

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1**

**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**

**THESE**

**Présentée au Département de Génie des Procédés**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option: Génie des Polymères**

**Par**

**Mme IKHLEF Samah**

**THÈME**

**Contribution à l'amélioration de la compatibilité  
interfaciale farine de Genêt d'Espagne/matrice  
thermoplastique**

**Soutenue le : 19/12/2019 devant le Jury:**

<b>GUESSOUM Melia</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Présidente</b>
<b>NEKKA Sorya</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Directrice de thèse</b>
<b>HADDAOUI Nacerddine</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Co-directeur de thèse</b>
<b>DJELLALI Souad</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ M. B. El Ibrahimi BBA</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>HALLATI Abdelhak</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ M. B. El Ibrahimi BBA</b>	<b>Examineur</b>
<b>REFFAS Abdelbaki</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ Mohamed Boudiaf M'Sila</b>	<b>Examineur</b>

## Dédicaces

« Une famille, la santé, des amis c'est tout ce qui compte dans la vie, le reste n'est qu'un surplus auquel on attache plus ou moins d'attention »

*Coralie Thévenet*

Grâce à dieu tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour réaliser cette thèse.

Je dédie ce modeste travail que j'espère utile:

À ma très chère mère, qui a toujours fait preuve d'amour et de courage pour assurer à tous une bonne éducation, qu'elle puisse jouir de ce qui a été le fruit de ses encouragements et de ses sacrifices, elle a toujours été pour moi l'une de ces extraordinaires mères aux talents multiples, je n'ai rien de plus cher à lui dédié que ce modeste travail en témoignage de ma gratitude.

À mon très cher mari **Oualid**, qui m'a toujours été d'un grand soutien moral, par son encouragement, il a toujours demeuré dévoué à mon bien être, ce témoignage est en guise de reconnaissance de ma part.

À mon adorable frère **Issam**, et ma très chère sœur **Kaouther** sans oublier ma très chère mère **Salih**a en reconnaissance de tous leurs sacrifices, leurs encouragements et leur formidable soutien.

À ma très chère sœur **Achouak**, à mon cher beau-frère **Kamel** sans oublier mes très chers neveux **Ibtihel** et **Adam**.

À ma très chère tante **Khadidja** qui m'a accompagné et soutenu pendant les plus difficiles moments, je lui dédie ce travail en reconnaissance de ce qu'elle m'a apporté et en souvenir de nos mémorables moments. J'associe toute sa famille en particulier ma belle **Assouma** et ma très chère sœur **Mimi**.

Ma dédicace va tout particulièrement à mes petits-fils charmants, **Ayhem** et **Mohamed Cherif**, qui font tous les jours de mon retour à la maison le soir, un événement joyeux, grâce à ses visages souriants et aimants et ses câlins.

## Remerciements

*Le travail d'une thèse représente effectivement des heures de travail difficile, solitaire; le milieu du laboratoire est empreint de restrictions, de règles, de rigueur dans les manipulations, même dans la tenue vestimentaire. Pourtant, le doctorat en soi est loin d'être dénué de vie, de créativité et d'interactions. Il s'agit avant tout d'un parcours très humain, d'un projet plein d'influences et d'entraves, de réflexions, d'évolution et de liens tissés, transformés. En effet, l'entreprise d'un doctorat en est une de longue haleine et est aussi une épopée souvent parcourue à l'une des époques les plus belles, riches et vivantes de notre évolution comme étudiant, comme jeune adulte et futur professionnel. L'apprentissage des études doctorales trouve une part précieuse de sa valeur dans le fait qu'il est enrichi des parcours parallèles de nos collègues, de nos superviseurs, de nos collaborateurs et aussi de nos proches.*

*Cette thèse est le résultat d'un travail effectué au sein du laboratoire Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, sous la direction des Professeurs, Mme Sorya NEKKA et Mr Nacerddine HADDAOUI.*

*Cette section de remerciements est à mon avis la plus satisfaisante à écrire de toute ma thèse. Qu'il me soit permis de témoigner ma reconnaissance et toute ma gratitude à ma directrice de recherche, madame Sorya NEKKA, Professeur de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1. Professeur merci pour votre disponibilité, votre sensibilité aux contextes personnels à travers lesquels j'ai tenté d'atteindre tous les objectifs de mon doctorat, merci pour votre ouverture à mon caractère, merci pour la liberté que vous m'avez laissée en me témoignant votre confiance dans mes travaux. Mon cheminement personnel n'aurait pas été le même sans votre aide et supervision scientifique.*

*Je remercie particulièrement Professeur Nacerddine HADDAOUI, Directeur du Laboratoire Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP) où se sont déroulés une bonne partie de mes travaux, toute ma reconnaissance pour m'avoir accepté dans son laboratoire et d'examiner mon travail en qualité de Co-Directeur.*

*Je voudrais adresser mes vifs remerciements à Madame Melia GUESSOUM, Professeur de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, je suis très sensible à l'honneur que vous me faites en acceptant de présider à ce jury de thèse. Soyez assurée, Madame, de tout mon respect et de ma profonde gratitude.*

Je tiens également à remercier Madame **Souad DJELLALI**, Maître de conférences à l'université de Bordj Bou-Arreidj pour avoir accepté de donner une partie de son précieux temps en qualité d'examinatrice.

De plus, j'aimerais remercier Monsieur **HALLATI Abdelhak**, Maître de conférences à l'université de Bordj Bou-Arreidj, veuillez trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance en acceptant de participer à mon jury.

De même, je voudrais exprimer toute ma gratitude à Monsieur **REFFAS Abdelbaki**, Maître de Conférences à l'Université Mohamed Boudiaf de M'Sila pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'aimerais faire un remerciement particulier à mademoiselle **Aïcha IDRIS**, Responsable du laboratoire K-PLAST pour sa gentillesse, sa patience et pour la réalisation des analyses DSC qui ont apporté beaucoup d'explications quant à mon travail.

J'adresse mes remerciements à Mademoiselle **Ines BOUHELAL** de m'avoir permis de réaliser les tests de traction.

Cela va de soi, je remercie évidemment, ma mère, mon frère, ma sœur **Kaouther** et mon mari pour leur irremplaçable et inconditionnel soutien et le petit **Ayhem** pour ses pleurs à 2h du matin. Ils ont été présents pour écarter les doutes, soigner les blessures et partager les joies. Cette thèse est un peu la leur, aussi. Mais j'ai une dette particulière envers mon mari qui m'a largement aidée et qui m'a soutenue quand j'en avais besoin.

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.</b>	Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales.	16
<b>Tableau 2.</b>	Différents schémas de mécanismes d'adhésion entre fibres végétales et matrices thermoplastiques.	21
<b>Tableau 3.</b>	Les caractéristiques essentielles des autres réactifs utilisés dans cette étude.	36
<b>Tableau 4.</b>	Codifications utilisées dans la partie résultats et discussions.	55
<b>Tableau 5.</b>	La composition chimique de la farine de GE.	57
<b>Tableau 6.</b>	Effet de la réticulation sur la température de début de dégradation et la température de dégradation maximale du PEHD et des composites PE/GE.	76
<b>Tableau 7.</b>	Effet de la réticulation et de la concentration du réticulant sur les propriétés thermiques des composites PEHD/GE.	81
<b>Tableau 8.</b>	Indexation des réflexions du PEHD.	83

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.</b>	Structure générale d'une fibre végétale.	5
<b>Figure 2.</b>	Organisation de différentes molécules au niveau de la paroi cellulaire primaire (à gauche) et secondaire (à droite).	6
<b>Figure 3.</b>	Structure chimique simplifiée de la cellulose (conformation chaise).	7
<b>Figure 4.</b>	Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires dans la cellulose.	8
<b>Figure 5.</b>	Représentation schématique de la cellulose.	9
<b>Figure 6.</b>	Exemples de structures d'hémicelluloses : (a) : un L-arabino-D-xylane (AX) et (b) : un D-galacto-D-mannane.	9
<b>Figure 7.</b>	Représentation d'une hélice de xylose à trois résidus par tour.	10
<b>Figure 8.</b>	Modèle de la lignine.	10
<b>Figure 9.</b>	Structure de base de la lignine.	11
<b>Figure 10.</b>	Représentation schématique de la lignine.	11
<b>Figure 11.</b>	Représentation de la molécule pectine.	12
<b>Figure 12.</b>	Répartition géographique de fibres végétales en Algérie.	14
<b>Figure 13.</b>	Schéma de coupure de liaisons glucosidiques dans la cellulose après traitement plasma.	19
<b>Figure 14.</b>	Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère.	20
<b>Figure 15.</b>	Schéma de la réaction entre le bois et l'anhydride acétique.	22
<b>Figure 16.</b>	Représentation chaise de $\beta$ -glucopyranose.	23
<b>Figure 17.</b>	Processus de réticulation : (a) polymère linéaire (b) polymère tridimensionnel.	24
<b>Figure 18.</b>	Technique de réticulation par rayonnement bêta.	25
<b>Figure 19.</b>	Technique de réticulation par le peroxyde.	25
<b>Figure 20.</b>	Schéma représentatif d'un composite bois/polyéthylène haute densité non réticulé et réticulé.	26
<b>Figure 21.</b>	Schémas réactionnels de la réticulation au silane ((1) : hydrolyse ; (2) : condensation.	27
<b>Figure 22.</b>	Liaisons possibles entre le polyéthylène et la fibre végétale 1) -Si-O-C-, 2) Liaisons hydrogène, 3) Forces Van der Waals entre les silanes condensés sur la fibre mais non greffés au PE,	

