro-nanocomposites PEBD/ 30% de Farine de Diss prétraitée et traitée en fonction du taux de OMMT.

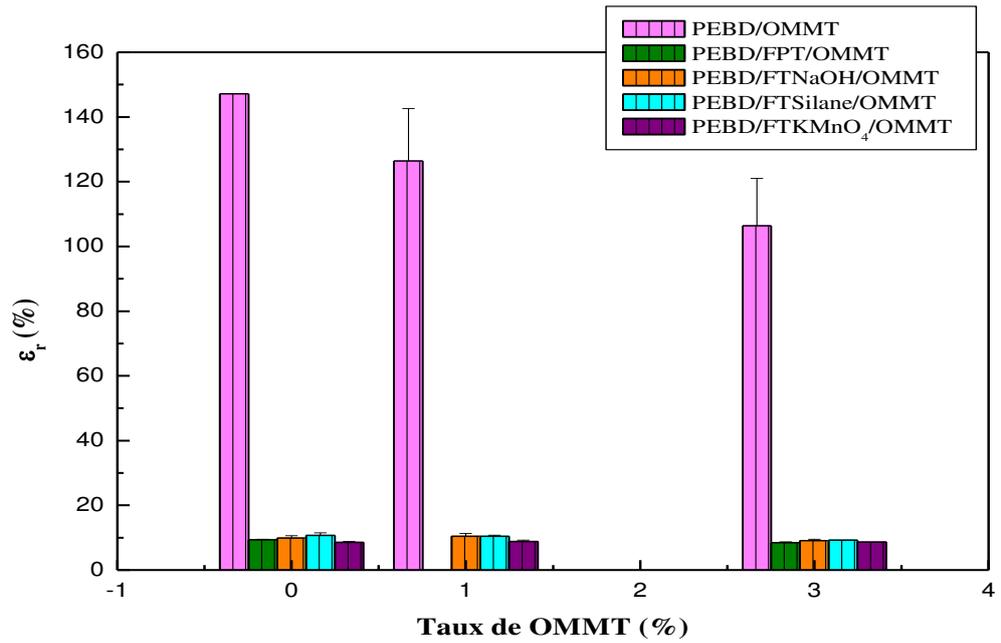


Figure V.30. Variations de la déformation à la rupture des macro-nanocomposites PEBD/ 30% de Farine de Diss prétraitée et traitée en fonction du taux de OMMT.

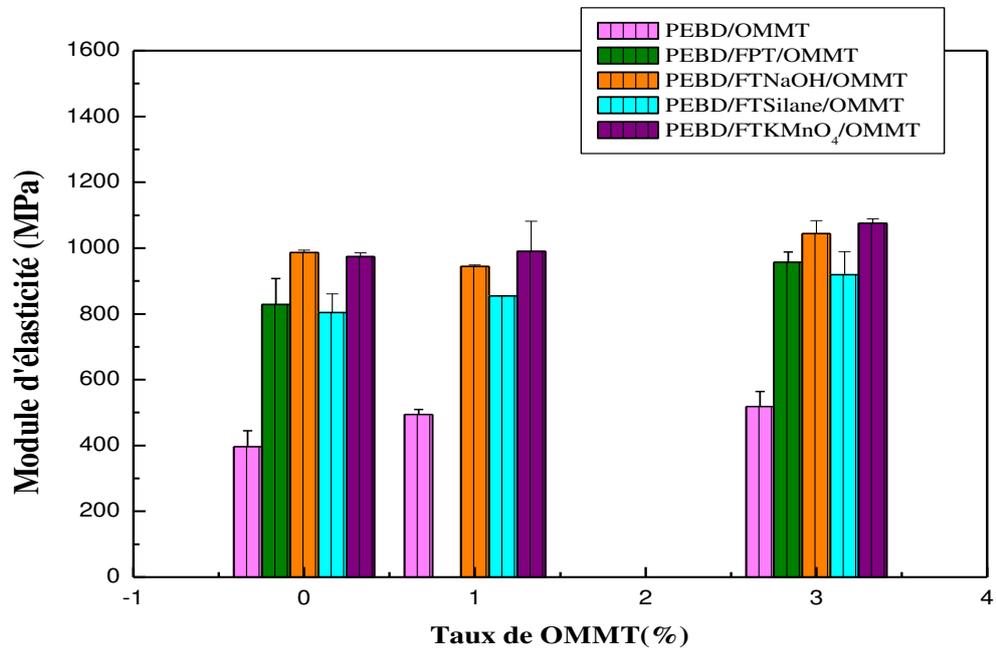


Figure V.31. Variations du module d'élasticité des macro-nanocomposites PEBD/ 30% de Farine de Diss prétraitée et traitée en fonction du taux de OMMT.

V.4. Test de choc

V.4.1. Test de choc des composites PEBD/ farine de Diss

a) Effet du taux de farine

La dépendance de la résistance au choc charpy (a_n) en fonction du taux de farine de Diss est présentée sur la figure V.32.

Les éprouvettes du PEBD pur n'ont pas subi de rupture, alors que les composites à farine de Diss, ont montré une diminution de la résilience avec l'augmentation du taux de charge végétale. Ceci est peut être dû au renfort fibreux (farine de Diss) qui a une rigidité supérieure à celle du polyéthylène ce qui a augmenté la rigidité du matériau composite, et par conséquent la diminution de la résistance au choc.

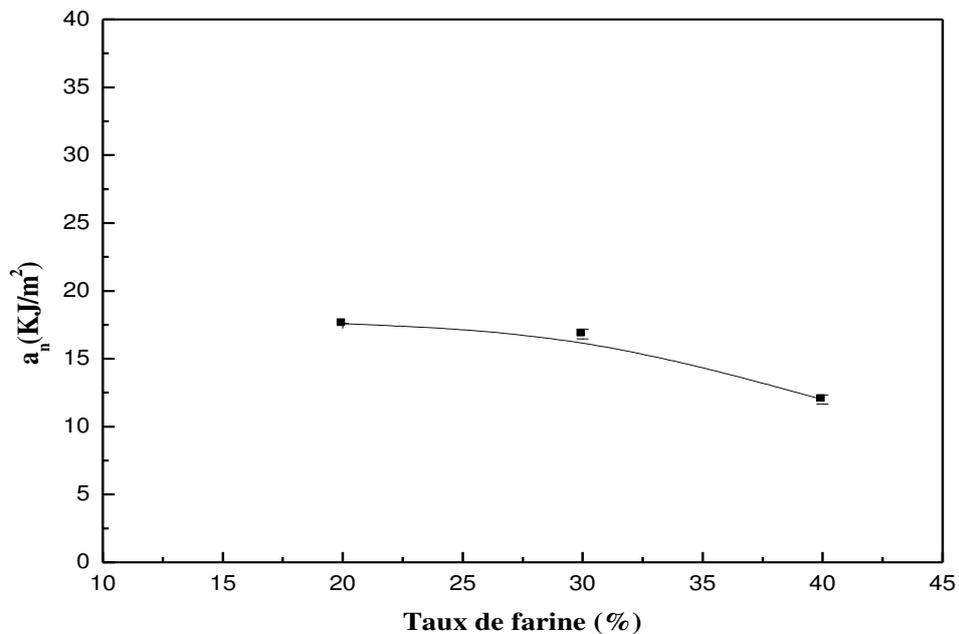


Figure V .32 . Variation de la résistance au choc des composites PEBD/Farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée.

b) Effet du traitement

La figure V.33 présente les variations de la résilience en fonction du taux de farine de Diss prétraitée et traitée. On constate que la modification de la surface de la charge améliore la résilience des composites. Il est clair que la résistance au choc est très influencée par

l'interface entre les deux phases. Le comportement à l'interface farine-polymère absorbe une énergie au choc importante dans les composites à farine traitée.

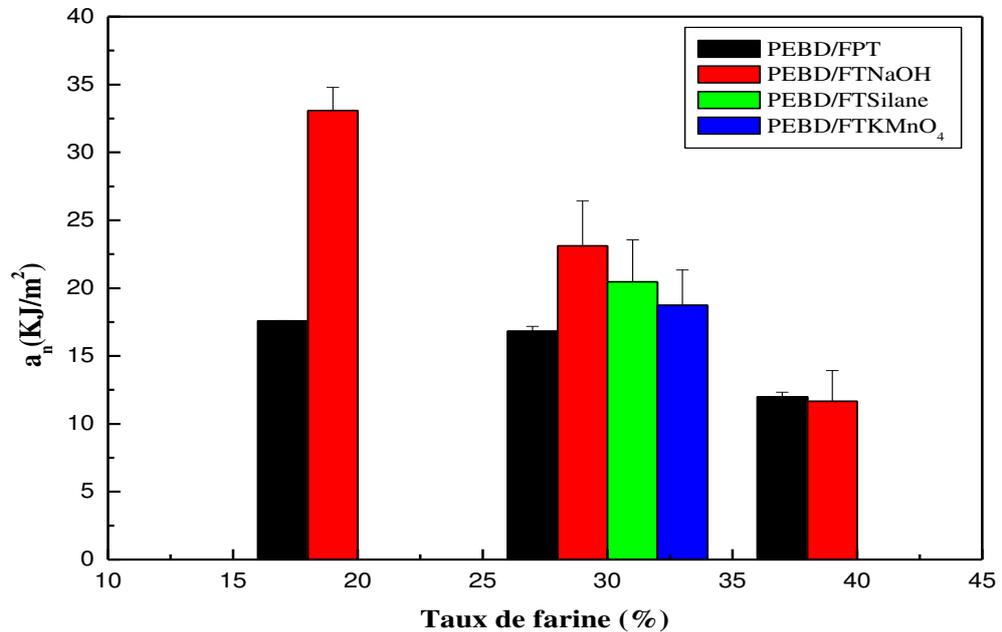


Figure. V.33. Variations de la résistance au choc des composites PEBD/Farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée et traitée.

V.4.2. Test de choc des macro-nanocomposites PEBD/ farine de Diss/montmorillonite

D'après les figures V. 34 - V.36, on observe qu'il y a une diminution de la résistance au choc des composites avec l'incorporation de l'argile, à cause de la présence probable d'agrégats de la montmorillonite, ce qui engendre une diminution de la tenue aux chocs des composites. Cette décroissance de la résistance au choc est expliquée aussi par les faibles interactions entre la matrice et la charge et donc la mauvaise adhésion entre ces deux composants.

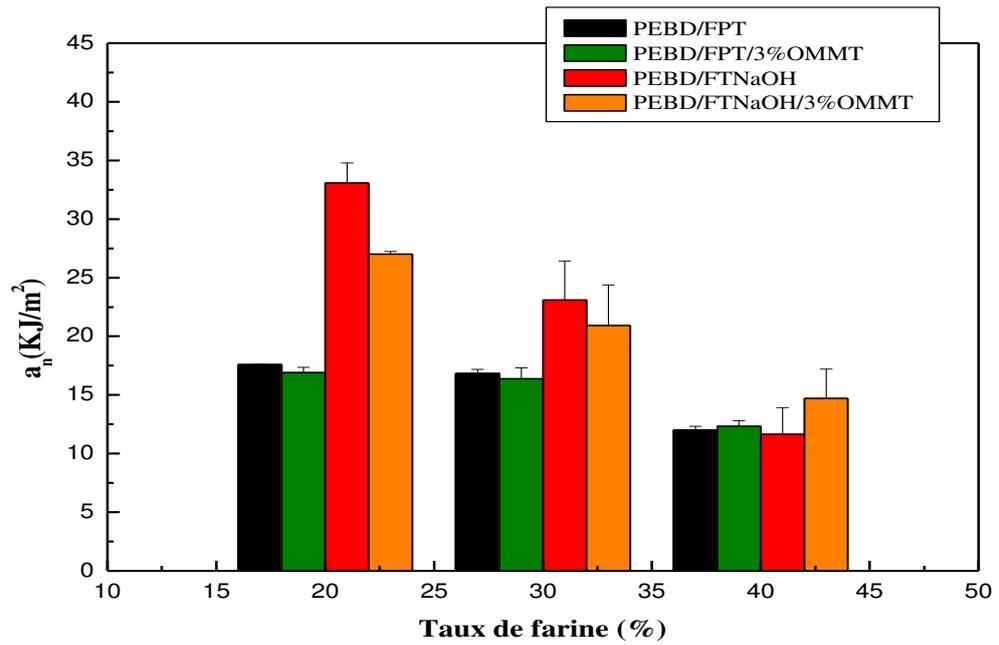


Figure. V.34. Variations résistance au choc des macro-nanocomposites PEBD/Diss/3%OMMT en fonction du taux de farine prétraitée et traitée par NaOH.

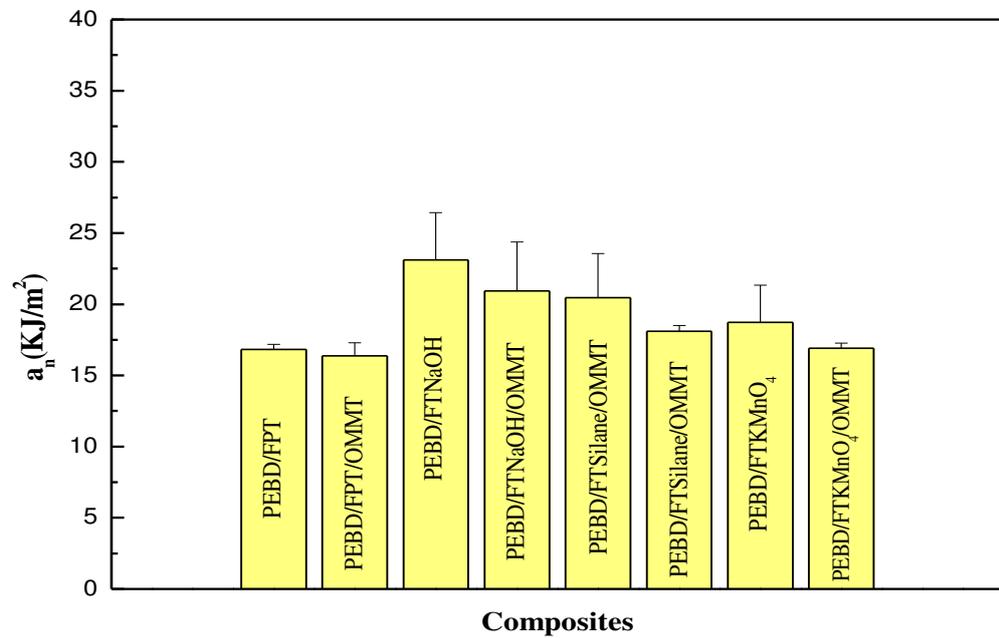


Figure V.35. Variations résistance au choc des macro-nanocomposites PEBD/30%Farine de Diss /3% OMMT.