	4) réactions radicalaires -C-C- .	28
<b>Figure 23.</b>	Deux étapes du processus de la biodégradation.	30
<b>Figure 24.</b>	La formule brute du PEHD et leur code d'identification.	34
<b>Figure 25.</b>	Image de l'arbuste de Genêt d'Espagne.	34
<b>Figure 26.</b>	La formule chimique du vinyltriméthoxysilane.	34
<b>Figure 27.</b>	Structure chimique du peroxyde de dicumyle.	35
<b>Figure 28.</b>	Tamiseuse vibrante.	37
<b>Figure 29.</b>	Plastographe.	38
<b>Figure 30.</b>	Presse hydraulique.	38
<b>Figure 31.</b>	Mode de réticulation.	39
<b>Figure 32.</b>	Nilemalitre.	40
<b>Figure 33.</b>	Balance dessicative.	41
<b>Figure 34.</b>	Four à moufle.	41
<b>Figure 35.</b>	Spectrophotomètre.	42
<b>Figure 36.</b>	a) Fibertest (6postes) ; b) Résidu cellulosique.	43
<b>Figure 37.</b>	a) Extraction des hémicelluloses ; b) Résidu hémicellulosique.	44
<b>Figure 38.</b>	Extraction de la lignine [a) Mise en contact avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , b) Mise en ébullition; c) Résidu lignifié].	45
<b>Figure 39.</b>	a) Dispositif d'extraction des pectines ; b) Résidu dépectinisé.	46
<b>Figure 40.</b>	Montage d'extraction au soxhlet.	47
<b>Figure 41.</b>	Unité de minéralisation (Kjeldahl).	48
<b>Figure 42.</b>	Unité de distillation (Kjeldahl).	48
<b>Figure 43.</b>	Comportement rhéologique de réticulation des polyoléfines.	51
<b>Figure 44.</b>	Schéma d'une éprouvette de traction ( $b_1 : 6 \text{ mm}$ ; $b_2 : 25 \text{ mm}$ ; $h : 2 \text{ mm}$ ; $L_0 : 25 \text{ mm}$ ; $L_1 : 33 \text{ mm}$ ; $L : 80 \text{ mm}$ ).	52
<b>Figure 45.</b>	Mise en enfouissement dans le sol.	54
<b>Figure 46.</b>	Mise en dégradation dans l'eau de mer.	54
<b>Figure 47.</b>	La distribution de la composition chimique de la farine de GE sèche.	57
<b>Figure 48.</b>	Aspect de la farine avant et après calcination.	58
<b>Figure 49.</b>	Spectre IRTF de la farine de GE.	61
<b>Figure 50.</b>	Thermogrammes TG et DTG de la farine de GE.	62
<b>Figure 51.</b>	Diffractogramme de la farine de GE.	63
<b>Figure 52.</b>	Effet de la teneur en farine de GE sur les spectres IRTF des composites PE/GE.	64

<b>Figure 53.</b>	Effet de la réticulation sur les spectres IRTF des composites PE/GE 70.	65
<b>Figure 54.</b>	Evolution de la teneur en gel de différents composites réticulés.	66
<b>Figure 55.</b>	Variation du rapport de gonflement en fonction de la teneur en gel des différents composites réticulés.	67
<b>Figure 56.</b>	Effet de la teneur en charge sur l'évolution du torque des composites PE/GE.	68
<b>Figure 57.</b>	Effet de la réticulation sur l'évolution du torque du PEHD.	69
<b>Figure 58.</b>	Effet de la réticulation sur l'évolution du torque du composite PE/GE 80.	70
<b>Figure 59.</b>	Effet de la réticulation sur l'évolution du torque du composite PE/GE 70.	
<b>Figure 60.</b>	Effet de la réticulation sur l'évolution du torque du composite PEHD/GE 60.	71
<b>Figure 61.</b>	Thermogrammes TG et DTG du PE-NX.	72
<b>Figure 62.</b>	Effet de la teneur en charge sur les thermogrammes TG des composites PE/GE.	73
<b>Figure 63.</b>	Effet de la teneur en charge sur les thermogrammes DTG des composites PE/GE.	73
<b>Figure 64.</b>	Effet de la réticulation sur les thermogrammes TG et DTG du PEHD.	74
<b>Figure 65.</b>	Effet de la réticulation sur les thermogrammes TG et DTG des composites PE/GE.	75
<b>Figure 66.</b>	Effet de la réticulation sur les thermogrammes TG et DTG des composites PE/GE 70.	75
<b>Figure 67.</b>	Effet de la réticulation sur la température de début de dégradation des composites PE/GE.	77
<b>Figure 68.</b>	Effet de la réticulation sur la température de dégradation maximale des composites PE/GE.	77
<b>Figure 69.</b>	Thermogrammes DSC du PE-NX et PE-X.	79
<b>Figure 70.</b>	Effet de la réticulation sur les thermogrammes DSC du PEHD.	80
<b>Figure 71.</b>	Effet de la réticulation sur les thermogrammes DSC des composites PE/GE 80.	81
<b>Figure 72.</b>	Effet de la réticulation sur les thermogrammes DSC des composites PE/GE 70.	82
<b>Figure 73.</b>	Effet de la réticulation sur les thermogrammes DSC des composites PE/GE 60.	82
<b>Figure 74.</b>	Diffractogramme du PEHD.	84

<b>Figure 75.</b>	Effet de la teneur en charge sur les diffractogrammes du PEHD et des composites PE/GE.	85
<b>Figure 76.</b>	Effet de la réticulation sur les diffractogrammes du PEHD.	86
<b>Figure 77.</b>	Effet de la réticulation sur les diffractogrammes des composites PE/GE 80.	86
<b>Figure 78.</b>	Effet de la réticulation sur les diffractogrammes des composites PE/GE 70.	87
<b>Figure 79.</b>	Effet de la réticulation sur les diffractogrammes des composites PE/GE 60.	87
<b>Figure 80.</b>	Topographie AFM du composite PE/GE 70.	88
<b>Figure 81.</b>	Topographie AFM du composite PE/GE 70-4XRT.	89
<b>Figure 82.</b>	Topographie AFM du composite PE/GE 70-6XRT.	89
<b>Figure 83.</b>	Evolution de la contrainte et l'allongement à la rupture des composites PE/GE en fonction de la teneur en farine de GE.	92
<b>Figure 84.</b>	Evolution du module d'élasticité des composites PE/GE en fonction de la teneur en farine de GE.	92
<b>Figure 85.</b>	Effet de la réticulation sur la contrainte à la rupture des composites PE/GE.	94
<b>Figure 86.</b>	Effet de la réticulation sur l'allongement à la rupture des composites PE/GE.	94
<b>Figure 87.</b>	Effet de la réticulation sur le module d'élasticité des composites PE/GE.	95
<b>Figure 88.</b>	Evolution de la contrainte à la rupture en fonction du taux de cristallinité.	96
<b>Figure 89.</b>	Evolution du module d'élasticité en fonction du taux de cristallinité.	97
<b>Figure 90.</b>	Evolution de la résistance au choc des composites PE/GE en fonction de la teneur en farine de GE.	98
<b>Figure 91.</b>	Effet de la réticulation sur la résistance au choc des composites PE/GE.	99
<b>Figure 92.</b>	Mécanisme d'absorption des molécules d'eau par les groupes hydroxyles.	100
<b>Figure 93.</b>	Représentation schématique de trois états différents de l'eau en fibre végétale : (a) au-dessus de PSF ; (b) au PSF et (c) en dessous de PSF.	101
<b>Figure 94.</b>	Effet de la teneur en charge sur les isothermes de sorption des Composites PE/GE ( $T_{amb}$ ).	103
<b>Figure 95.</b>	Effet de la teneur en charge sur les isothermes de sorption des composites PE/GE ( $T=80^{\circ}C$ ).	104

<b>Figure 96.</b>	Effet de la réticulation sur les isothermes de sorption du PEHD ( $T_{amb}$ ).	105
<b>Figure 97.</b>	Effet de la réticulation sur les isothermes de sorption du PEHD ( $T=80^{\circ}C$ ).	105
<b>Figure 98.</b>	Effet de la réticulation sur les isothermes de sorption des composites PE/GE 80 ( $T_{amb}$ ).	106
<b>Figure 99.</b>	Effet de la réticulation sur les isothermes de sorption des composites PE/GE 80 ( $T=80^{\circ}C$ ).	106
<b>Figure 100.</b>	Effet de la réticulation sur les isothermes de sorption des composites PE/GE 70 ( $T_{amb}$ ).	107
<b>Figure 101.</b>	Effet de la réticulation sur les isothermes de sorption des composites PE/GE 70 ( $T=80^{\circ}C$ ).	107
<b>Figure 102.</b>	Effet de la réticulation sur les isothermes de sorption des composites PE/GE 60 ( $T_{amb}$ ).	108
<b>Figure 103.</b>	Effet de la réticulation sur les isothermes de sorption des composites PE/GE 60 ( $T=80^{\circ}C$ ).	108
<b>Figure 104.</b>	Effet de la température d'immersion sur l'absorption d'eau du PE-NX et PE-X.	110
<b>Figure 105.</b>	Effet de la température d'immersion sur l'absorption d'eau des composites PE/GE NX.	110
<b>Figure 106.</b>	Effet de la température d'immersion sur l'absorption d'eau des composites PE/GE 80-4XRT et PE/GE 80-4XSA.	111
<b>Figure 107.</b>	Effet de la température d'immersion sur l'absorption d'eau des composites PE/GE 70-4XRT et PE/GE 70-4XSA.	111
<b>Figure 108.</b>	Effet de la température d'immersion sur l'absorption d'eau des composite PE/GE 60-4XRT et PE/GE 60-4XSA.	112
<b>Figure 109.</b>	Effet de la température d'immersion sur l'absorption d'eau des composites PE/GE 80-6XRT et PE/GE 80-6XSA.	112
<b>Figure 110.</b>	Effet de la température d'immersion sur l'absorption d'eau des composites PE/GE 70-6XRT et PE/GE 70-6XSA.	113
<b>Figure 111.</b>	Effet de la température d'immersion sur l'absorption d'eau des composites PE/GE 60-6XRT et PE/GE 60-6XSA.	113
<b>Figure 112.</b>	Effet de la réticulation sur le coefficient de diffusion ( $T_{amb}$ ) des composites PE/GE.	115
<b>Figure 113.</b>	Effet de la réticulation sur le coefficient de diffusion ( $T_{80}$ ) des composites PE/GE.	115

<b>Figure 114.</b>	Effet de la température d'immersion sur l'évolution du coefficient de diffusion des composites NX.	116
<b>Figure 115.</b>	Effet de la température d'immersion sur l'évolution du coefficient de diffusion des composites PE/GE-4XRT.	116
<b>Figure 116.</b>	Effet de la température d'immersion sur l'évolution du coefficient de diffusion des composites PE/GE-4XSA.	117
<b>Figure 117.</b>	Effet de la température d'immersion sur l'évolution du coefficient de diffusion des composites PE/GE-6XRT.	117
<b>Figure 118.</b>	Effet de la température d'immersion sur l'évolution du coefficient de diffusion des composites PE/GE-6XSA.	118
<b>Figure 119.</b>	Effet de la teneur en farine de GE sur la variation du taux d'humidité des composites PE/GE.	119
<b>Figure 120.</b>	Effet de la réticulation sur le taux d'humidité des composites PE/GE.	120
<b>Figure 121.</b>	Effet d'absorption d'eau sur l'évolution de la contrainte à la rupture des composites NX.	121
<b>Figure 122.</b>	Effet d'absorption d'eau sur l'évolution du module d'élasticité des composites NX.	122
<b>Figure 123.</b>	Effet d'absorption d'eau sur l'évolution de l'allongement à la rupture des composites NX.	122
<b>Figure 124.</b>	Effet d'absorption d'eau sur l'évolution de la contrainte à la rupture des composites PE/GE-4XRT.	123
<b>Figure 125.</b>	Effet d'absorption d'eau sur l'évolution de la contrainte à la rupture des composites PE/GE-6XRT.	123
<b>Figure 126.</b>	Effet d'absorption d'eau sur l'évolution du module d'élasticité des composites PE/GE-4XRT.	124
<b>Figure 127.</b>	Effet d'absorption d'eau sur l'évolution du module d'élasticité des composites PE/GE-6XRT.	124
<b>Figure 128.</b>	Effet d'absorption d'eau sur l'évolution de l'allongement à la rupture des composites PE/GE-4XRT.	125
<b>Figure 129.</b>	Effet d'absorption d'eau sur l'évolution de l'allongement à la rupture des composites PE/GE-6XRT.	125
<b>Figure 130.</b>	Effet d'absorption d'eau sur l'évolution de la résistance au choc des composites PE/GE NX.	126
<b>Figure 131.</b>	Effet d'absorption d'eau sur l'évolution de la résistance au choc des	

	composites PE/GE-4XRT.	127
<b>Figure 132.</b>	Effet d'absorption d'eau sur l'évolution de la résistance au choc des composites PE/GE-6XRT.	127
<b>Figure 133.</b>	Evolution de la perte de masse du PE-NX PE-X en fonction du temps d'enfouissement.	129
<b>Figure 134.</b>	Evolution de la perte de masse des composites PE/GE 80 en fonction du temps d'enfouissement.	130
<b>Figure 135.</b>	Evolution de la perte de masse des composites PE/GE 70 en fonction du temps d'enfouissement.	130
<b>Figure 136.</b>	Evolution de la perte de masse des composites PE/GE 60 en fonction du temps d'enfouissement.	131
<b>Figure 137.</b>	La dégradation en surface de différents échantillons élaborés après 963 jours d'enfouissement.	132
<b>Figure 138.</b>	Evolution de la perte de masse du PE-NX et PE-X en fonction du temps d'immersion.	133
<b>Figure 139.</b>	Evolution de la perte de masse des composites PE/GE 80 en fonction du temps d'immersion.	133
<b>Figure 140.</b>	Evolution de la perte de masse des composites PE/GE 70 en fonction du temps d'immersion.	134
<b>Figure 141.</b>	Evolution de la perte de masse des composites PE/GE 60 en fonction du temps d'immersion.	134

## LISTE DES ABREVIATIONS

AA :	Anhydride Acétique
AFM :	Microscopie à Force Atomique
ASTM:	American Society for Testing and Materials
ATG :	Analyse Thermogravimétrique
BHT :	Butylhydroxytoluène
CB :	Cellulose brute
DBP :	Peroxyde de Dibenzoyle
DBPH :	2,5-diméthyl-2,5-bis-(tertbutylperoxy) hexane Peroxyde
DCBP :	Di-2,4-dichlorobenzoyle Peroxyde
DCP :	Peroxyde de Dicumyle
DP :	Degré de Polymérisation
DRA :	Analyse Rhéologique Dynamique
DRX :	Diffraction des Rayons X
DSC :	Analyse Calorimétrique Différentiel
DTBP :	Di-tert-butyle Peroxyde
FM :	Faiblement Méthylestérifiées
GE :	Genêt d'Espagne
H :	Humidité
HM :	Hautement Méthylestérifiées
HR :	Humidité Relative
IRTF :	Infra Rouge à Transformé Fourier
ISO:	International Organization for Standardization
MFA :	Angle microfibrillaire
MG :	Matière Grasse
MM :	Matière Minérale
MO :	Matière Organique
MS :	Matière Sèche
PE :	Polyéthylène
PEBD :	Polyéthylène Base Densité
PEHD :	Polyéthylène Haute Densité
PLA :	Polyacide Lactique

PP :	Polypropylène
RPE :	Résonance Paramagnétique Electronique
UV :	Ultraviolet
VTMS :	Vinyltriméthoxysilane



---

CONTRIBUTION A L'AMELIORATION DE LA  
COMPATIBILITE INTERFACIALE FARINE DE  
GENET D'ESPAGNE/MATRICE  
THERMOPLASTIQUE

---

## *TABLE DES MATIERES*

---

*✍* Puisqu'on ne peut être universel en sachant tout ce qui peut se savoir sur tout, il faut savoir un peu de tout, car il est bien plus beau de savoir quelque chose de tout que de tout savoir d'une chose. Cette universalité est la plus belle. Si on pouvait avoir les deux encore mieux mais s'il faut choisir, il faut choisir celle-là. Et le monde le sent et le fait, car le monde est un bon juge souvent.