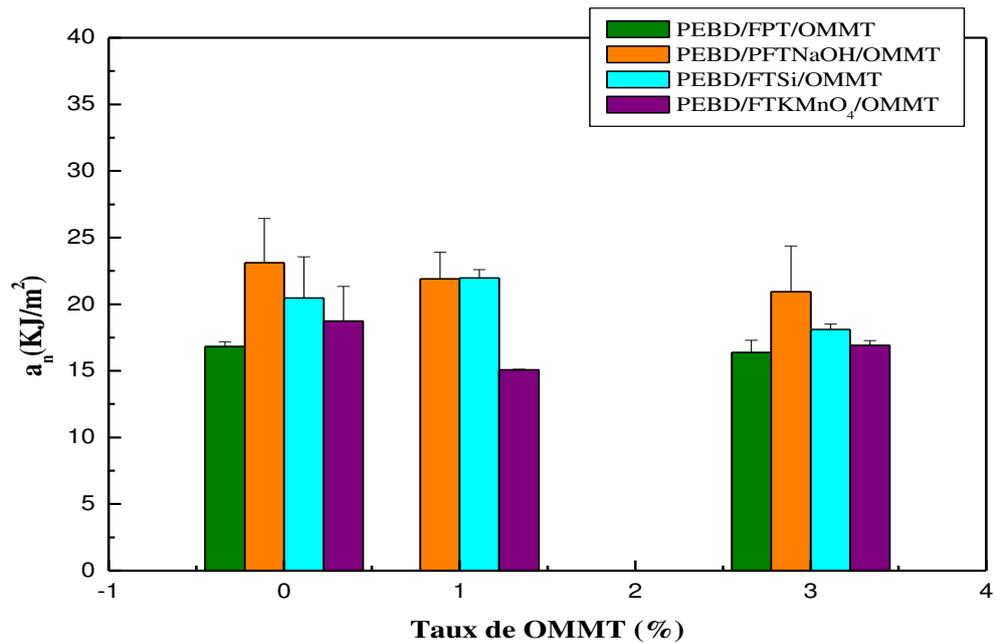


Figure. V.36. Variations résistance au choc des macro-nanocomposites à 30% de farine de Diss et à différents taux d'OMMT.

V.5. Les propriétés rhéologiques (Indice de fluidité)

V.5. 1. Indice de fluidité des composites PEBD/ farine de Diss

a) Effet du taux de farine

La figure V.37 illustre l'évolution de l'indice de fluidité des composites PEBD/farine de Diss, en fonction du taux de farine prétraitée. On observe une diminution de l'indice de fluidité avec l'augmentation du taux de farine. Ceci est dû à l'agglomération de la farine de Diss qui constitue des obstacles aux mouvements libres des chaînes polymériques et empêchent l'écoulement du matériau.

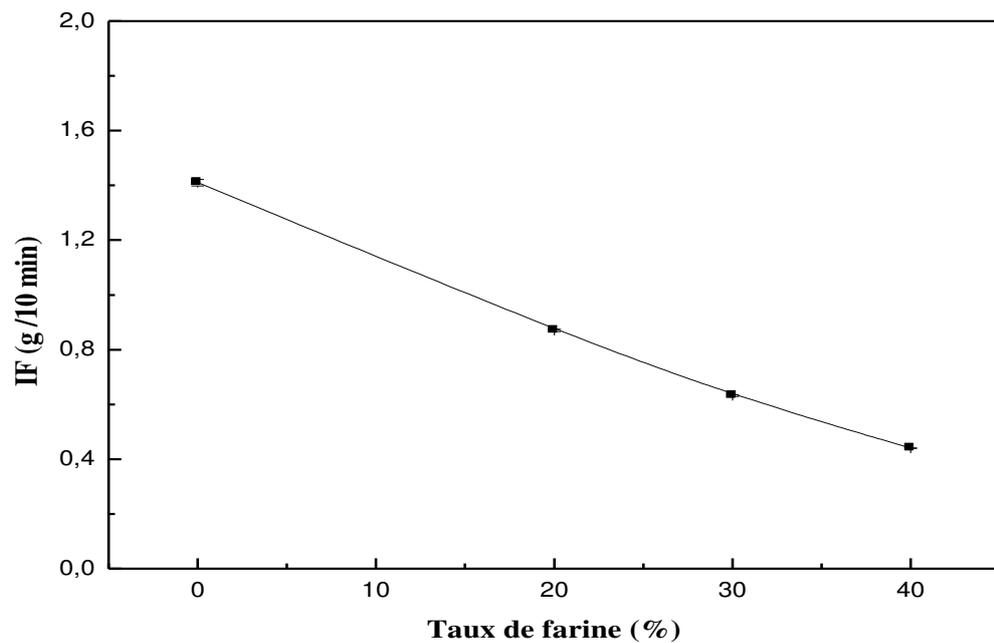


Figure V.37. Variation de l'indice de fluidité des composites PEBD/Farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée.

b) Effet du traitement

La figure V.38 montre les variations de l'indice de fluidité des composites PEBD/farine prétraitée et traitée. On constate une certaine amélioration l'indice de fluidité des composites avec le traitement. Cette amélioration est peut-être dû à l'amélioration de l'interface farine /PEBD par le traitement qui améliore la dispersion et la mouillabilité de la farine par la matrice.

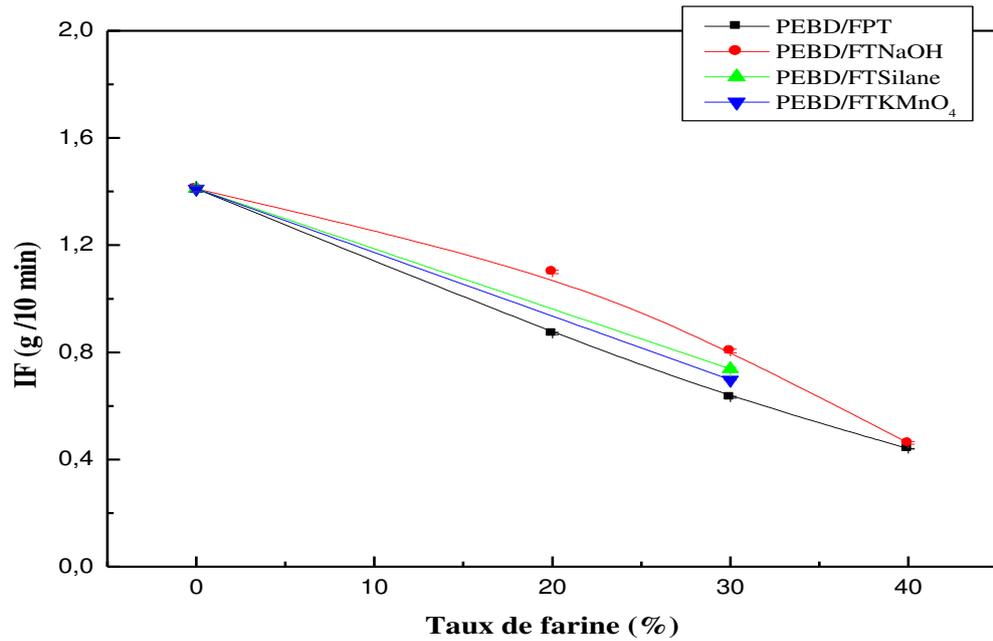


Figure V.38. Variations de l'indice de fluidité des composites PEBD/Farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée et traitée.

V.5. 2. Indice de fluidité des macro-nanocomposites PEBD/ farine de Diss/montmorillonite

Les figures V.39-V.41, expriment les variations de l'indice de fluidité des macro-nanocomposites PEBD/Diss /OMMT. D'après les courbes on observe que l'indice de fluidité diminue légèrement avec l'introduction de la montmorillonite par suite à la formation des agrégats de l'argile au sein de la matrice.

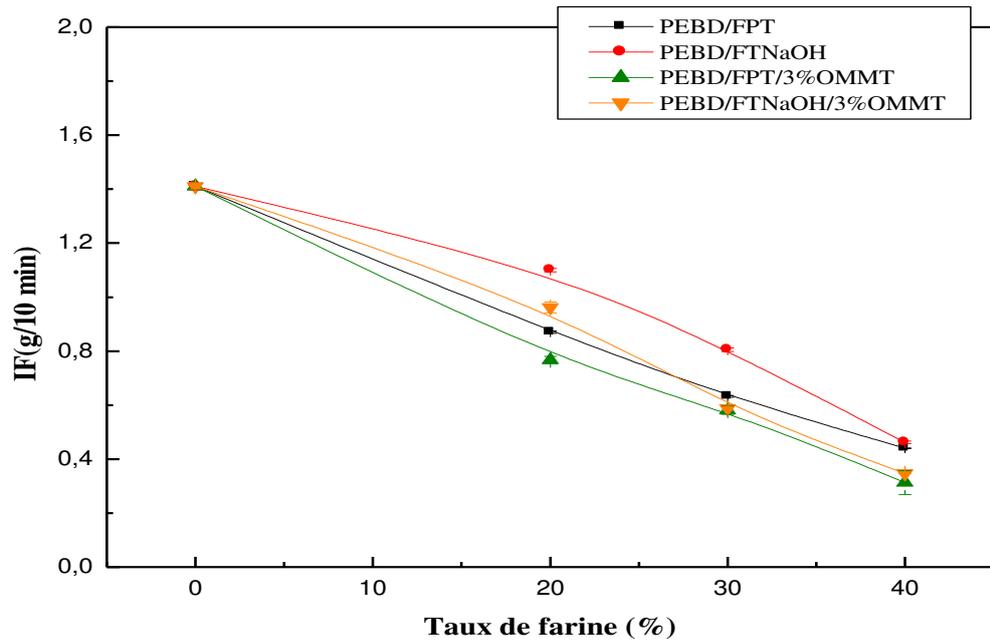


Figure V.39. Variations de l'indice de fluidité des macro-nanocomposites PEBD/Diss /OMMT en fonction du taux de farine prétraitée et traitée par NaOH.

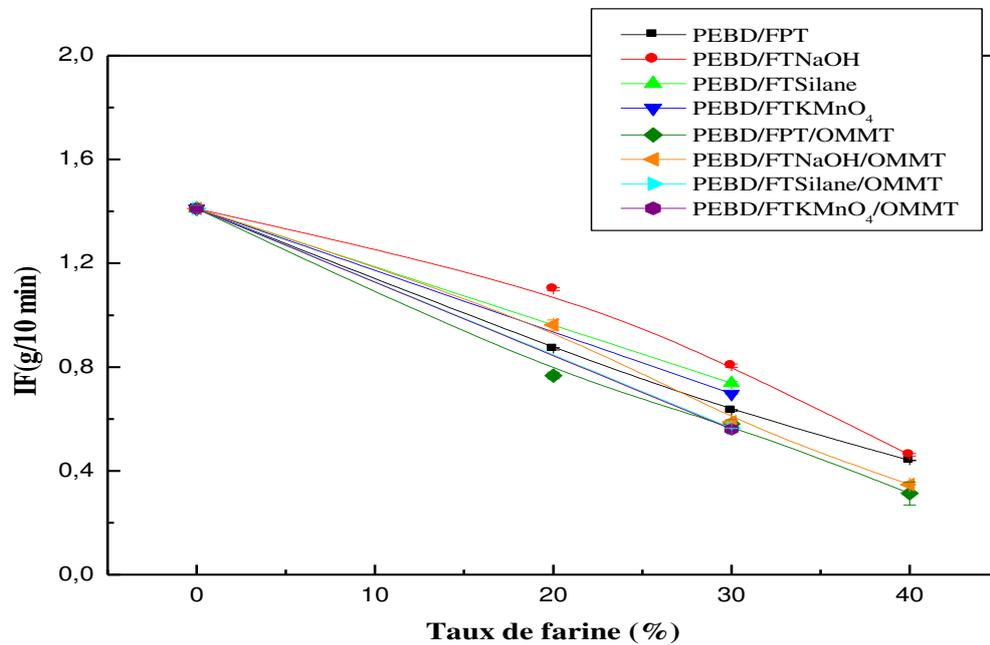


Figure V.40. Variations de l'indice de fluidité des macro-nanocomposites PEBD/Diss /3%OMMT en fonction du taux de farine.

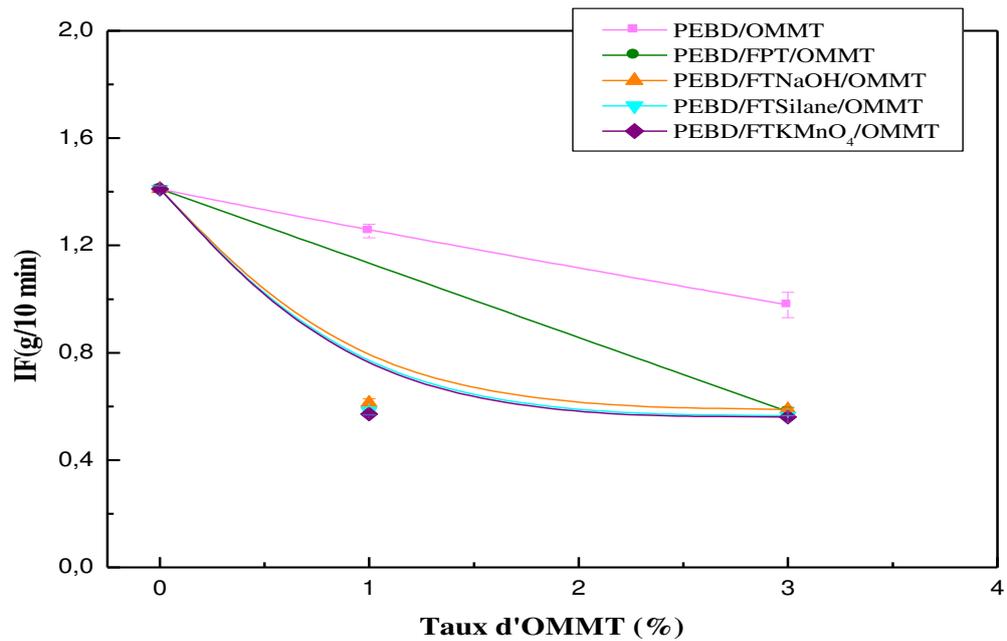


Figure V.41. Variations de l'indice de fluidité des macro-nanocomposites PEBD/ 30% farine de Diss /OMMT en fonction du taux de montmorillonite.

V.6. Test de densité

V.6.1. Densité des composites PEBD/ farine de Diss

a) Effet du taux de farine

La figure V.42 représente l'évolution de la densité des composites PEBD/Diss en fonction du taux de farine de Diss prétraitée. On constate que l'incorporation de la farine de Diss à la matrice polymérique n'a pas d'influence sur la densité du matériau composite malgré que la densité du farine est inférieure à celle de PEBD.

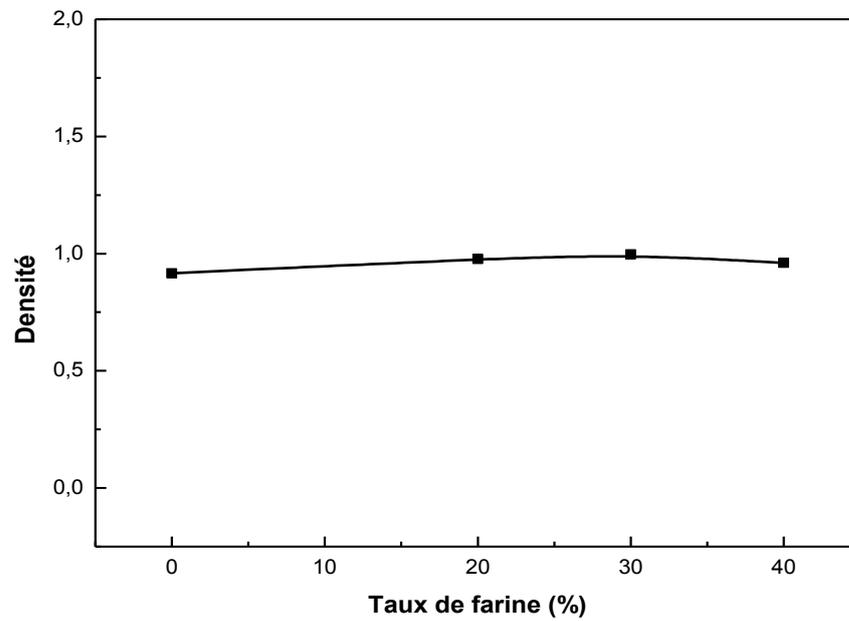


Figure V.42. Variation de la densité des composites PEBD/Diss en fonction du taux de farine prétraitée.

b) Effet du traitement

La figure V.43 représente l'évolution de la densité des composites PEBD/Diss en fonction du taux de farine de Diss prétraitée et traitée. On constate qu'il n'y a pas de variation de la densité des composites PEBD/Diss en fonction du traitement de surface de la charge.

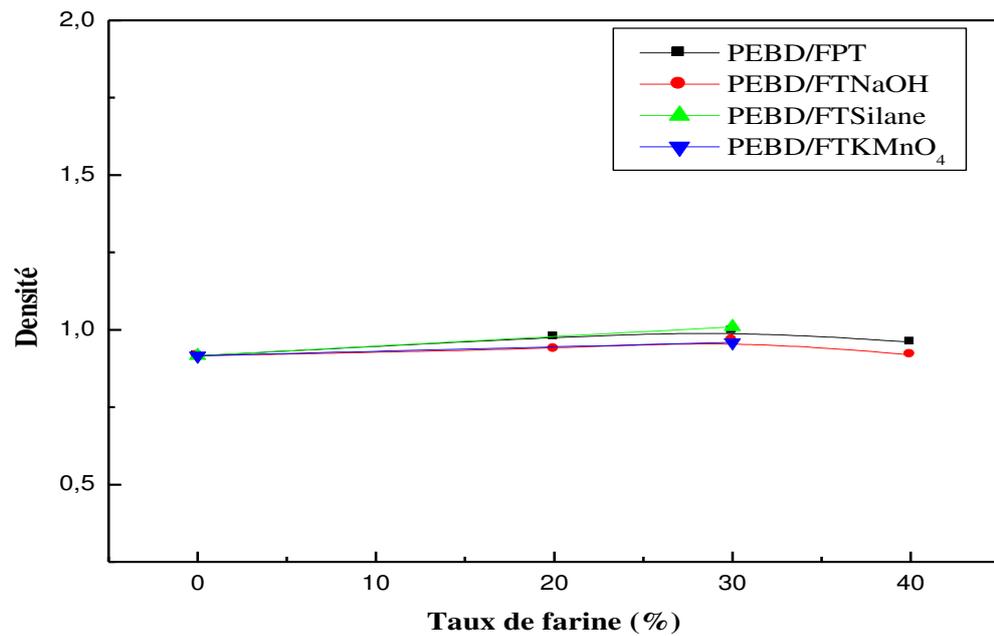


Figure V.43. Variations de la densité des composites PEBD/Diss en fonction du taux de farine prétraitée et traitée.

V.6.1. Densité des macro-nanocomposites PEBD/ farine de Diss/montmorillonite

Les figures V.44 et V.45 présentent les variations de la densité des macro-nanocomposites PEBD/farine de Diss/OMMT en fonction du taux de farine et du taux de la montmorillonite. On observe aussi que l'introduction de l'argile n'a pas d'influence sur la variation de la densité des composites.

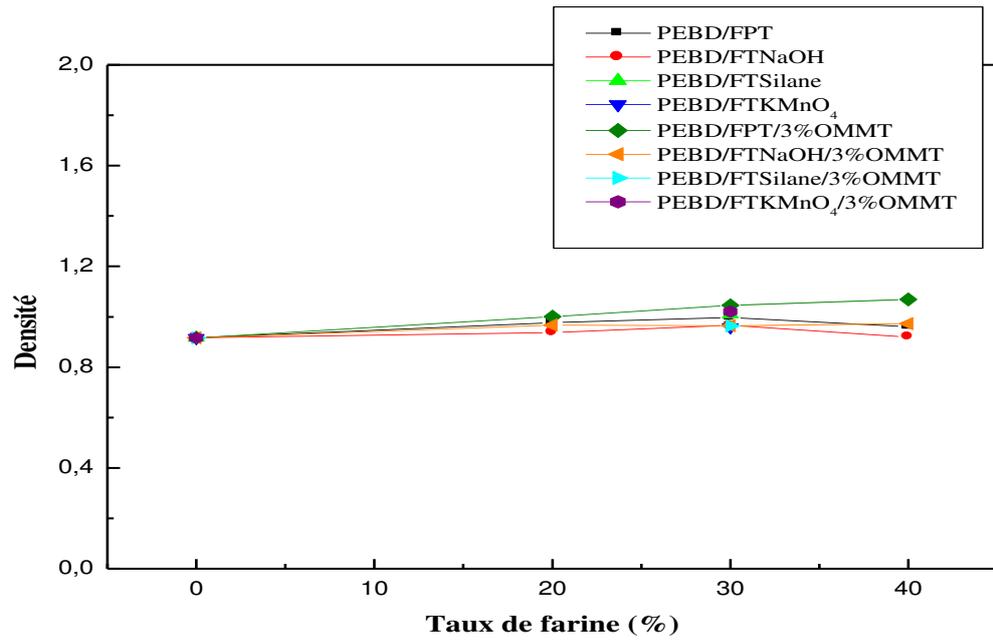


Figure V.44. Variations de la densité des macro-nanocomposites PEBD/Diss /OMMT à 3% de montmorillonite en fonction du taux de farine prétraitée et traitée.

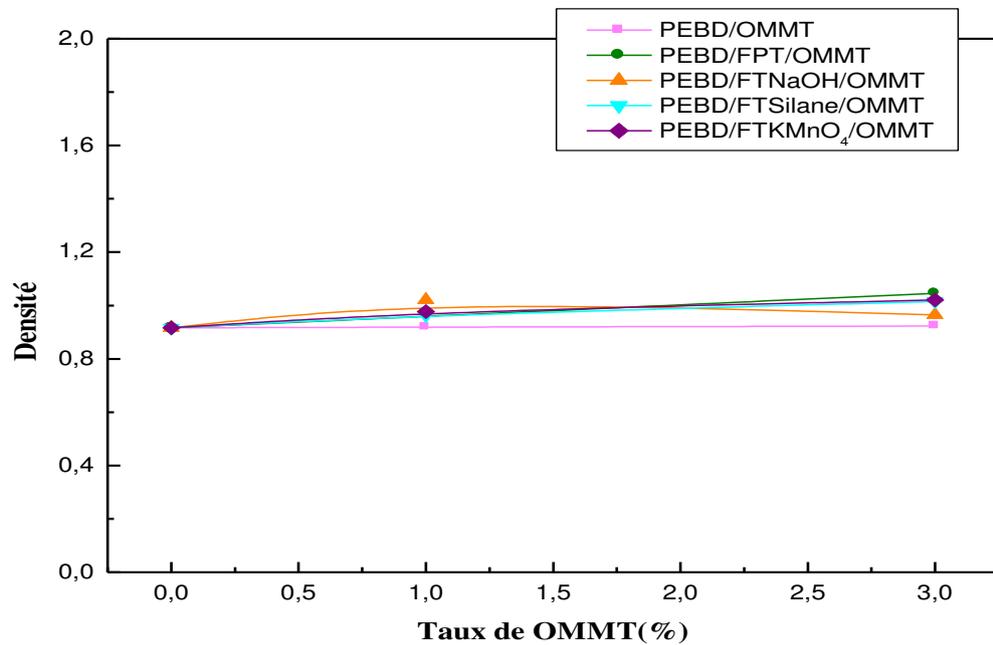


Figure V.45. Variations de la densité des macro-nanocomposites PEBD/Diss/OMMT à 30% de farine prétraitée et traitée en fonction du taux de montmorillonite.

V.7. Propriétés thermiques

V.7.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) des composites PEBD/Diss

Les analyses par DSC ont été réalisées afin d'étudier l'effet de l'introduction de farine de Diss sur le point de fusion et sur le taux de cristallinité de la matrice thermoplastique PEBD.

a) Effet du taux de farine

Le point de fusion (T_f), l'enthalpie de fusion ΔH_m et le taux de cristallinité (χ_c) des composites PEBD/Diss à farine prétraitée sont illustrés sur le tableau V.3.

Les enthalpies de fusion ΔH_m ont été évaluées à partir de l'aire des pics de fusion. Dans cette étude, la valeur retenue pour ΔH_o est celle déterminée par Sirisinha et Meksawat [128], égale à 280 J/g.

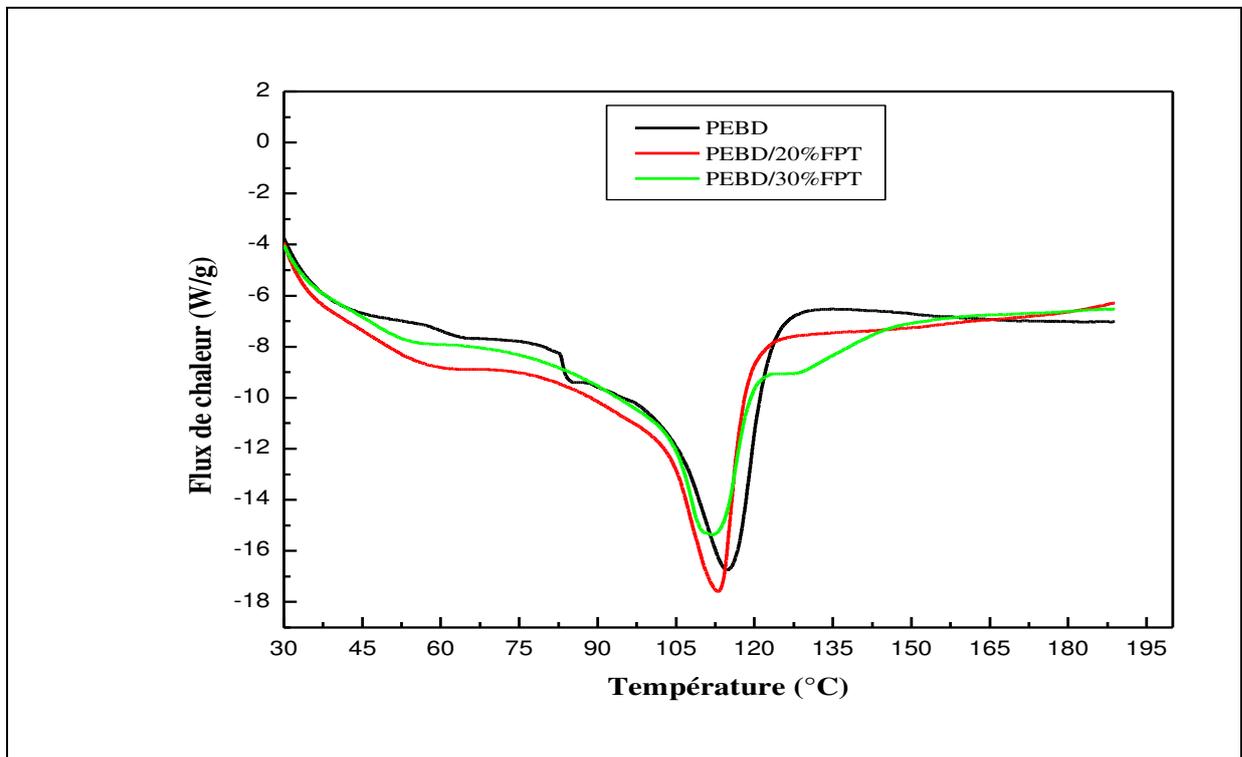


Figure V.46. Thermogrammes DSC du PEBD et des composites PEBD/Diss à farine prétraitée.

D'après les résultats (Figure V. 46 et tableau V.3) on voit que la température de fusion du PEBD diminue légèrement lorsqu'on incorpore la farine de Diss alors que le taux de cristallinité χ_c augmente avec le taux de charge prétraitée. Généralement, l'incorporation de la charge cellulosique dans la matrice polymérique se fait dans la zone amorphe du matériau et

la surface de la charge agit comme des sites de nucléation qui modifie la cinétique de cristallisation du polymère semi- cristallin, on a donc formation de cristaux de taille plus petite ou comportant plus de défauts. La présence des fibres provoque donc la création de cristaux plus nombreux (χ_c augmente).

Tableau V.3. Caractéristiques thermiques déterminées par DSC du PEBD et des composites PEBD/Diss à farine prétraitée.

Formulation	T _f (°C)	ΔH _f (J.g ⁻¹)	χ _c (%)
PEBD	114.79	111.12	39.69
PEBD/20 % FPT	113.03	92.43	41.27
PEBD/30 % FPT	111.87	94.29	48.11

b) Effet du traitement

Les résultats obtenus en calorimétrie différentielle à balayage des composites PEBD/Diss à 30% de farine prétraitée et traitée (Figure V.47 et Tableau V.4) montrent que le traitement n'a pas d'effet notable sur la température de fusion alors que le taux de cristallinité des composites à farine de Diss traitée par NaOH est légèrement supérieur à celui des autres composites ceci pourrait être dû au traitement de la charge qui a éliminé une partie amorphe présentée dans la fibre cellulosique.