***Blaise Pascal***



## TABLE DES MATIERES

<i>Dédicaces</i>	<i>i</i>
<i>Remerciements</i>	<i>ii</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>iv</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>v</i>
<i>Liste des abréviations</i>	<i>xii</i>
<i>Table des matières</i>	<i>xiv</i>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE : DE LA BIOMASSE AUX MATERIAUX</b>	<b>4</b>
<b>I. Les fibres végétales</b>	<b>4</b>
I.1. Structure physique	4
I.2. Structure chimique	6
I.2.1. La cellulose	7
I.2.2. Les hémicelluloses	9
I.2.3. La lignine	10
I.2.4. Les pectines	12
I.2.5. Les substances de faible poids moléculaires	12
I.2.5.1. Les matières organiques (ou extractibles)	12
I.2.5.2. Les substances minérales	12
I.3. Interactions des différents composants au sein de la paroi cellulaire	13
I.3.1. Liaisons hémicelluloses-cellulose	13
I.3.2. Liaisons hémicelluloses-lignine	13
I.3.3. Liaisons hémicelluloses-protéines	14
I.4. Répartition géographique de fibres végétales en Algérie	14
<b>II. Les matériaux composites</b>	<b>15</b>
II.1. Définitions des matériaux composites	15
II.2. Intérêt des matériaux composites à fibres végétales	15
<b>III. Méthodes d'amélioration de la durabilité des composites renforcés par des fibres cellulosiques : Obtention d'agromatériau thermoplastique</b>	<b>17</b>
III.1. Obtention des radicaux libres par les méthodes traditionnelles	17
III.1.1. Par voie physique	17
III.1.1.1. Le traitement ultraviolet	17
III.1.1.2. Le traitement plasma	18
III.1.1.3. Le traitement corona	19
III.1.2. Par voie chimique	20

III.1.2.1. Estérification	21
III.1.2.2. Ethérification	22
III.1.2.3. Oxydation	23
III.2. Modifications par réticulation	23
III.2.1. La réticulation par les méthodes physiques (Irradiation)	24
III.2.2. La réticulation par des méthodes chimiques	25
III.2.2.1. Réticulation par les peroxydes	25
III.2.2.2. Réticulation par les silanes	25
IV. Notions de biodégradation	29
IV.1. Définition	29
IV.2. Mécanismes de biodégradation	29
IV.3. Les facteurs de la biodégradation	30
IV.3.1. Les facteurs biologiques	30
IV.3.2. Les facteurs physicochimiques du milieu de la biodégradation	31
IV.4. Grandeurs permettant une évaluation de la biodégradation	31
<i>PARTIE EXPERIMENTALE : MATERIAUX DE L'ETUDE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</i>	
	33
I. Méthodologie expérimentale	33
I.1. Présentations des substrats et réactifs utilisés	33
I.1.1. Le polyéthylène haute densité (PEHD)	33
I.1.2. Le Genêt d'Espagne (GE)	34
I.1.3. Le vinyltriméthoxysilane (VTMS)	34
I.1.4. Le peroxyde de dicumyle (DCP)	35
I.1.5. Autres réactifs utilisés dans cette étude	36
I.2. Réalisation des échantillons	36
I.2.1. Préparation de la charge	36
I.2.2. Procédé de mise en œuvre	37
II. Méthodes de caractérisations	
II.1. Détermination de la masse volumique apparente PS (Poids spécifiques)	39
II.2. Détermination de la composition chimique de la farine de GE	40
II.2.1. Détermination du taux d'humidité et de la siccité (MS)	40
II.2.2. Détermination de la matière minérale (MM)	41
II.2.2.1. Teneur en calcium	42
II.2.2.2. Teneur en phosphore	42
II.2.3. Détermination de la matière organique (MO)	42
II.2.4. Détermination de la cellulose (Méthode Weende)	42

II.2.5. Détermination des hémicelluloses	43
II.2.6. Détermination de la lignine (Lignine de Klason)	44
II.2.7. Détermination des pectines	45
II.2.8. Détermination des cires et des graisses (Méthodes Soxhlet)	46
II.2.9. Détermination des protéines (Méthode Kjeldahl)	47
II.3. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	48
II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)	48
II.5. Diffraction des rayons X	49
II.6. Teneur en gel	49
II.7. Rapport de gonflement	50
II.8. Analyse rhéologique dynamique (DRA)	50
II.9. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	51
II.10. Microscopie à Force Atomique (AFM)	52
II.11. Caractérisations mécaniques	52
II.11.1. Essai de traction	52
II.11.2. Essai de Choc (Izod)	52
II.12. Absorption d'eau	53
II.13. Biodégradation	53
II.13.1. Simulation d'enfouissement dans le sol	53
II.13.2. Dégradation en milieu aqueux	54
<i>PARTIE RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS</i>	56
I. Caractérisations de la charge	56
I.1. La densité physique	56
I.2. La composition chimique de la farine de GE	56
I.2.1. Le taux d'humidité	57
I.2.2. La teneur en matières minérales	58
I.2.3. La teneur en matières organiques	59
I.2.4. La teneur en cellulose, lignines, pectines, hémicelluloses et cires	59
I.2.5. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	60
I.2.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)	61
I.2.7. Diffraction des rayons X	62
II. Caractérisations des composites PEHD/GE	63
II.1. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	63
II.2. Teneur en gel	65
II.3. Rapport de gonflement	67
II.4. Analyse rhéologique dynamique (DRA)	67

II.4.1. Effet de la proportion de charge introduite	67
II.4.2. Effet de la réticulation	68
II.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)	71
II.5.1. Effet de la proportion de charge introduite	71
II.5.2. Effet de la réticulation	74
II.6. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	78
II.6.1. Effet de la proportion de charge introduite	78
II.6.2. Effet de la réticulation	79
II.7. Diffraction des rayons X	83
II.7.1. Effet de la proportion de charge introduite	83
II.7.2. Effet de la réticulation	85
II.8. Microscopie à Force Atomique (AFM)	88
II.8.1. Effet de la proportion de charge introduite	88
II.8.2. Effet de la réticulation	88
II.9. Caractérisations mécaniques	90
II.9.1. Essai de traction	90
II.9.1.1. Effet de la proportion de charge introduite	90
II.9.1.2. Effet de la réticulation	93
II.9.2. Relation entre l'arrangement structurel et l'amélioration des propriétés mécaniques des composites	95
II.9.3. Essai de choc (Izod)	97
III.9.3.1. Effet de la proportion de charge introduite	97
III.9.3.2. Effet de la réticulation	98
II.10. Le caractère hydrophilique des composites PEHD/GE	99
III.10.1. Mécanisme physique de sorption de l'eau et de l'humidité par les fibres végétales	100
II.10.2. Absorption d'eau	102
II.10.2.1. Effet de la proportion de charge introduite	102
II.10.2.2. Effet de la réticulation	104
II.10.2.3. Effet de la température	109
II.10.3. Processus de diffusion	114
II.10.4. Taux d'humidité	118
II.10.4.1. Effet de la proportion de charge introduite	118
II.10.4.2. Effet de la réticulation	119
II.10.5. Effet de l'absorption d'eau sur les propriétés mécaniques	120
II.10.5.1. Effet de l'absorption d'eau sur les propriétés en traction	121

II.10.5.2. Effet de l'absorption d'eau sur la résistance au choc	126
II.11. Biodégradation	128
II.11.1. Simulation d'enfouissement dans le sol	128
II.11.1.1. Mesure de la perte de masse	128
II.11.1.2. Analyse d'images	131
II.11.2. Dégradation en milieu aqueux	132
<i>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</i>	135



---

CONTRIBUTION A L'AMELIORATION DE LA  
COMPATIBILITE INTERFACIALE FARINE DE  
GENET D'ESPAGNE/MATRICE  
THERMOPLASTIQUE

---

## *INTRODUCTION GENERALE*

*✍ La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout  
le reste n'est que de l'information.*

*Albert Einstein*

---



## INTRODUCTION GENERALE

### ✍ Contexte de l'étude

De nos jours, les plastiques sont présents dans la vie de chaque individu, ils sont utilisés dans plusieurs applications qu'il serait très difficile de s'en passer. Mais au-delà de leurs nombreux atouts, ils génèrent des déchets volumineux qui posent d'énormes problématiques liées à leur traitement en fin de vie [1-3].

Les solutions proposées jusqu'à maintenant sont souvent coûteuses et nécessitent la mise en place de systèmes de collecte efficaces. Du fait que ces plastiques sont des matières stables qui se décomposent très lentement dans la nature (400 ans environ), le recyclage semble être la méthode la plus adéquate, mais la multiplicité des polymères utilisés dans la plasturgie induit de nombreuses difficultés notamment lors du tri sélectif et conduit malheureusement à des matériaux recyclés avec des propriétés dégradées. D'autre part, l'incinération de ces plastiques d'origine pétrochimique est très polluante, elle dégage d'énormes quantités de CO<sub>2</sub> et d'autres gaz toxiques nocifs pour l'environnement et la santé humaine [3-7].

Ces derniers temps, la prise de conscience des populations et des autorités vis-à-vis de ces problèmes environnementaux a fortement encouragé le développement d'un nouveau concept dit « éco » ou « bio » qui consiste à élaborer des matériaux à partir de ressources renouvelables (provenant de la biomasse) dans un but de préserver l'environnement et de mieux gérer les ressources naturelles. Ainsi de nouveaux matériaux nommés écomatériaux, biocomposites ou éco-conçus ont vu le jour. Faisant partie de ces biomatériaux, les biocomposites ou les composites biodégradables se présentent comme une solution qui peut résoudre partiellement les problèmes de déchets plastiques, notamment par leur aptitude à la dégradation naturelle sous l'action des organismes vivants et leurs faibles taux d'émissions de gaz à effet de serre, ce qui leur donne un net avantage sur les composites traditionnels [7-11].

### ✍ Objectifs

Dans ce contexte où le développement durable apparaît comme une priorité majeure et pour participer à résoudre les problèmes liés à la gestion de déchets plastiques notre étude est consacrée à l'élaboration de biocomposites à base de polyéthylène haute densité comme matrice renforcé par une charge naturelle locale.

Plusieurs fibres naturelles sont utilisées comme substituant aux fibres classiques; le chanvre, le lin, le jute (en Europe), le bambou (en Asie), le palmier dattier et l'alfa (en Afrique), mais dans notre travail nous nous intéresserons particulièrement à la farine de Genêt d'Espagne qui constitue l'une des richesses végétales les plus abondantes en Algérie, mais très peu exploitée de nos jours.

Des composites à base de Genêt d'Espagne ont également été étudiés pour évaluer l'effet de l'introduction de la charge de Genêt d'Espagne et son traitement sur les performances des matériaux composites. Ces fibres possèdent de propriétés mécaniques et ont été utilisés comme renfort pour plusieurs matrices polymères telles que polypropylène (PP), polyéthylène (PEBD) et chlorure de polyvinyle (PVC) après avoir été soumis à des traitements de surface [12-16]. Dans ce contexte *Nekkaa et coll.* [12] ont constaté que l'incorporation des fibres de Genêt d'Espagne à la matrice du polypropylène a provoqué une augmentation du taux de cristallinité. Aussi, les résultats ont montré que les composites à farine de Genêt d'Espagne traitée ont montré une amélioration d'adhésion farine/matrice. Par ailleurs, des propriétés mécaniques et thermiques améliorées ont été observées pour les composites à base de PVC renforcé par de fibres de Genêt d'Espagne modifiées par mercerisation [16].

En résumé, les matériaux développés dans cette étude devraient présenter les avantages suivants:

- Ils proviennent de ressources naturelles renouvelables et ont un faible impact environnemental.
- Ils peuvent être mis en forme selon les mêmes techniques de préparation que les composites de grande diffusion actuels.
- Ils permettent de réduire les quantités de déchets à recycler puisque le traitement envisagé pour ces matériaux en fin de vie consisterait en une mise en compostage ou en enfouissement.

On s'intéresse de plus en plus aux composites à fibres végétales à cause de leurs propriétés physiques et mécaniques intéressantes, mais aussi à cause de leur coût de production relativement faible. Bien que l'incorporation du plastique assure une meilleure résistance à l'humidité, les conditions climatiques et la capacité des fibres végétales à absorber l'humidité nous poussent à viser une meilleure hydrophobicité de ces biocomposites. On sait aussi que l'adhésion entre la matrice polymérique et les fibres végétales reste à améliorer

malgré l'apport de l'utilisation d'un agent de couplage [12-14]. Afin de résoudre ces deux problèmes, une opération de lavage de la farine de Genêt d'Espagne par l'hydroxyde de sodium a été envisagée, avant de procéder au traitement chimique des composites élaborés lors du malaxage au niveau du Plastographe. Ce traitement a pour but de modifier la structure chimique de la surface de la charge afin d'améliorer l'adhésion interfaciale et de diminuer l'hygroscopicité du matériau composite. L'amélioration de ces propriétés permettra d'élargir les domaines d'utilisation des agrocomposites, essentiellement à l'extérieur et dans des endroits très humides.

### ✍ **Organisation du manuscrit**

Ce manuscrit comporte trois parties :

*Dans la première partie*, à travers une synthèse bibliographique détaillée, nous décrirons de façon générale les fibres végétales, leurs compositions chimiques, l'intérêt des agrocomposites, puis nous ferons état des différents travaux consacrés aux matériaux composites à base des fibres végétales et plus spécialement à l'utilisation des différentes méthodes de traitements pour améliorer l'adhésion interfaciale fibre/matrice et minimiser le caractère hydrophile de ces composites.

*Dans la deuxième partie*, nous présenterons les différentes matières premières, la méthodologie expérimentale pour préparer nos échantillons en détaillant la technique expérimentale utilisée pour modifier les composites élaborés, les techniques de caractérisation employées permettant de déterminer les propriétés structurales, morphologiques, thermiques rhéologiques et mécaniques du matériau composite.

*La troisième partie*, est consacrée à l'étude de l'effet de taux de la charge incorporée et du traitement chimique sur les caractéristiques des composites et s'intéresse aux interactions charge/matrice et à leurs répercussions sur les propriétés des composites par l'interprétation des différents résultats ressortis.

Enfin, une *conclusion générale* reprendra les principaux résultats obtenus dans cette thèse et présentera les futures orientations concernant les échanges entre les matrices polymériques et les renforts lignocellulosiques.



---

CONTRIBUTION A L'AMELIORATION DE LA  
COMPATIBILITE INTERFACIALE FARINE DE  
GENET D'ESPAGNE/MATRICE  
THERMOPLASTIQUE

---

*PARTIE  
BIBLIOGRAPHIQUE*

---

*DE LA BIOMASSE  
AUX MATERIAUX*



## *PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE : DE LA BIOMASSE AUX MATERIAUX*

*Ce travail de thèse s'inscrit dans un contexte de valorisation de la biomasse et principalement de son utilisation dans la fabrication de composites polymères à partir d'une charge végétale et d'une matrice oléfinique. La prise de conscience de l'impact des matières plastiques sur l'environnement et des enjeux économiques placent la biomasse comme un élément majeur dans la production de matériaux innovants. Cependant, de nombreux verrous scientifiques, technologiques et économiques restent encore à lever pour voir les biocomposites commencer à prendre des parts de marché significatives aux composites pétrochimiques.*

*Cette synthèse bibliographique sera dans une première partie consacrée à la description des fibres végétales ; leur composition chimique ; l'intérêt des composites à fibres végétales ; les principales techniques pour évaluer l'interface polymère/fibres cellulosiques et on terminera par quelques notions sur la biodégradabilité.*

### **I. Les fibres végétales**

Le début de XXIème siècle a marqué le retour des industries aux fibres végétales. Avec l'intérêt croissant à l'environnement et l'encouragement des gouvernements et des institutions à l'investissement durable, la tendance est de s'orienter vers ce type de fibres écologiques et fonctionnelles. Ce retour est d'autant plus important, que les ressources pétrolières sont de plus en plus rares et coûteuses.

#### **I.1. Structure physique**

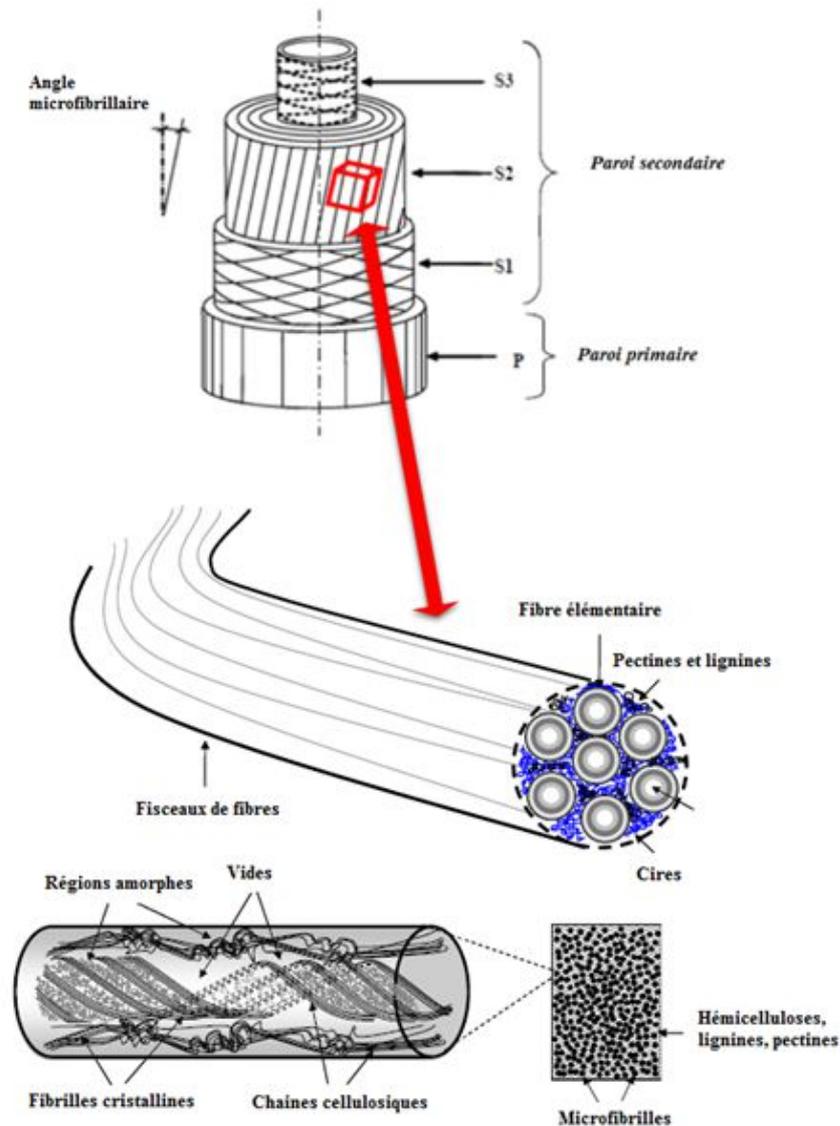
Les fibres végétales sont des expansions cellulaires assimilables à un matériau composite renforcé par des fibrilles de cellulose (Figure 1). La matrice est principalement composée d'hémicellulose et de lignine. L'ensemble est couvert en général avec des cires et des impuretés.