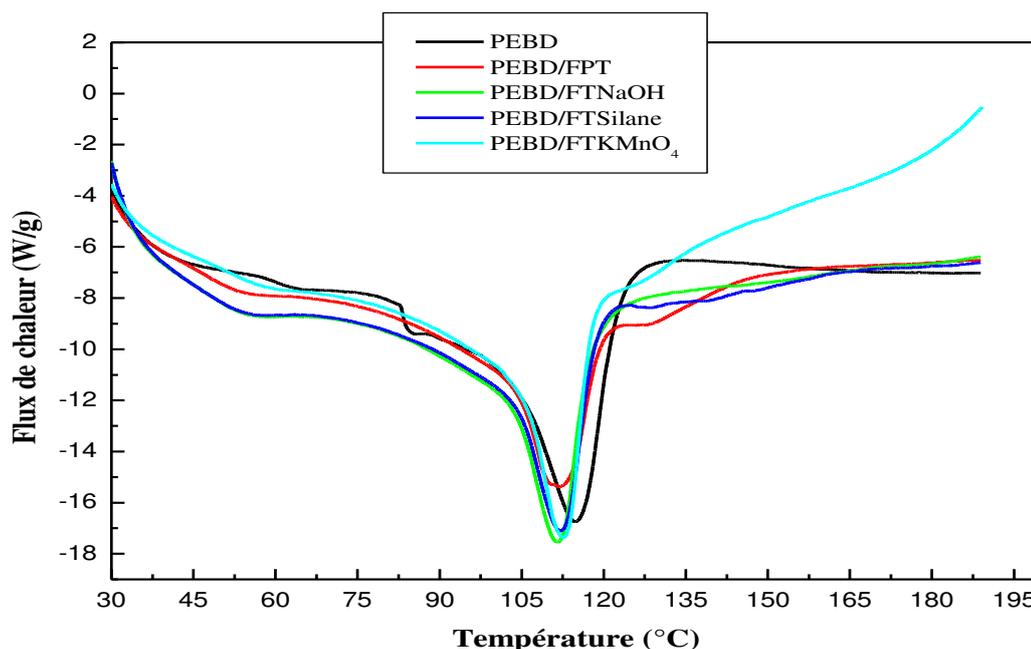


Figure V.47. Thermogrammes DSC du PEBD et des composites PEBD/ 30% farine de Diss prétraitée et traitée

V.7.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) des macro-nanocomposites PEBD/Diss /OMMT

D'après les résultats des thermogrammes des composites qui sont présentés dans les Figures (V.48-V.50) et leurs températures de fusion ainsi que leurs taux de cristallinité qui sont rassemblés dans le tableau V.4, on observe qu'il y a une légère amélioration du taux de cristallinité des composite avec l'incorporation de l'argile par rapport au composites à farine de Diss. En effet, les valeurs de la cristallinité des composites sont proches de celles des composites PEBD/Diss ayant le même taux de fibre, ce qui semble suggérer que le processus de cristallisation de la matrice est principalement dicté par le renfort fibreux farine de Diss, et ce même en présence de la montmorillonite organophile à faible taux.

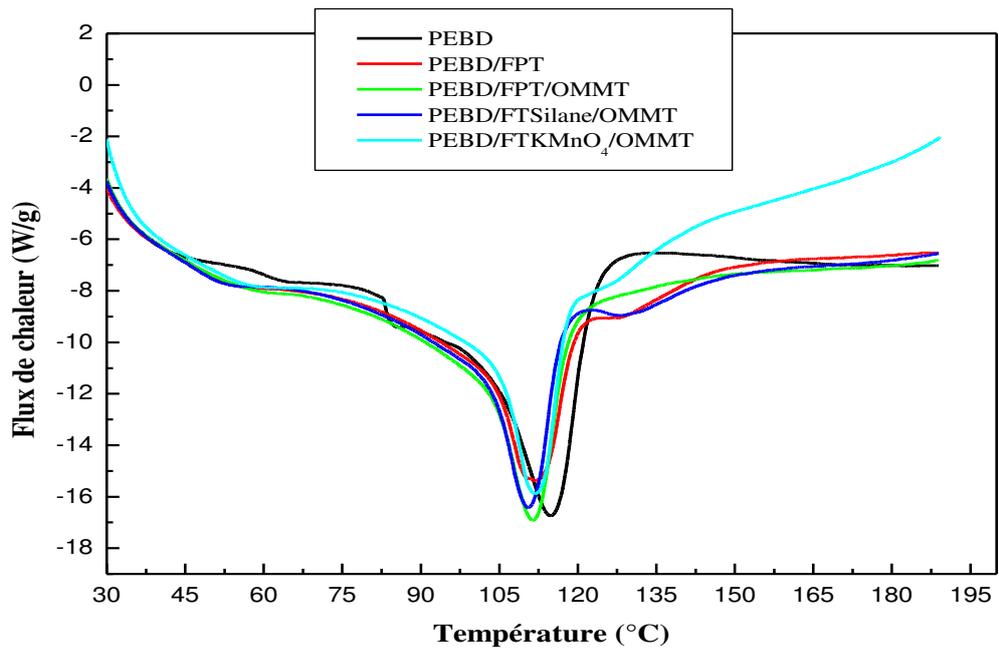


Figure V.48. Thermogrammes DSC des composites PEBD/ à 30% farine de Diss prétraitée et traitée et à 3% d'OMMT.

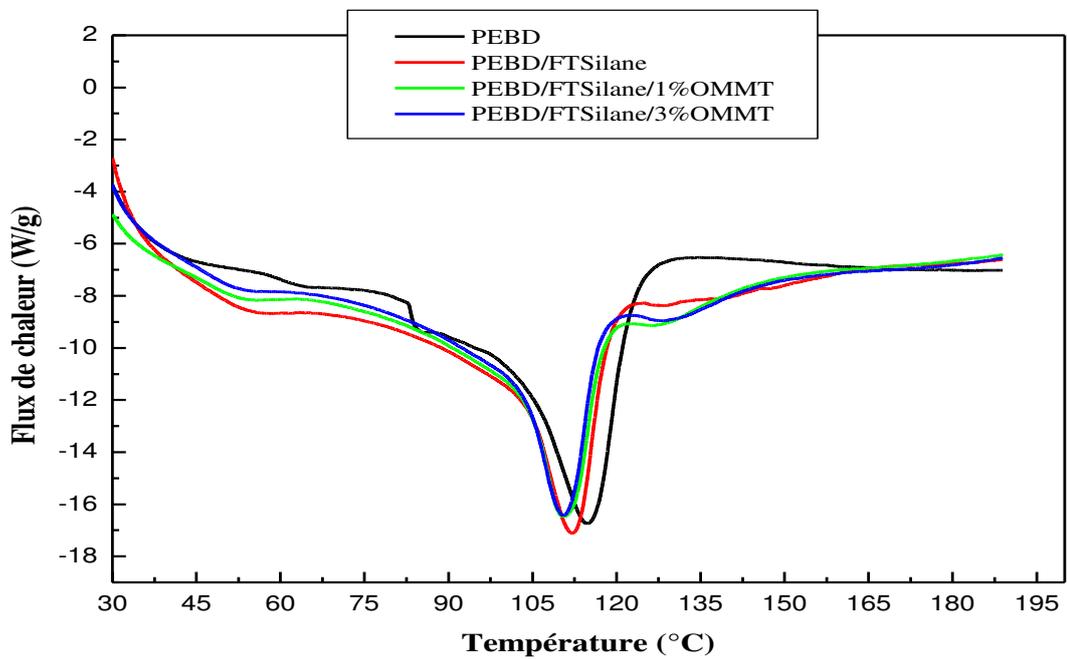


Figure V.49. Thermogrammes DSC des composites PEBD/ à 30% farine de Diss traitée par le Silane et à différents taux d'OMMT.

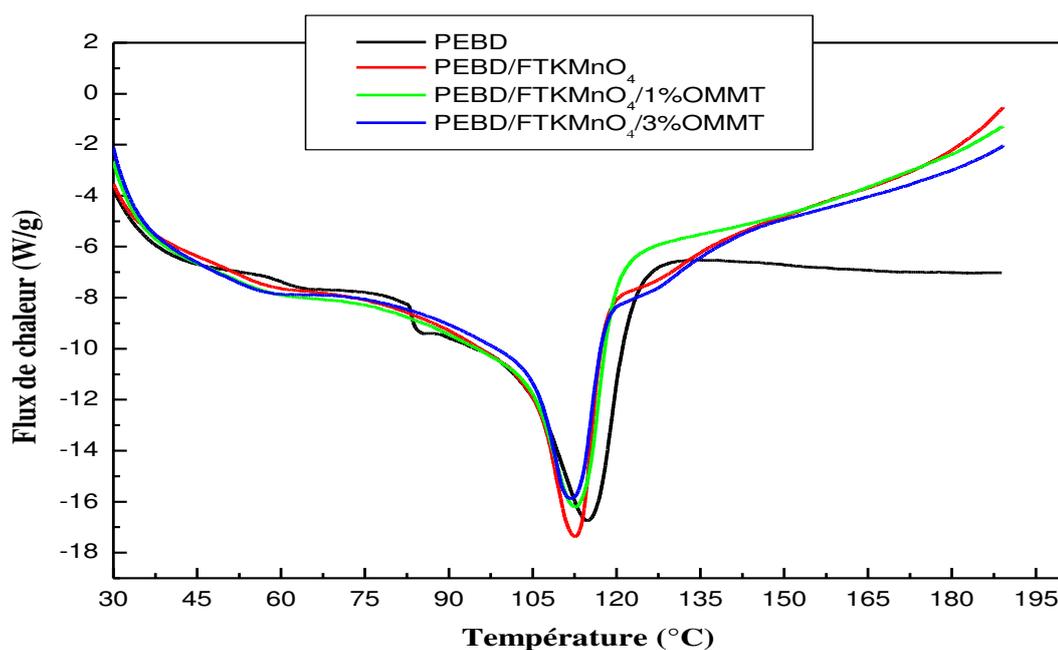


Figure V.50. Thermogrammes DSC des composites PEBD/ à 30% farine de Diss traitée par le KMnO_4 et à différents taux d'OMMT.

Tableau V.4. Caractéristiques thermiques déterminées par DSC des composites PEBD/ Diss prétraitée et traitée, PEBD/Diss /OMMT à 30% de farine de Diss prétraitée et traitée.

Formulation	T_f (°C)	ΔH_f ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	γ_c (%)
PEBD	114.79	111.12	39.69
PEBD/30% FPT	111.87	94.29	48.11
PEBD/30% FTNaOH	111.64	104.68	53.41
PEBD /30% FTSilane	112.09	98.25	50.13
PEBD/30% FTKMnO ₄	112.58	95.44	48.69
PEBD/30% FPT/3% OMMT	111.44	94.00	50.10
PEBD /30% FTSilane /1% OMMT	110.47	100.44	51.98
PEBD /30% FTSilane /3% OMMT	110.55	98.75	52.64
PEBD/30% FTKMnO ₄ /1% OMMT	112.69	98.62	51.04
PEBD/30% FTKMnO ₄ /3% OMMT	111.79	96.87	51.72

V.8. Etude du caractère hydrophilique des composites PEBD/Farine de Diss par le test d'absorption d'eau

V.8. 1. Etude du caractère hydrophilique des composites PEBD/Diss

a) Effet du taux de farine

Au sein d'un matériau composite à matrice polymérique, l'eau interagit avec la matrice, le renfort et les zones interfaciales. La figure **V.51** qui représente les variations du taux d'absorption d'eau en fonction du temps des composites PEBD/farine Diss prétraitée montre que les cinétiques de diffusion de l'eau dans le polymère pur diffèrent de celles obtenues pour le polymère renforcé. La forte hydrophobicité des polyoléfines, explique le faible pouvoir hygroscopique du PEBD.

On remarque aussi que la vitesse d'absorption d'eau des composites au début est rapide, puis elle diminue au fur et à mesure que le temps augmente jusqu'à la saturation après 200 h d'immersion dans l'eau à 25°C où le taux d'absorption d'eau devient constant.

Les tissus végétaux sont, en effet, des matériaux fortement hygroscopiques. Ils peuvent contenir de l'eau sous deux formes: l'eau libre et l'eau liée. Ainsi, les composites PEBD/Diss à un taux de farine élevé ont le taux d'absorption d'eau le plus élevé. La structure macromoléculaire et en particulier les groupes hydroxyles des polysaccharides, fortement hydrophiles, peuvent également accueillir des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogènes et de Van der Waals. L'insertion des molécules d'eau au sein des macromolécules hydrophiles entraîne le gonflement du matériau. Notons que les courbes d'absorption d'eau du composite PEBD/Diss présentent une partie initiale relativement linéaire et un plateau à saturation.

Nos résultats sont conformes avec ceux trouvés par **Pasquini** et ses collaborateurs [124] qui ont caractérisé des composites celluloses à base de polyéthylène basse densité. Aussi les résultats trouvés par **Bessadok** et ses collaborateurs [129] sont en accord avec nos résultats.

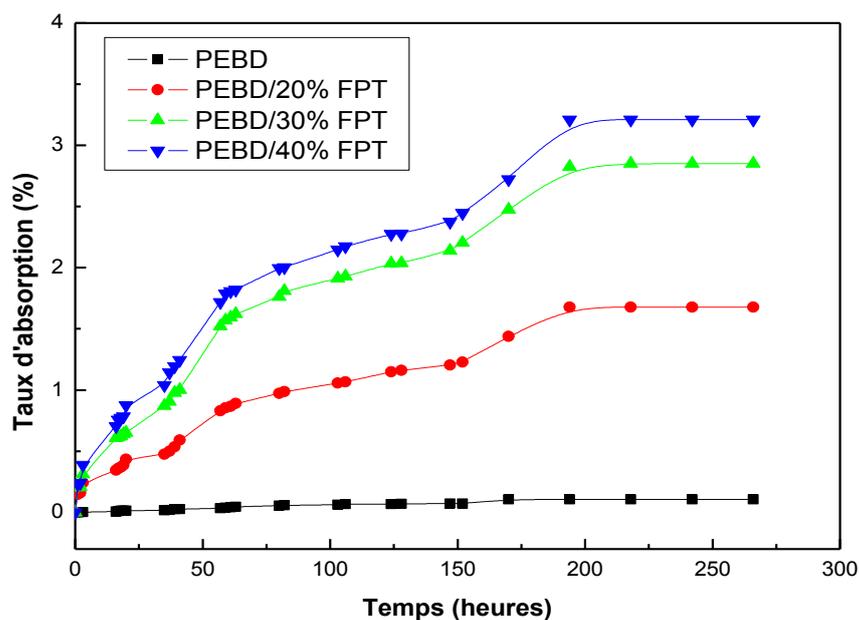


Figure V.51. Variations du taux d'absorption d'eau du PEBD et des composites PEBD/Diss prétraitée en fonction du temps.

b) Effet du traitement

La figure V.52 illustre les courbes d'évolution du taux d'absorption d'eau en fonction du temps, des composites PEBD/30% Diss prétraitée et traitée. Nous remarquons que la décroissance du taux d'absorption d'eau est considérable pour les composites à farine traitée par le silane, grâce à l'amélioration de l'interface charge-matrice des composites PEBD/Diss. alors que le traitement par NaOH a contribué à une légère croissance du taux d'absorption d'eau des composites. Ce comportement est dû à la transformation de la cellulose cristalline native (cellulose I) en cellulose II ayant une structure cristalline différente. La cellulose II a une capacité d'absorption d'eau plus élevée que la cellulose I.