Les fibrilles cellulosiques sont disposées tout au long de la longueur des fibres, et présentent une structure multicouche complexe, avec une paroi primaire très mince qui entoure une couche secondaire plus épaisse.

La paroi cellulaire primaire (externe) est généralement très mince (<1 µm) et très élastique, elle se laisse détendre et déformer. Elle peut ainsi suivre l'augmentation de taille de la cellule en croissance. Les microfibrilles contiennent une proportion de cellulose de 8 à 14%, et forment un maillage lâche, un arrangement dit en structure dispersée [20].

La couche secondaire contient la proportion majeure de cellulose et est constituée des trois couches distinctes (S1, S2 et S3). Celle du milieu (également connue comme couche S2) étant de loin la plus épaisse et la plus importante dans la détermination des propriétés mécaniques.

Des études ont précisé que dans cette couche, les microfibrilles de cellulose sont parallèles, mais disposées en hélice suivant un angle nommé angle microfibrillaire (MFA). L'angle microfibrillaire et la teneur en cellulose sont des paramètres très importants dans la détermination du comportement mécanique de la fibre [21,22].



**Figure 1.** Structure générale d'une fibre végétale [23].

Un examen (microscopie électronique à balayage et/ou à transmission) des parois cellulaires effectué à différentes échelles montre que celles-ci sont composées de :

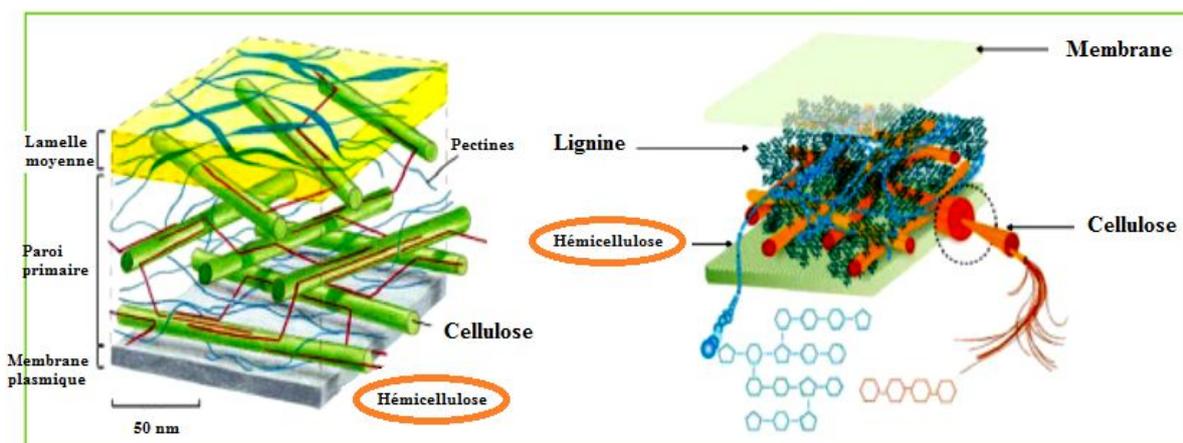
- ✓ Macrofibrilles de 0,5  $\mu\text{m}$  de diamètre ;
- ✓ Microfibrilles de 10 à 30 nm de diamètre ;
- ✓ Fibrilles élémentaires appelées micelles de 3,5 à 5 nm de diamètre (une micelle est constituée d'environ 50 à 100 macromolécules de cellulose) [24].

Les microfibrilles sont séparées par des espaces interfibrillaires dont les largeurs sont d'environ 10 nm. Les fibrilles élémentaires sont espacées par des espaces intermicellaires ( $\approx 1$  nm).

Contrairement aux fibres chimiques, qui présentent un diamètre constant et une surface quasiment lisse et uniforme tout au long du filament, les fibres végétales ont des irrégularités importantes au niveau de la finesse, nous observons donc des zones parfois plus fines ou plus grosses que le reste de la fibre. Il est également très fréquent de voir de nombreux défauts présents à la surface et dans le volume d'une fibre végétale. Certains sont produits durant la croissance de la plante, mais le procédé d'extraction peut engendrer également des défauts (genoux, nœuds, dislocation). Ces défauts sont répartis de façon hétérogène sur la longueur d'une fibre et jouent un rôle important dans la détermination de son comportement mécanique parce qu'ils sont souvent à l'origine de la rupture et représentent les points faibles de la fibre [25].

## I.2. Structure chimique

Les fibres végétales ont un assemblage de microfibrilles de cellulose associées entre elles par la lignine et les hémicelluloses (Figure 2). Ces dernières s'organisent en fonction de leur affinité: les hémicelluloses, dont la structure est proche de la cellulose, sont au voisinage des microfibrilles et s'orientent plus ou moins avec elles, alors que les lignines, que leur nature hydrophobe rend incompatibles avec la cellulose, forment des globules isolés. Hémicelluloses et lignines sont reliées entre elles par des ponts phénoliques. L'ensemble est réticulé par des glycoprotéines de structure [26].



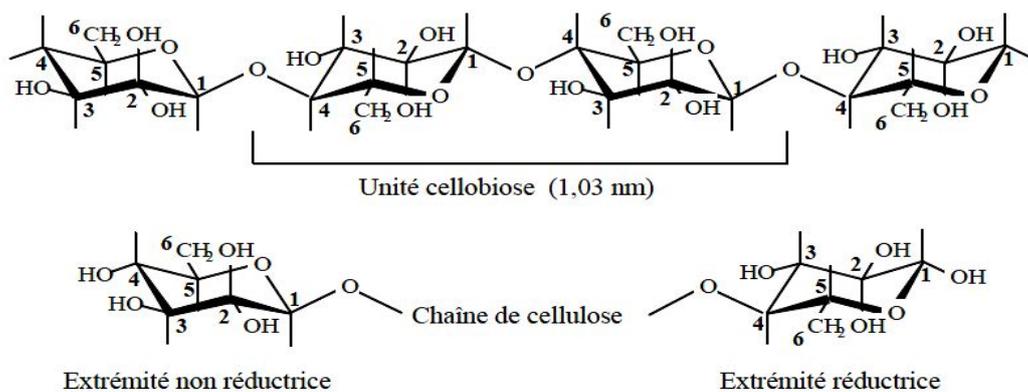
**Figure 2.** Organisation de différentes molécules au niveau de la paroi cellulaire primaire (à gauche) et secondaire (à droite) [27].

Cet assemblage, dépourvu d'orientation dans la paroi primaire des cellules est, au contraire, orienté au niveau des parois secondaires.

Dans la paroi primaire des cellules, les hémicelluloses constituent une phase amorphe dans laquelle baigne un réseau de fibres de cellulose peu organisées. La structure d'ensemble est relativement lâche, plastique et hydrophile, car elle est peu lignifiée. La paroi secondaire est plus organisée que la paroi primaire : elle est stratifiée et épaissie par des dépôts de cellulose très cristalline, disposés en sous-couches orientées, qui forment une charpente fibrillaire très compacte, rigide et inextensible, procurant une grande résistance mécanique, avec imprégnation possible de lignine. La paroi secondaire est la couche la plus épaisse et représente plus des trois quarts de la paroi cellulaire ; son comportement influence donc fortement celui de la cellule toute entière et celui du tissu composé par les cellules [28].

### I.2.1. La cellulose

La cellulose est un polymère qui existe à l'état naturel et qui est particulièrement important puisqu'il est le constituant principal de la masse végétale. La cellulose constitue le matériau le plus abondant sur notre planète. Il s'agit d'un polysaccharide homopolymère linéaire  $(C_6H_{10}O_5)_n$  constitué de successions d'unités D-anhydroglucose reliées entre elles par des liaisons  $\beta$ -1,4-glycosidiques [23]. La dimérisation du monomère  $\beta$ -glucose  $(C_6H_{12}O_6)$  donne le motif de répétition connu sous le nom Cellobiose (Figure 3) [29].

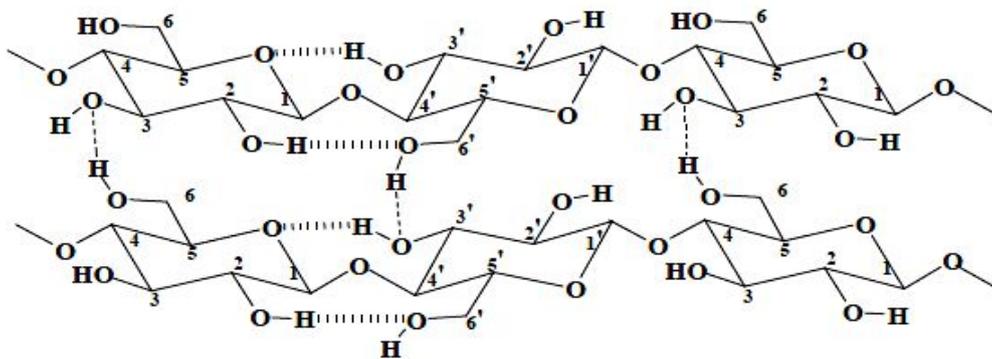


**Figure 3.** Structure chimique simplifiée de la cellulose (conformation chaise) [29].

Dans la cellulose pure, la structure moléculaire est presque parfaitement régulière, car elle ne contient de défauts que dans une unité sur mille environ. Le centre de ces microfibrilles est très cristallin tandis que les chaînes de surface sont de nature plus désordonnée et constituent des zones paracrystallines. Ces zones, ainsi que les défauts de cristallinité qui surviennent lors de la biosynthèse de la cellulose, forment la phase amorphe de la cellulose. Les microfibrilles

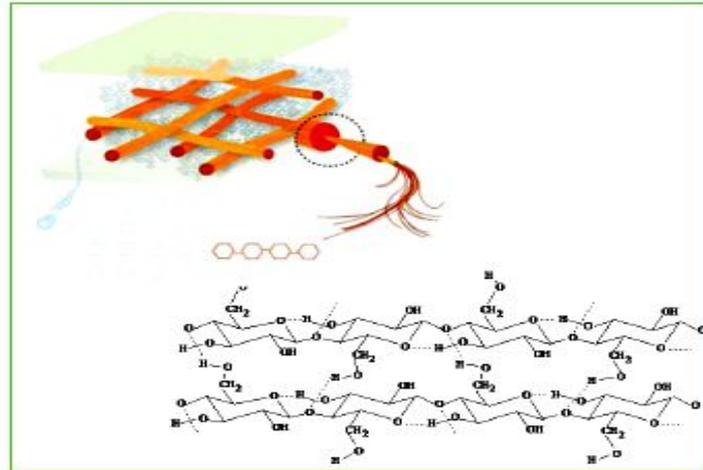
de cellulose sont donc constituées de zones cristallines parfaitement ordonnées et de zones amorphes, au contraire, totalement désordonnées [30].

Le degré de polymérisation (DP) qui représente le nombre d'unités glucosidiques par chaîne de cellulose est très difficile à estimer, et ce pour deux raisons. La première est la difficulté de solubiliser la cellulose sans la dégrader. La seconde provient du fait de la très grande variabilité des DP selon la provenance et la situation de la cellulose au sein de la paroi, allant de quelques centaines à plusieurs milliers. La disposition des hydroxyles libres des glucoses permet l'établissement de liaisons hydrogène intramoléculaires, stabilisant la cellulose dans son orientation linéaire ce qui lui confère une certaine rigidité, et des liaisons intermoléculaires qui relient plusieurs macromolécules et les maintiennent disposées parallèlement (Figure 4) [31].



**Figure 4.** Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires dans la cellulose [31].

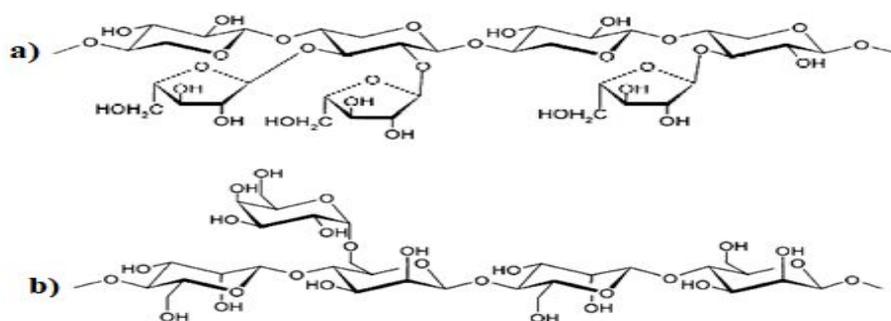
Ainsi, l'association de nombreuses chaînes de cellulose favorise l'établissement d'un état solide ordonné, pseudocristallin et permet la formation de microfibrilles. La structure fibrillaire très condensée de la cellulose explique sa résistance mécanique à la traction, ainsi que son caractère non-soluble dans l'eau. Pratiquement, la fraction cellulosique est considérée comme étant le résidu insoluble après l'extraction complète des autres polysaccharides de la paroi par des agents chélateurs et /ou des bases minérales [31].



**Figure 5.** Représentation schématique de la cellulose [27].

### I.2.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont un ensemble des hétéropolysaccharides (composés d'unités de glucose, xylose, mannose, etc) très hydrophiles, car elles contiennent de nombreux sites pouvant réagir avec l'eau. Elles sont responsables de la prise d'eau dans la fibre [32]. Leur hétérogénéité et leurs ramifications empêchent la formation significative de zones cristallines. Les structures d'hémicelluloses sont différentes selon l'origine de la plante ainsi leur identification sert de marquage et permet généralement de remonter à la nature de la plante considérée. La présence de chaînes latérales empêche celle-ci de s'organiser en microfibrilles, mais elles s'associent grâce à des liaisons hydrogène à la cellulose. Les hémicelluloses sont généralement susceptibles de former des liaisons covalentes avec la lignine et ainsi jouent un rôle fondamental dans le maintien d'une structure pariétale [33]. Les polysaccharides rencontrés sont principalement le xylane, le glucomannane, le xyloglucane [34].



**Figure 6.** Exemples de structures d'hémicelluloses : (a) : un L-arabino-D-xylane (AX) et (b) : un D-galacto-D-mannane [35].

La chaîne principale xylanique présente de très fortes analogies avec la structure de la cellulose (conformation  $\beta$ -D-pyranose du xylose, liaisons en  $\beta$ -(1-4)) qui permet à des tronçons de chaînes non-substituées de s'arranger en hélice gauche (Figure 7), mais avec trois xyloses par tour (au lieu de 2 glucoses pour la cellulose). L'enchaînement des xyloses est stabilisé par la présence d'une liaison hydrogène entre deux monomères successifs. Cependant l'assemblage de ces rubans pour former des microfibrilles est moins favorisé que pour la cellulose, car d'une part l'absence du groupement  $\text{CH}_2\text{-OH}$  en position C5 du cycle pyranose ne permet pas la formation de pont hydrogène intermoléculaire dans les mêmes proportions, et d'autre part la présence de groupements substituants perturbe la formation de zones cristallines. Ceci explique pourquoi les hémicelluloses, de poids moléculaire plus faible que la cellulose, sont facilement solubilisées en milieu alcalin [27].

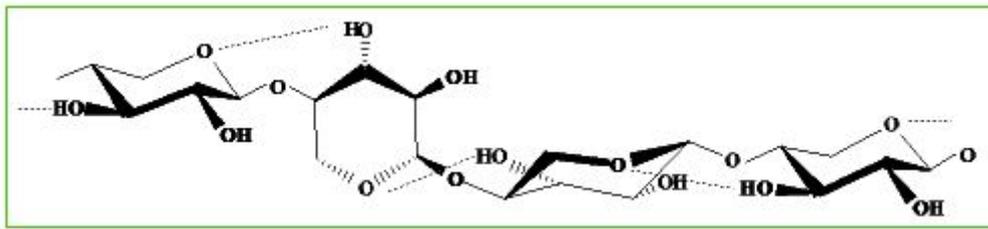


Figure 7. Représentation d'une hélice de xylose à trois résidus par tour [34].

### I.2.3. La lignine

La lignine est la troisième macromolécule qui entre dans la composition des parois cellulaires des fibres végétales. Elle est un polymère tridimensionnel complexe (Figure 8). Ce polyphénol amorphe a pour rôle de rigidifier la fibre en maintenant les microfibrilles entre elles.