Sous l'effet de l'humidité, une dimension du réseau de la cellulose II augmente du fait de l'entrée de l'eau dans le réseau cristallin. Ceci ne peut pas se produire dans la cellulose I à cause d'un arrangement différent des molécules de cellulose. La présence de la cellulose cristalline II à la place de la cellulose I se traduit donc par une reprise d'eau bien plus élevée.

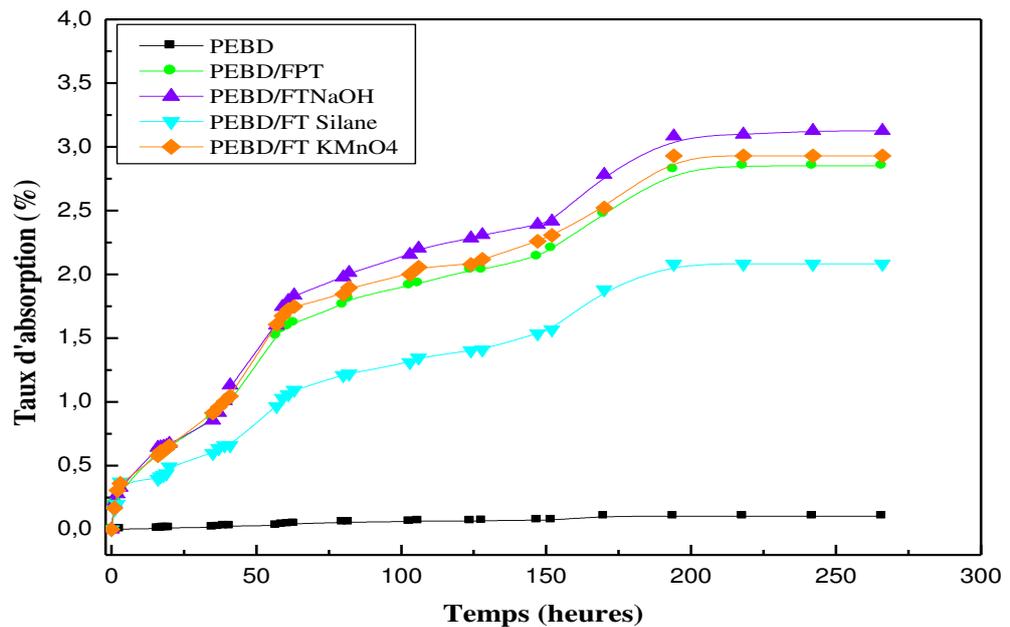


Figure V.52. Variations du taux d'absorption d'eau des composites PEBD/30% Diss prétraitée et traitée, en fonction du temps.

V.8. 2. Etude du caractère hydrophilique des macro-nanocomposites PEBD/Farine de Diss /OMMT par le test d'absorption d'eau

La figure V.53 illustre la courbe d'évolution du taux d'absorption d'eau en fonction du temps, des macro-nanocomposites à 3% de montmorillonite. On remarque qu'il y a une diminution du taux d'absorption d'eau des composites à farine traitée avec l'introduction du 3% de la montmorillonite. L'argile agit comme un milieu de barrière qui empêche la pénétration de l'eau dans les composites de toutes les directions, conduisant ainsi à une diminution de la teneur en eau.

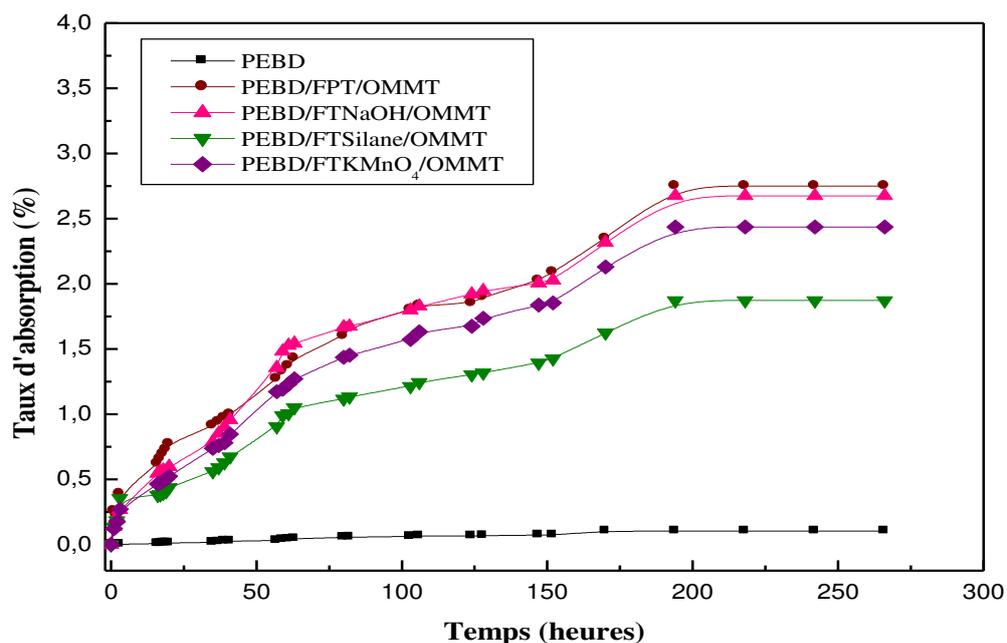


Figure V.53. Variations du taux d'absorption d'eau des macro-nanocomposites PEBD/30%Diss/3%OMMT en fonction du temps.

a) Effet du taux de la montmorillonite

Les figures V.54- V.57 expriment les variations du taux d'absorption d'eau des macro-nanocomposites à différent taux de montmorillonite et à 30% de farine prétraitée et traitée. D'après les figures on remarque que le taux d'absorption d'eau diminue légèrement avec le taux d'argile incorporé dans les composites à farine de Diss. L'explication proposée est que l'ajout d'argile conduit à une réduction de l'absorption d'eau et du gonflement du fait de l'augmentation de la tortuosité et de la diminution des vides, créés par l'introduction des particules de farine de Diss, disponibles pour le stockage de l'eau (l'argile vient occuper ces vides). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Alamri** et ses collaborateurs [130].

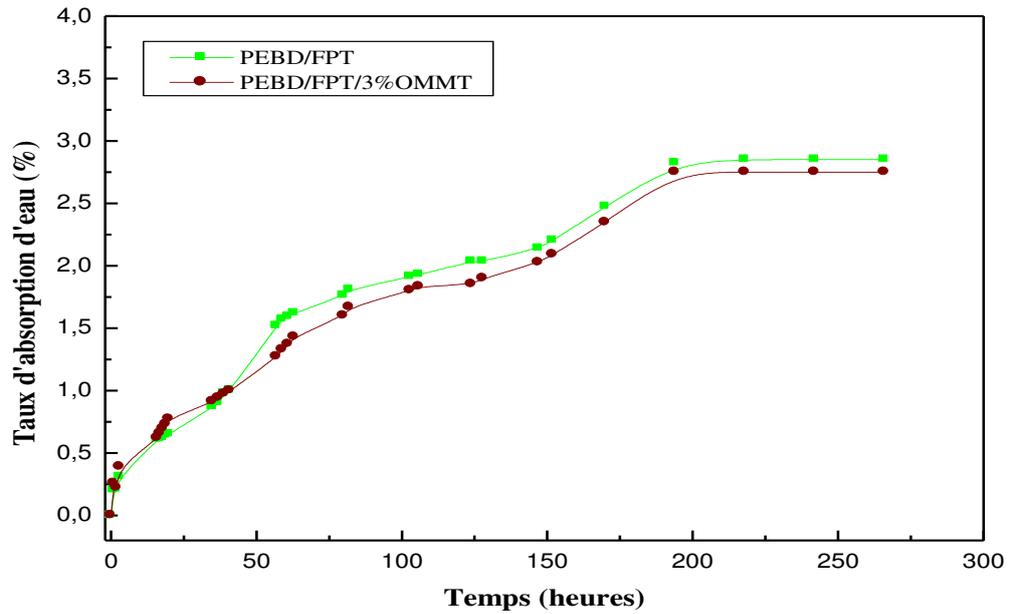


Figure V.54. Variations du taux d'absorption d'eau du PEBD et des macro-nanocomposites PEBD/Diss/OMMT à 30% de farine prétraitée en fonction du temps.

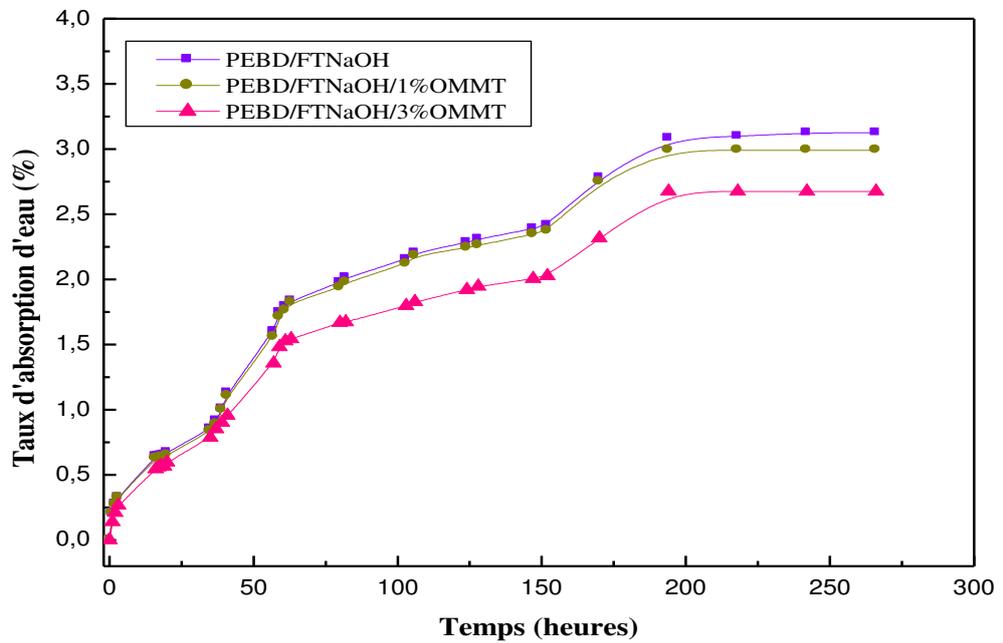


Figure V.55. Variations du taux d'absorption d'eau des macro-nanocomposites PEBD/Diss/OMMT à 30% de farine traitée par NaOH et à différent taux d'OMMT en fonction du temps.

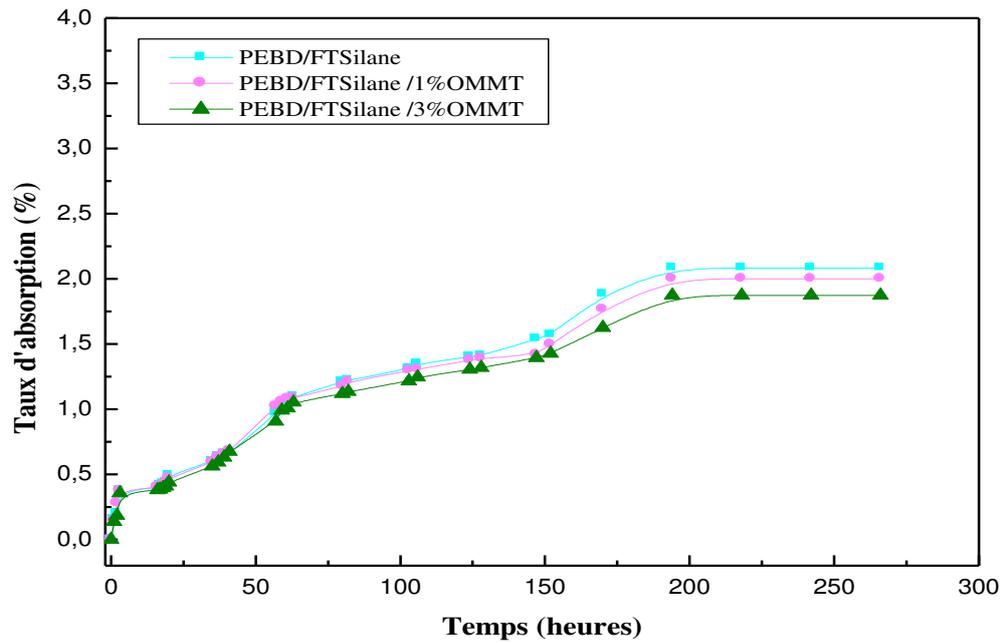


Figure V.56. Variations du taux d'absorption d'eau des macro-nanocomposites PEBD/Diss/OMMT à 30% de farine traitée par le Silane et à différent taux d'OMMT en fonction du temps.

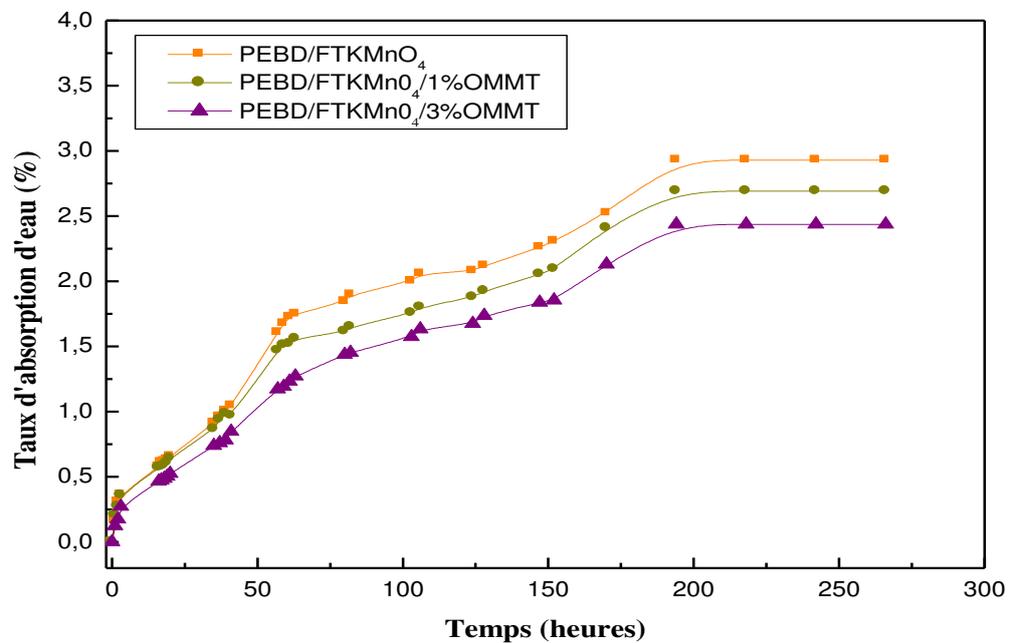


Figure V.57. Variations du taux d'absorption d'eau du PEBD et des composites PEBD/Diss/OMMT à 30% de farine prétraitée et traitée par KMnO₄ et à différent taux de montmorillonite en fonction du temps.

V.9. Effet d'absorption d'eau sur la résistance au choc des composites PEBD/Diss

La figure V.58 montre l'évolution de la résistance au choc des composites PEBD/farine de Diss prétraitée avant et après absorption d'eau. On observe qu'il y a une diminution de la résilience après absorption d'eau. Cette diminution est peut être liée au gonflement de la charge végétale et la création des cavités et des vides au sein de la matrice ce qui affecte l'interface charge/matrice.

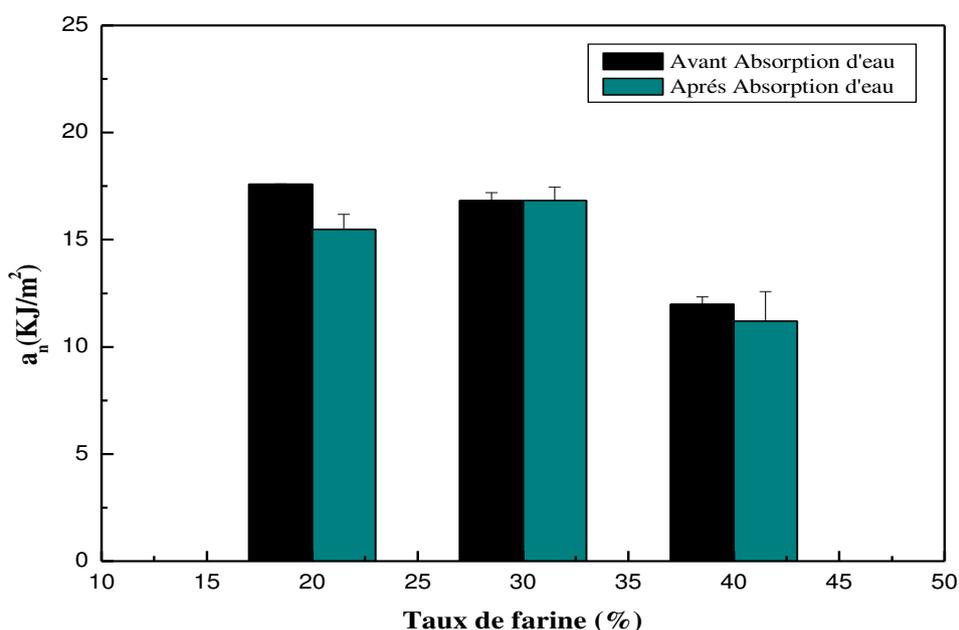


Figure V.58. Variations de la résistance au choc des composites PEBD/farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée avant et après absorption d'eau.

D'après la figure V.59, nous remarquons que l'influence du traitement n'est pas apparent et que ces composites exhibent des résiliences proches de celles des composites contenant le même taux de charge prétraitée. Ceci nous entraîne à conclure que l'effet du taux de charge domine sur celui du traitement.

Pour les composites à farine traitée par le silane et le NaOH (figure V.60) on observe qu'il y a une certaine amélioration de la résilience. Ceci est peut être dû à l'amélioration de l'interface charge matrice et l'effet plastifiant de l'eau absorbée.

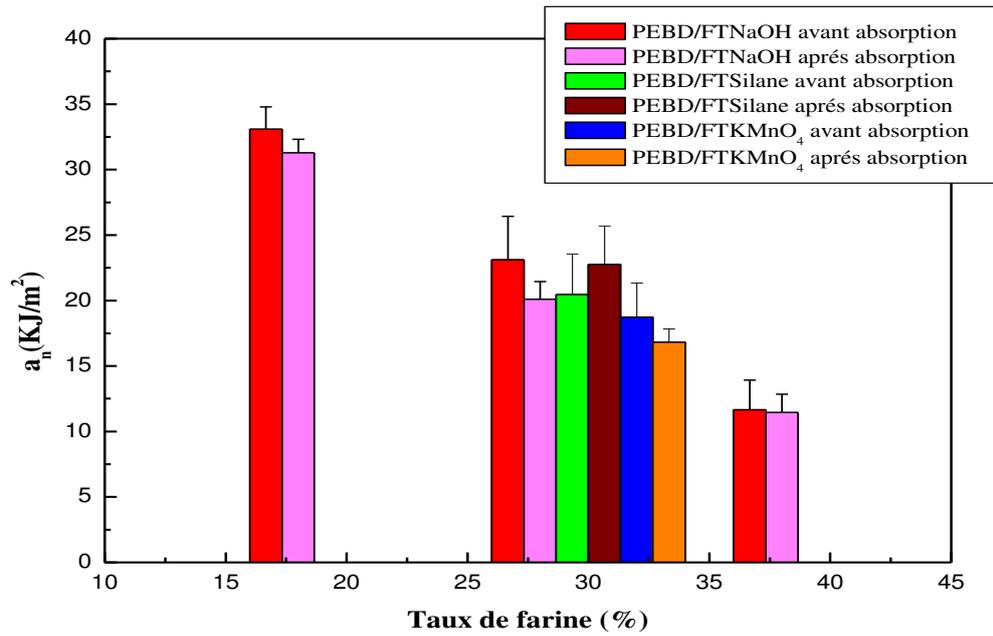


Figure V.59. Variations de la résistance au choc des composites PEBD/Farine de Diss en fonction du taux de farine traitée avant et après absorption d'eau.

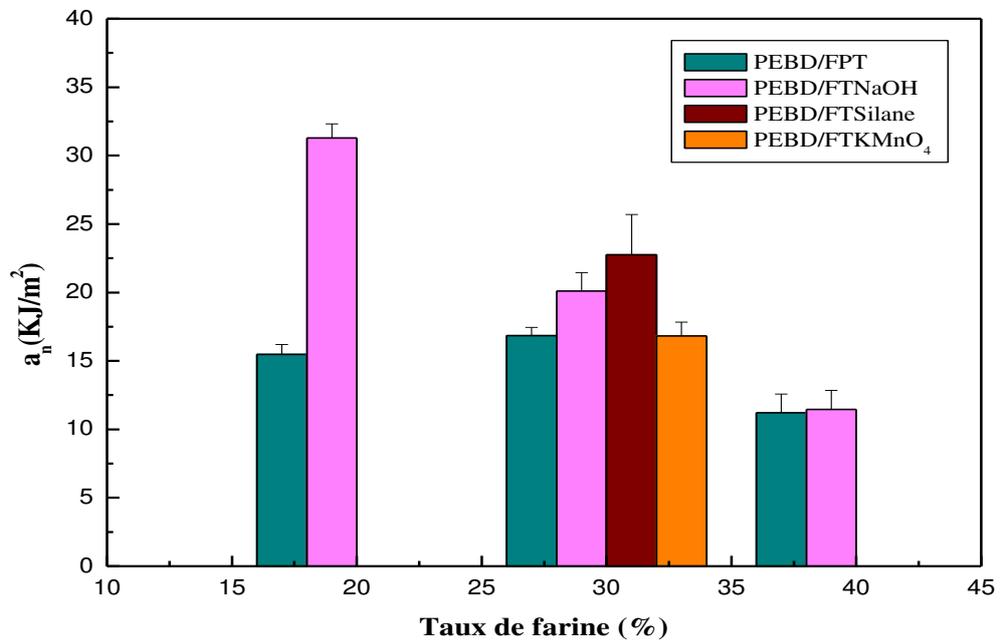


Figure V.60. Variations de la résistance au choc des composites PEBD/Farine de Diss en fonction du taux de farine prétraitée et traitée, après absorption d'eau.

Conclusion générale

Le présent travail avait pour objectif d'élaborer et de caractériser un nouveau matériau composite à base de PEBD et de renfort végétale farine de Diss et nanométrique lamellaire la montmorillonite organophile. La farine de Diss a subi un traitement de surface par NaOH, Silane et KMnO_4 , afin de diminuer son caractère hydrophile et améliorer sa compatibilité avec la matrice PEBD. La caractérisation des composites PEBD/farine Diss et des macro-nanocomposites PEBD/Diss/montmorillonite organophile a été effectuée en fonction de la composition (taux de farine et de montmorillonite) et du traitement de surface de la farine.

Les résultats obtenus en infrarouge ont montré que les différents traitements chimiques de farine de Diss ne semblent pas modifier la forme générale des spectres. Les modifications remarquées c'est la disparition du pic correspondant aux groupements carbonyles $\text{C}=\text{O}$ (1740 cm^{-1}) et la réduction de l'intensité du pic situé à 1247 cm^{-1} grâce à l'élimination d'une partie d'hémicelluloses et de lignines. D'autres part, les spectres IRTF des macro-nanocomposites PEBD/Diss/ 3%OMMT, ont rassemblé seulement les bandes caractéristiques du PEBD, de la farine de Diss et de la montmorillonite.

Les résultats de l'analyse par la diffraction des rayons X de la farine de Diss ont montré que l'indice de cristallinité de la farine de Diss a augmenté avec le traitement, aussi une légère augmentation de la taille des cristallites de farine traitée par rapport à celle prétraitée. D'autres part; les diffractogrammes des composites ont montré que l'incorporation de la farine de Diss et de la montmorillonite organophile n'affectent pas les distances inter-réticulaires et les tailles des cristaux de la matrice PEBD quelque soit les taux de charges incorporés ou le traitement de surface de la farine.

Les résultats de test de traction ont montré des améliorations de la contrainte à la rupture et le module d'élasticité avec le traitement de la farine et l'introduction de la montmorillonite, alors que la déformation à la rupture n'a pas présenté des améliorations.

Le test de choc a montré que la modification de la surface de la charge a montré une légère amélioration de la résilience des composites. L'introduction de la montmorillonite n'a pas d'influence notable sur la résilience des composites à farine prétraitée.

Conclusion générale

La caractérisation rhéologique de différentes formulations des composites a montré une diminution de l'indice de fluidité avec l'augmentation du taux de farine prétraitée ou par l'ajout de la montmorillonite. Le traitement a montré une faible amélioration des valeurs de l'indice de fluidité des composites à farine traitée.

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) des composites a montré que la température de fusion du PEBD a diminué légèrement avec l'incorporation de la farine de Diss prétraitée. Alors que, le taux de cristallinité χ_c a augmenté avec le taux de charge prétraitée, traitée ou avec l'ajout de l'argile.

Le taux d'absorption d'eau dépend du temps et du taux de farine de Diss dans le matériau composite. Le traitement de la farine par le silane a contribué à une diminution du taux d'absorption d'eau. Aussi, les résultats ont montré que le taux d'absorption d'eau a diminué légèrement avec le taux d'argile incorporé dans les composites.

Les études menées sur l'évolution de la résistance au choc après absorption d'eau ont montré une diminution des valeurs de la résilience comparées à ceux des composites avant absorption. Alors que, le traitement de la charge a montré une légère amélioration de la résilience des échantillons des composites après absorption.

Perspectives

Pour une poursuite de ce travail, nous avons formulé les perspectives suivantes:

- Effectuer une caractérisation thermique des composites PEBD/Farine de Diss par l'analyse thermogravimétrique (ATG).
- Faire une étude morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB).
- Cette étude mérite d'être complétée par différentes fractions massiques de renforts dans l'objectif d'obtenir le taux de farine idéale.

Références bibliographiques

[1] C. Baley, Y. Grohens et I. Pillin. « **Etat de l'art sur les matériaux composites biodégradables** ». Revues des composites et des matériaux avancés, Vol.14, 2004, pp. 135-166.

[2] A. Bourmaud¹, C. Morvan et C. Baley. « **Apport de la nanoindentation pour la caractérisation mécanique de fibres végétales** ». Comptes Rendus des JNC 16 -Toulouse Université de Bretagne Sud Toulouse, France, 2009 ,08 p.

[3] D.T. Vi Vi. « **Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non** ». Thèse de doctorat, Université de Grenoble (en co-tutelle avec l'université de Hochiminh Ville, Vietnam), 2011, 189 p.

[En Ligne], disponible sur http://hal.inria.fr/docs/00/65/24/77/PDF/37399_DO.pdf

Consulté le 30/09/2013.

[4] M. Rokbi, H. Osmani. « **L'effet des traitements de surface des fibres sur les propriétés mécaniques de composites Polyester-fibres Alfa** ». 20ème Congrès Français de Mécanique, Besançon, 2011, 263 p.

[5] D.E. Boutine. « **Evaluation de l'activité antioxydante et antibactérienne d'une plante endémique algérienne Ampelodesma mauritanica** ». Mémoire de Magister, Département de Chimie, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2011 ,79 p. [En Ligne], Disponible sur :

<http://biblio.univ-annaba.dz/wp-content/uploads/2014/12/BOUTINE-Djamel-Eddine.pdf>

Consulté le 03/12/2014.

[6] F. Bensadoun. « **Développement et caractérisation d'un procédé de fabrication de composite et biocomposites à base de nanoparticules d'argile et de résine polyester insaturée destinés à l'industrie du transport** ». Mémoire en vue de l'obtention de diplôme de Maîtrise ès sciences appliquées, Département de Génie Mécanique, Université de Montréal, 2011 ,156 p.

[En Ligne], disponible sur http://publications.polymtl.ca/569/1/2011_FaridaBensadoun.pdf

Consulté le 23/10/2013.

- [7] A. Le Duigou. « **Etude des mécanismes d'adhérence entre une fibre de lin et le PLLA- Influence d'un traitement faiblement impactant à l'eau** ». Comptes Rendus des JNC 17 - Poitiers, 2011, 09 p.
- [8] P.C. Georgel. « **Résines époxydes renforcées avec des fibres naturelles** ». Mémoire de maître des sciences, Département de Génie Chimique, Université Laval Québec, Canada, 2009, 121p.
- [9] L. Yahiaoui. « **Caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales (Diss)** ». Mémoire de Magister, Institut d'Optique et de Mécanique de Précision, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, 2011, 96 p.
- [10] A. Roudier. « **Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des fibres de lin** ». Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal Clermont II, 2012, 204 p. [En Ligne], disponible sur <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00741951/document>
- Consulté le 01/11/2013.
- [11] F. Laurans, A. Déjardin, et J. Pilate. « **Physiologie de la formation des parois de fibres de bois** ». revue des composites et des matériaux avancés., Vol.16, 2006 , pp.27-39.
- [12] A. Le Duc. « **Comportement et rupture de fibres cellulosiques lors de leur compoundage avec une matrice polymère** ». Thèse de Doctorat, École nationale supérieure des mines de Paris, 2013, 304 p. [En Ligne], disponible sur http://www.cemef.mines-paristech.fr/sections/recherche/chaire-industrielle/evenements/actualites/manuscrit-anne-duc/downloadFile/file/these-anne_le-duc.pdf?nocache=1400829941.16 .Consulté le 27/10/2014.
- [13] K. Charle et all. « **Etude morphologique d'un composite naturel la fibre de lin** ». Revue des composites et des matériaux avancées., Vol.16, 2006, pp 11-24.
- [14] C. Baley. « **Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites** ». Techniques de l'Ingénieur, Vol. AM 130, n^o 5, 2004, pp 1-10.
- [15] P. Etienne Bourbon, L. Carlsson et J. Anders. « **Matériaux composites à matrice organique** », Edition M²onson Lausanne, 2004, 154 p.
- [16] C. Meirhaeghie « **Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France** », Comptes Rendus de l'ADEME par Fibres Recherche Développement, France ,2011 ,84 p.

- [17] P. A. Faugeras. « **Valorisation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier** ». Thèse de Doctorat, Université de Limoges (en co-tutelle avec l'université de Québec), France, 2012, 144 p. [En Ligne], disponible sur <http://epublications.unilim.fr/theses/2012/faugeras-pierre-antoine/faugeras-pierre-antoine.pdf> Consulté le 22/05/2014.
- [18] S. Bouhank. « **Effet d'absorption d'eau sur le comportement mécanique des composites PP/ farine cellulosique** ». Mémoire de Master, Département de Génie des Procédés, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, 2012, 56 p.
- [19] R. Prat, M. Mosiniak et J.C. Roland. « **La paroi primaire de la cellule végétale** ». Cours de biochimie de l'université Pierre et Marie Curie de Paris, 2002, 05 p.
- [20] P. Colonna. « **La chimie verte** », Edition : Lavoisier, Paris, 2006, p139.
- [21] H. B. Ly. « **Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose** ». Thèse de doctorat, Institut national Polytechnique de Grenoble, France, 2008, 218p. [En Ligne], disponible sur <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00268828/document> Consulté le 01/08/2014.
- [22] S. Bouzouita. « **Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel** ». Thèse de doctorat, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir - Ecole Centrale de Lyon, France, 2011, 179 p.
[En Ligne], disponible sur http://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH_T2260_sbouzouita.pdf
Consulté le 20/12/2013.
- [23] F. Kadri et M. Reggad. « **Influences du taux de fibres, traitement, taux d'absorption d'eau et la température sur les propriétés au choc des composites PP/fibres de Genet d'Espagne** ». Mémoire DEUA, Département Génie des Procédés, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, Algérie, 2007. 48 p.
- [24] M.C. Paiva et all. « **Alfa fibers : Mechanical, morphological and interfacial characterization** ». Composites Science and Technology., Vol .67, 2007, pp.1132-1138.
- [25] R. Belhadj. « **Etudes des propriétés physico-mécaniques des fibres végétales traitées (Alfa)** ». Mémoire d'ingénieur d'Etat, Département d'Optique et Mécanique de Précision, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, Algérie, 2003. 85 p.

- [26] O. Faruka, et all. « **Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010** ». Progress in Polymer Science., Vol. 37, 2012, pp.1552-1596.
- [27] S. Boudjaja, A. Harfouche et W. Chettah. « **Contribution à l'étude de la variabilité géographique chez l'alfa (Stipa tenacissima L.)** ». Revue de l'Institut national de la Recherche Agronomique n° 23, 2009, pp. 7-23.
- [28] S. Ikhlef. « **Etude du Comportement de Composites PEBD/Farine de Genêt d'Espagne Avant et Après Traitement** ». Mémoire de Magister, Département de Génie des Procédés, Université Ferhat Abbas, Sétif 1, Algérie, 2011, 168 p.
- [29] A. Slimani. « **Valorisation des potentialités locales pour un habitat écologique en zone de montagne : cas de la région de Yakouren** ». Mémoire de Magister, Département d'Architecture, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie, 2012, 126 p. [En Ligne], disponible sur <http://www.ummtto.dz/IMG/pdf/MEMOIRE-7.pdf> Consulté le 03/01/2015.
- [30] F. Black. « **Les nanocomposites à matrice polymère** ». Comptes Rendus de l'Agence Rhône-Alpes pour la Maîtrise des Matériaux ,2011 ,63 p.
- [31] F. Abdelli. « **Elaboration et caractérisation de nanocomposites cellulose/montmorillonite** ». Mémoire de Magister, Département de Génie des Procédés Industriel, Université M'hamed Bougara Boumerdes, Algérie, 2008 ,75 p.
- [32] S. Chaoui. « **Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère :Approche expérimentale** ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, Algérie, 2011,152p.
- [33] M. Triaki.«**Influence du taux d'argile sur la stabilité thermique et le comportement des mélanges Polyéthylène haute densité/Polystyrène** ». Mémoire de Magister, Département de Génie des Procédés Industriel, Université M'hamed Bougara Boumerdes, Algérie, 2012 ,106 p.
- [34] M.H. Avila. « **Étude de mélanges ternaires Époxyde/PMMA/Montmorillonite: Elaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés**». Thèse Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2007, 151 p. [En Ligne], disponible sur <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2007ISAL0065/these.pdf> Consulté le 22/05/2014.
- [35] B. Friederchi. « **Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement** ». Thèse de doctorat, Université de Paul Verlaine de Metz, Luxembourg, 2011, 224 p. [En Ligne], disponible sur

<http://docnum.univ-lorraine.fr/public/UPV-M/Theses/2011/Friederich.Blandine.SMZ1112.pdf>

Consulté le 01/12/2014.

[36] A. Vermogen. « **Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires** ». Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2006, 202 p.

[En Ligne], disponible sur

https://tel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/173869/filename/These_AVERMOGEN.pdf

Consulté le 27/10/2014.

[37] C .Boulechfar. « **Synthèse et caractérisation des nanocomposites polyéthylène Haute Densité /Montmorillonite** », mémoire de Magister, Département de Chimie, Université Mentouri Constantine, Algérie , 2007, 134 p.

[38] R. Waché. « **Formulation et caractérisation de Polyéthylène chargé avec des argiles .Propriétés barrière des nanocomposites obtenus** ». Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale, 2004 ,230 p. [En Ligne], disponible sur

http://epubs.surrey.ac.uk/733923/1/Th%C3%A8se_R%C3%A9mi_Wach%C3%A9.pdf

Consulté le 30/05/2013.

[39] J.M. Berthelot.« **Matériaux Composites. Comportement mécanique et analyse des structures** ». 4ème édition, Éditions TEC & DOC Lavoisier, Paris, 2006 ,645 p.

[40] A. Okadaa, M. Kawasumi et K. Toshio. « **Synthesis and characterization of a nylon 6-clay hybrid** ». Polymer Preprints., Vol. 28, 1987, pp. 447-448.

[41] N. Ogata, S. Kawakage et T. Ogihara. « **Poly (vinyl alcohol)-clay and Poly (Ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent** ». Applied Polymer Science., Vol. 66, 1997, pp. 573-581.

[42] K.A. Carrado et Q. Xul. « **In-situ synthesis of polymer-clay nanocomposites from Silicate gels** ». Chemistry of Materials., Vol. 10, 1998, pp. 1440-1445.

[43] D.R. Paul et L.M. Robeson. « **Polymer nanotechnology** ». Nanocomposites Polymer., Vol. 49, n^o15, 2008, pp .3187-3204.

[44] D. Burgentzle et all. « **Solvent-based nanocomposite coatings: I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents** ». Journal of Colloid and Interface Science., Vol. 278, 2004, pp. 26-39.

- [45] P. Pustkova, J. M. Hutchinson, F. Roman et S. Montserrat. « **Homopolymerization effects in polymer layered silicate nanocomposites based upon epoxy resin: implications for exfoliation** ». Journal of Applied Polymer Science., Vol. 114, 2009, pp. 1040-7.
- [46] I. Ortega. « **Fabrication et caractérisation de nanocomposites à matrice époxy** ». Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées Génie mécanique, Ecole Polytechnique, Montréal, Canada, 2008, 263 p.
- [47] P. Kiliaris et C. D. Pasparyides. « **Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy** ». Progress in Polymer Science., Vol. 35, 2010, pp. 902–958.
- [48] K.E. Srawhecker et E. Manias « **Structure and Properties of Poly (vinyl alcohol)/ Na+ montmorillonite nanocomposites** ». Chemistry of Materials., Vol. 12, 2000, pp. 2943-2949.
- [49] W. Xu et all. « **Preparation and crystallization behaviour of PP/PP-g-MAH/Org-MMT nanocomposite** ». European Polymer Journal., Vol. 39, 2003, pp. 1467-1474.
- [50] H.L. Tyan, K.H. Wei et T.E. Hsieh. « **Mechanical properties of clay polyimide (BTDAODA) nanocomposites via ODA-modified organoclay** ». Polymer Science part B: polymer physics., Vol. 38, 2000, pp. 2873-2878.
- [51] D. M. Panaitescu. « **L'effet de l'interface dans les composites de fibres naturelles et de matières plastiques** ». Revue Roumaine de Chimie, Vol .52, 2007, pp . 409-414
- [52] R. Ntenga. « **Modélisation multi-échelles et caractérisation de l'anisotropie élastique de fibres végétales pour le renforcement de matériaux composites** ». Thèse de doctorat, Université de Yaoundé, Cameroun , 2007, 184 p. [En Ligne], disponible sur <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00718126/document> Consulté le 22/10/2013.
- [53] R.G. Raj et B.V. Kokta. « **Mechanical properties of surface-modified cellulose Fiber-thermoplastic composites** ». Journal of Applied Polymer Science., Vol. 38, 1989, pp. 76-87.
- [54] C. Klason, J. Kubat et H.E. Strömvall. « **The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part 1 Filling without processings aids or coupling agents**». International Journal of Polymeric Materials., Vol. 10, n^o3, 1984, pp. 159-187.
- [55] M. Ragoubi. « **Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne** ». Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, Allemagne, 2010,186 p. [En Ligne], disponible sur http://docnum.univ-lorraine.fr/public/SCD_T_2010_0135_RAGOUBI.pdf

Consulté le 18/11/2013.

- [56] A. Ashori et A. Nourbakhsh. « **Reinforced polypropylene composites: Effects of chemical compositions and particle size** ». *Bioresource Technology.*, Vol.101, 2010, pp. 2515-2519.
- [57] W. Wang, M. Sain, et P.A. Cooper. « **Hygrothermal weathering of rice hull / HDPE composites under extreme climatic conditions** ». *Polymer Degradation and Stability.*, Vol. 90, n⁰3, 2005, pp.540 -545.
- [58] M.D.H. Beg et K.L. Pickering. « **Mechanical performance of kraft fiber reinforced Polypropylene composites: Influence of fiber length, fiber beating and hygrothermal ageing** ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.*, Vol.39, n⁰11, 2008, pp. 1748 -1755.
- [59] A. Espert, F. Vilaplana et S. Karlsson. « **Comparison of Water Absorption in Natural Cellulosic Fibres From Wood and One-Year Crops in Polypropylene Composites and its Influence on their Mechanical Properties** ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.*, Vol. 35, n^o 11, 2004, pp. 1267-1276.
- [60] A. Bourmaud et C. Baley. « **Effects of thermo mechanical processing on mechanical properties of biocomposite flax fibers evaluated by nanoindentation** », *Polymer Degradation and Stability.*, Vol.95, n⁰9, 2010, pp. 1488-1494.
- [61] T.P. Mohan et K. Kanny. « **Water barrier properties of nanoclay filled sisal fiber reinforced epoxy composites** ». *Composites: Part A, Applied Science and Manufacturing.*, Vol. 42,n⁰4, 2011, pp. 385-393 .
- [62] R. Kumar, K. M. Yakabu, et R. D. Anandjiwala. « **Effect of montmorillonite clay on flax fabric reinforced poly lactic acid composites with amphiphilic additives** ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing .*, Vol.41, n⁰11,2010, pp.1620-1627.
- [63] T. D. Hapuarachchi et T. Peijs. « **Multiwalled carbon nanotubes and sepiolite nanoclays as flame retardants for polylactide and its natural fibre reinforced composites**». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.*, Vol. 41, n⁰8, 2010, pp. 954-963.

- [64] L.Y. Lin. « **Preparation and characterization of layered silicate/glass fiber/epoxy hybrid nanocomposites via vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM)** ». Composites Science and Technology., Vol. 66, 2006, pp. 2116-2125.
- [65] M. J. Clifford et T. Wan. « **Fiber reinforced nanocomposites: Mechanical properties of PA6/clay and glass fiber/PA6/clay nanocomposites**». Polymer., Vol. 51, 2010, pp. 535-539.
- [66] E. Bozkurt, E. Kaya et M. Tanoglu. « **Mechanical and thermal behavior of non-crimp glass fiber reinforced layered clay/epoxy nanocomposites** ». Composites Science and Technology., Vol. 67, 2010, pp. 3394-3403.
- [67] S. Z. Shen et al. « **The effects of Clay on fire performance and thermal mechanical properties of woven glass fiber reinforced polyamide 6 nanocomposites** ». Composites Science and Technology., Vol. 70, 2010, pp. 2063-2067.
- [68] Y. Yoo, M.W. Spencer et D.R. Paul. « **Morphology and mechanical properties of glass fiber reinforced Nylon 6 nanocomposites** ». Polymer., Vol. 52, 2011, pp. 180-190.
- [69] Y. Xu et S. Van Hoa. « **Mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy/clay Nanocomposites** ». Composites Science and Technology., Vol. 68, 2008, pp. 854-861.
- [70] S. U. Khan, M. Arshad, R. Hussain et J. K. Kim, « **Fatigue damage behaviors of carbon fiber-reinforced epoxy composites containing nanoclay** ». Composites Science and Technology., Vol. 70, 2010, pp. 2077-2085.
- [71] Y. Zhou, F. Pervin et V. K. Rangari. « **Influence of montmorillonite clay on the thermal and mechanical properties of conventional carbon fiber reinforced composites**». Journal of Materials Processing Technology., Vol. 191, 2007, pp. 347-351.
- [72] Y. Lei, et al. « **Influence of nanoclay on properties of HDPE/wood composites** ». Journal of Applied Polymer Science., Vol. 18, 2007, pp. 1425-1433.
- [73] B. Kord, A. H. Hemmasi et I. Ghasemi. « **Properties of PP/wood flour/organomodified montmorillonite nanocomposites** ». Wood Science Technologie., Vol. 45, 2011, pp. 111-119.
- [74] B. K. Deka et T.K. Maji . « **Effect of coupling agent and nanoclay on properties of HDPE, LDPE, PP, PVC blend and Phargamites karka nanocomposite** ». Composites Science and Technology., Vol. 70, 2010, pp. 1755-1761.

[75] A. Benmabrouk. « **Elaboration de nanocomposites a base de whiskers cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ** ». Thèse de Doctorat , Institut polytechnique Grenoble(en co-tutelle avec l'université de Sfax ,Tunisie),France, 2011, 250 p.

[En Ligne], disponible sur <https://www.hal.inserm.fr/tel-00721813/document>

Consulté le 06/11/2013.

[76] D. M. Panaitescu. « **L'Effet de l'interface dans les composites de fibres naturelles et de matières plastiques** ». Revue Roumaine de Chimie., Vol .52, n^o4, 2007, pp. 409-414.

[77] F.G. Torres et M.L. Cubillas. « **Study of the Interfacial Properties of Natural Fibre Reinforced Polyethylene** ».Polymer Testing., Vol. 24, n^o 6, 2005, pp. 694-698.

[78] S. Berlioz. « **Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites** ». Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble1, France, 2007, 294p. [En Ligne], disponible sur

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00266895v2/document> .Consulté le 31/12/2014.

[79] J.F De Deus., S.N Monteiro.et J.R.M. d'Almeida. « **Effect of drying, molding pressure, and strain rate on the flexural mechanical behavior of piassava (Attalea funifera Mart) fiber–polyester composites** ». Polymer Testing., Vol. 24, 2005, pp. 750-755.

[80] K.Y. Lee et A. D. Bismarck. « **Greener Surface Treatments of Natural Fibres for the Production of Renewable Composite Materials, in Cellulose Fibres** ». In Cellulose Fibers Chapitre 6, Bio- and Nano-Polymer Composites, Edition: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011, p.155-178.

[81] X. Yuan, K. Jayaraman et D. Bhattacharyya. « **Effects of plasma treatment in enhancing the performance of wood fiber-polypropylene composites** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing., Vol. 35,n^o12, 2004, pp. 1363-1374.

[82] Y. Seki et all. « **The influence of oxygen plasma treatment of jute fibres on mechanical properties of jute fiber reinforced thermoplastic composites** ». In 5th International Advanced Technologies Symposium, Karabuk, Turkey. 2009, pp. 1-4.

[83] M.N. Belgacem, P. Bataille et S. Sapiha « **Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites**». Journal of applied polymer science., Vol. 53, n^o 4, 1994, pp. 379-385.

- [84] M. Ragoubi et all. « **Impact of corona treated hemp fibers onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof** ». Industrial Crops and Products., Vol. 31,n^o 2, 2010, pp. 344-349.
- [85] H.U. Zaman, et all. « **Effect of gamma radiation on the performance of jute fabrics-reinforced polypropylene composites** ». Radiation Physics and Chemistry,.Vol.78, 2009, pp.986-993.
- [86] J. Gassan. et V.S. Gutowski. « **Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites** ». Composites Science and Technology., Vol. 60, 2000, pp. 2857-2863.
- [87] I. Adoui et R. Harrache. « **Etude des Propriétés Mécaniques, Rhéologiques, Morphologiques et Structurales du Composite Biodégradable** ». Mémoire de l'ingénieur D'Etat, Département de Génie des Procédés, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, 2009,61p.
- [88] D. Ray et al. « **The mechanical properties of vinyl ester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibers** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing., Vol. 32, 2001, pp. 119-127.
- [89] I. Taha, L. Steuernagel et G. Ziegmann « **Optimization of the alkali treatment process of date palm fibres for polymeric composites**». Composite Interfaces., Vol.14, n^o7-9, 2007, pp.669-684.
- [90] S. Mishra et all. « **Studies on Mechanical Performance of Biofiber/Glass Reinforced Polyester Hybrid Composites** ». Composites Science and Technology., Vol. 63, 2003, pp. 1377- 1385.
- [91] Y. Xie et all. « **Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing., Vol. 41, n^o 7, 2010, pp. 806-819.
- [92] S. Nekkaa . « **Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de Polypropylène renforcé par une fibre végétale locale** ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, 2007, 148 p.

- [93] N. Djilali. « **Etude et Valorisation du Grignon d'Olive dans le Domaine des Composites** ». Thèse de magister, Département de Génie des Procédés, Université A/Mira Béjaia Algérie, 2008, pp. 61-86.
- [94] H. Demir, U. Atikler et D. Balköse. « **The Effect of Fiber Surface Treatments on the Tensile and Water Sorption Properties of Polypropylene- Luffa Fiber Composites** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing., Vol. 37, n° 3, 2006, pp. 447-456.
- [95] K. L. Pickering et all. « **Optimising industrial hemp fiber for composites** ». Composites Part A: Applied Science and Manufacturing., Vol. 38, n° 2, 2007, pp. 461-46.
- [96] M.S. Sreekala. « **Oil palm fiber reinforced Phenol Formaldehyde Composites: Influence of fiber Surface modifications on the Mechanical Performance** ». Applied Composite Materials., Vol.7, 2000, pp. 295-329.
- [97] A. P. Haseena, G. Unnikrishnan et G. Kalaprasad « **Dielectric properties of short sisal/coir hybrid fiber reinforced natural rubber composites**». Composite Interfaces., Vol.14, n°7-9, 2007, pp.763-786.
- [98] P. A. Sreekumar « **Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding** ». Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 40, 2009, pp. 1777-1784.
- [99] A. K. Rana, et all. « **Studies of Acetylation of Jute Using Simplified Procedure and Its Characterization** ». Journal of Applied Polymer Science., Vol. 64, n° 8, 1997, pp. 1517-1523.
- [100] C. Albano, J. Gonzalez et M. Ichazo. « **Thermal stability of blends of polyolefins and sisal fiber** ». Polymer Degradation and Stability., Vol.66, 1999, pp. 179-190.
- [101] X. Chen et all. « **Synthesis of covalently bonded cellulose derivative chiral stationary phases with a bifunctional reagent of 3-(triethoxysilyl) propyl isocyanate** ». Journal of Chromatography A, Vol. 10, n° 2, 2003, pp. 185 -194.
- [102] A. Karmarkar et all. « **Mechanical properties of wood–fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group** ». Composites: Part A, Applied Science and Manufacturing., Vol. 38, 2007, pp. 227-233.

- [103] X. Colom, F. Carrasco, et J. Canavate, « **Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites** ». Composites Science and Technology., Vol. 63, n^o2, 2003, pp. 161-169.
- [104] R. G. Raj, B. V. Kokta et C. Daneault « **A comparative study on the effect of aging on mechanical properties of LLDPE–glass fiber, mica, and wood fiber composites** ». Journal of Applied Polymer Science., Vol. 40, n^o 5-6, 1990, pp. 645-655.
- [105] R.G .Raj et B.V. Kokta « **Reinforcing high density polyethylene with cellulosic fibers I: The effect of additives on fiber dispersion and mechanical properties** ».Polymer Engineering Science., vol. 31, n^o18, 1991, pp. 1358-1362.
- [106] D.M Panaitescu et all. « **Polymer composites with cellulose microfibrils** ».Polymer Science and Engineering., Vol. 47, n^o 8, 2007, pp. 1228 -1234.
- [107] W.G. Glasser et all. « **Fiber-reinforced cellulosic thermoplastic composites** ». Journal of Applied Polymer Science., Vol. 73, n^o7, 1999, pp.1329-1340.
- [108] S. Aldrich. « **Montmorillonite organophile** »: Nanoclay 682640. Fiche Technique.
- [109] D. Sedan. « **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, 2007,129 p.
- [En Ligne], disponible sur:
<http://epublications.unilim.fr/theses/2007/sedan-david/sedan-david.pdf> Consulté le07/01/2014
- [110] M. Zahedi et all. « **Organo-modified montmorillonite reinforced walnut shell/polypropylene composites** ». Materials and Design., Vol. 51, 2013, pp. 803-809.
- [111] Y. Seki et all. « **Extraction and properties of Ferula communis (chakshir) fibers as novel reinforcement for composites materials** ». Composites Part B: Ennerging., Vol. 44, 2013, pp. 517-523.
- [112] ISO. « **Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)** ». EN ISO 11357-1:1997 F, Bruxelles, 1997, 01p.
- [113] A. Arbelaiz et all. « **Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly(3-caprolactone) composites: Influence of matrix modification and fibre content** ». Carbohydrate Polymers., Vol. 64 , 2006, pp. 224–232.

- [114] Xiang Li et all. «**The utilization of bamboo charcoal enhances wood plastic composites with excellent mechanical and thermal properties** ». *Materials and Design.*, Vol. 53, 2014, pp. 419 -424.
- [115] A.N. Benítez, M.D. Monzón et I. Angulo, « **Treatment of banana fiber for use in the reinforcement of polymeric matrices** ». *Measurement.*, Vol. 46, 2013, pp.1065-1073.
- [116] R. Alfredo, M. Araujob et V.D. Souza. « **Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites** ». *Industrial Crops and Products.*, Vol. 43 , 2013, pp. 529-537.
- [117] M. Sarikanat « **Determination of properties of Althaea officinalis L. (Marshmallow) fibres as a potential plant fibre in polymeric composite materials** ». *Composites Part B: Ennerging .*, Vol. 57, 2014, pp.180-186.
- [118] M. Souakir « **Caractérisations des composites hybrides PEHD /fibre PET/ montmorillonite organophile : Étude des effets de la composition et du traitement de surface** ». *Mémoire de Magister, Département de Génie des Procédés, Université Ferhat Abbas, Sétif 1, Algérie, 2014, 105p.*
- [119] P Saha et all. « **Enhancement of tensile strength of lignocellulosic jute fibers by alkali-steam treatment** ». *Bioresource Technology.*, Vol. 101, 2010, pp. 3182-3187.
- [120] D.R. Mulinari et all. « **Sugarcane bagass cellulose /HDPE composites obtained by extruction** ». *Composites Science and Technology.*, Vol. 69, 2009, pp. 214-9.
- [121] H.N. Dhakal, Z.Y. Zhang et N. Bennett. « **Influence of fiber treatment and glass fiber hybridization on thermal degradation and surface energy caracterisation of hemp/unsaturated polyester composites** ». *Composites Part B: Ennerging.*, Vol. 43, 2012, pp.2757-2761.
- [122] P. Matheus, P. Vinicios, et Z. Mara. « **Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in Wood pulp obtained by two pulping process** ». *Polymer Degradation and Stability.*, Vol. 96. 2011, pp. 679-685.
- [123] F.Z. Arrakhiz et all. « **Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene** ». *Materials and Design.*, Vol. 43, 2013, pp. 200-205.

- [124] D. Pasquini et al. « **Surface esterification of cellulose : Processing and characterization of low-density polyethylene cellose fibers composite** ». Composite Science and Technology., Vol. 68, 2008, pp. 193-201.
- [125] P.J. Herrera-franco et A .valadez- gonzales. « **A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites** ». Composites Part B: Engineering., Vol. 68, 2005, pp.597-608.
- [126] G. Han, Y. Lei, et Q. Wu. « **Bamboo–Fiber Filled High DensityPolyethylene Composites: Effect of Coupling Treatment and Nanoclay** ». Journal of polymers and the environment., Vol. 16, N. 2, 2008, pp. 123-130.
- [127] Y .Lei, Q .Wu, C.M Clemons et F .Yao. « **Influence of nanoclay on properties of HDPE/wood composites** ». Journal of Applied Polymer Science., Vol.18, 2007, pp. 1425-1433.
- [128] K. Sirisinha et D. Meksawat. « **Comparaison in Processability, Mechanical and Thermal Properties of Ethylene-Octene Copolymer Crosslinked by Different Techniques** ». Journal of Applied Polymer Science .,Vol. 93,2004, pp.1179-1185.
- [129] A. Bessadok et al. « **Effect of Chemical Treatments of Alfa (Stipa Tenacissima) Fibers on Water-Sorption Properties** ». Composites Science and Tehnology.,Vol. 67 ,2007, pp.685-697.
- [130] H. Alamri et I.M. Low « **Effect of water absorption on the mechanical properties of nanoclay filled recycled cellulose fiber reinforced epoxy hybrid nanocomposites** ».Composites: Part A, Applied Science and Manufacturing., Vol. 44 ,2013,pp. 23-31.

Résumé:

Le sujet de cette recherche porte sur l'élaboration et la caractérisation des nanocomposites polyéthylène basse densité/farine de Diss/montmorillonite (PEBD/Diss/OMMT) à différents taux de farine prétraitée, traitée et de montmorillonite.

L'étude s'est essentiellement basée sur la mise en évidence les effets du taux de farine, de montmorillonite et le traitement de la farine végétale par le NaOH, le silane et le KMnO₄ sur les propriétés structurales, mécaniques, thermiques et rhéologiques des composites.

Les résultats ont montré qu'il à une légère amélioration des propriétés des composites à farine traitée que celle des composites à farine prétraitée. L'introduction de la montmorillonite a conduit également, à une faible amélioration des propriétés mécaniques et une légère réduction du taux d'absorption d'eau.

Mots clés : Farine de Diss, Montmorillonite organophile, Polyéthylène basse densité, Traitement de surface.

Abstract:

The subject of this research focused on the development and characterization of low density polyethylene / Diss flour / montmorillonite (LDPE / Diss / OMMT) composite at various pretreated, treated Diss flour and montmorillonite. The study based essentially on the demonstration of the effects of flour content, montmorillonite and treatment of flour with the NaOH, the silane and KMnO₄ on the structural, mechanical, thermal and rheological properties of the composites. The results show that a slight improvement of properties of composite with treated flour as pretreated ones. The montmorillonite introduction also led to a slight improvement in the mechanical properties and a slight reduction in water absorption rate.

Key words: Diss flour, Low density polyethylene, Organophile montmorillonite, Surface treatment.

ملخص :

يرتكز موضوع هذا البحث حول تحضير وتشخيص المركبات المكونة من متعدد الايثيلين منخفض الكثافة، طحين الديس وطين الموموريونيت المحبة للمواد العضوية بنسب مختلفة. و يساهم في دراسة تأثير نسب الموموريونيت وكذلك معالجة طحين الديس بهيدروكسيد الصوديوم، السيلان وبرمنغنات البوتاسيوم على الخصائص الهيكلية والميكانيكية والحرارية والريولوجية للمواد المحضرة وأظهرت النتائج تحسنا طفيفا في خصائص المركبات المحضرة بالديس المعالج وقد أدى الموموريونيت إلى تحسن طفيف في الخواص الميكانيكية وانخفاض طفيف في معدل امتصاص الماء

الكلمات المفتاحية: البولي ايثيلان منخفض الكثافة ، طحين الديس ، المعالجة السطحية، ، الموموريونيت المحبة للمواد العضوية.