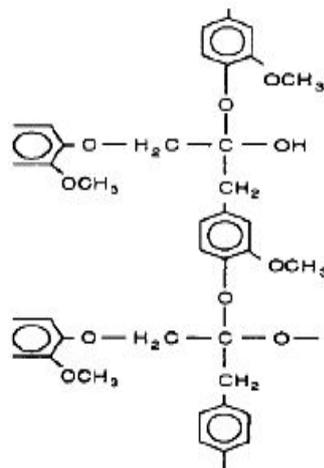
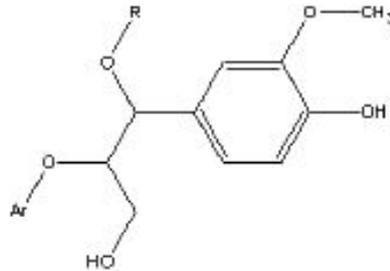


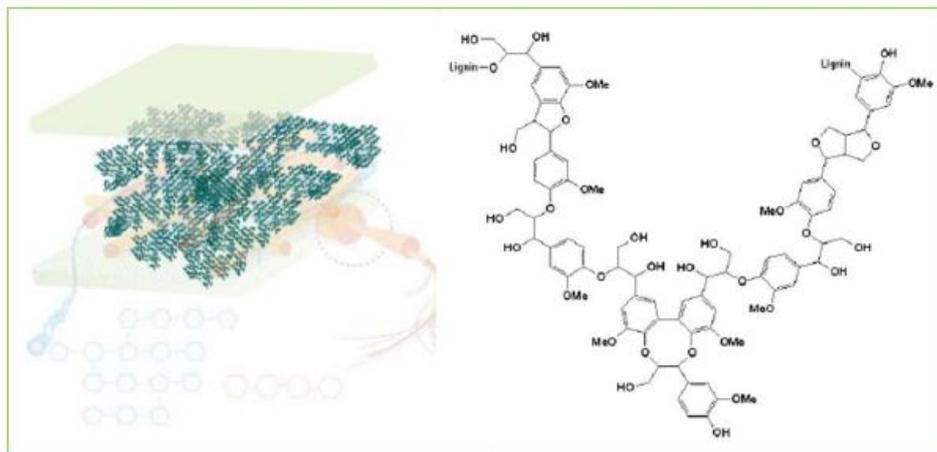
Figure 8. Modèle de la lignine [36].

La structure de base de la lignine est constituée de groupements phénoliques avec un groupe propanoïde en position para du noyau aromatique : le guaiacyle (un seul méthoxyle en meta), le syringyle (deux méthoxyles en meta) et le parahydroxyphényle (aucun méthoxyle). Ces unités phénylpropanoïdes proviennent de trois alcools qui sont les précurseurs du mécanisme de biosynthèse : l'alcool trans-coniféryle, l'alcool trans-sinapyle et l'alcool para-coumaryle. Cette molécule est résistante chimiquement et thermiquement (jusqu'à environ 140°C) [37].



**Figure 9.** Structure de base de la lignine [38].

La lignine contribue à la résistance mécanique des parois cellulaires et soutient la cohésion des fibres dans la partie boisée. En considérant la fibre comme un matériau composite, la lignine représenterait la matrice. Elle sert d'agent complexant pour les minéraux et aide à la conservation de l'humidité dans les plantes. La lignine est responsable de la rigidité et de la dureté des bois et des plantes. Elle est peu sensible à la dégradation biologique, elle crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes, et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires [39].



**Figure 10.** Représentation schématique de la lignine [27].

### I.2.4. Les pectines

Les pectines font également partie des plantes, plus spécifiquement de leurs tiges et de leurs fruits. La fonction des pectines est la liaison des faisceaux de fibres. Leurs structures ressemblent beaucoup à celles des hémicelluloses. En outre, pendant la maturation des fruits, des pectines sont souvent transformées en hémicelluloses, ce qui montre la similarité entre les deux structures.

Les pectines sont donc, comme les hémicelluloses, composées de polysaccharides, c'est-à-dire des polymères formés à partir de monomères glucidiques. Une différence entre la structure chimique des pectines et celle des hémicelluloses est le fait que les pectines possèdent des groupes carboxyl (-COOH) tandis que l'hémicellulose n'en a pas.

De plus, l'arrangement des pectines est similaire à celui de la cellulose, c'est-à-dire des chaînes linéaires grâce à la rotation des monomères par rapport aux monomères voisins. La combinaison des chaînes linéaires avec les groupes carboxyl rend possible les fortes liaisons dihydrogène entre les chaînes [38].

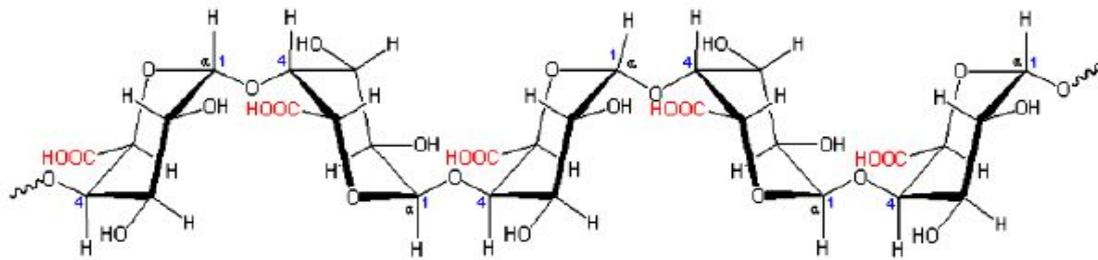


Figure 11. Représentation de la molécule pectine [29].

### I.2.5. Les substances de faible poids moléculaires

#### I.2.5.1. Les matières organiques (ou extractibles)

Ces substances de faible poids moléculaire peuvent être extraites à l'aide de solvants polaires (acétone, eau, éthanol) ou apolaires (toluène). La teneur et la composition de ces extraits varient avec les espèces de 1,2 % à 3,5 % voire 10%. Bien qu'ils ne représentent qu'un faible pourcentage, les extractibles ont une influence sur la couleur, l'hygroscopicité, l'odeur et la résistance mécanique des fibres. Chez certaines espèces, ils sont toxiques et jouent un rôle contre les attaques des bactéries, champignons et termites [40,41].

#### I.2.5.2. Les substances minérales

Les composés minéraux sont entièrement contenus dans les cendres après combustion de la matière organique. Bien que le pourcentage de ces constituants soit faible, ils sont cependant

indispensables à la croissance de l'arbre. Les composés minéraux les plus abondants sont le phosphore, calcium, le potassium et le magnésium [40].

### **I.3. Interactions des différents composants au sein de la paroi cellulaire**

Bien que leurs compositions chimiques en termes de répartition et de structure des constituants soient différentes, les fibres constitutives des parois cellulaires de son sont majoritaires dans ces deux matières. La cohésion de cet édifice est assurée par un enchaînement des liaisons cellulose – hémicelluloses – lignine à chaque interface un mode d'interaction spécifique. Les constituants de la paroi cellulaire sont liés soit par des liaisons faibles du type liaisons de Van der Waals ou liaisons hydrogène, soit par des liaisons covalentes.

La diversité des types de liaisons associée à l'enchevêtrement des différents constituants dans la fibre pariétale rend ainsi difficile l'extraction sélective et totale d'un composé.

#### **I.3.1. Liaisons hémicelluloses-cellulose**

L'étude par diffraction des rayons X suggère que les microfibrilles de cellulose sont noyées dans une phase amorphe constituée par les xylanes et la lignine [42].

Comme les macromolécules de cellulose, les xylanes présentent une structure hélicoïdale gauche du fait des liaisons  $\beta$ -(1-4) et peuvent donc, du point de vue stéréochimique, former une structure ruban comme la cellulose. Cependant, les chaînes de xylanes sont plus souples que celle de la cellulose, car les liaisons hydrogène entre molécules successives sont moins nombreuses. Les hémicelluloses ont donc moins tendance à s'aligner et à former une structure cristalline. A l'interface entre phase amorphe et phase cristalline, les interactions entre les fibres de cellulose et le réseau d'hémicelluloses sont du type non-covalentes. Il y aurait donc entre les deux constituants l'établissement de liaisons de Van der Waals et de liaisons hydrogène. Ce dernier type de liaison sera d'autant plus fort que les chaînes hémicellulosiques sont peu substituées et donc présentent des similitudes de structure avec la cellulose [43].

Bien que non-covalentes, les liaisons entre la cellulose et les hétéroxylanes dans la fibre conduisent à des associations très résistantes du fait de leur grand nombre et ne peuvent être rompues totalement ni par un traitement alcalin, même en présence de peroxydes, ni par des acides [42]. Ceci explique que même par des traitements très durs, la totalité des hémicelluloses n'est pas extraite.

#### **I.3.2. Liaisons hémicelluloses-lignine**

Les liaisons hémicellulose-lignine sont des liaisons covalentes du type ester et éther. Ces liaisons se font le plus souvent par l'intermédiaire des acides phénoliques ou uroniques fixés sur la chaîne xylanique principale ou sur ses ramifications et le réseau tridimensionnel de la

lignine. Les hémicelluloses peuvent former des liaisons ester avec des motifs acétyl et les acides férulique, p-coumarique et p-hydroxycinnamique [44]. Ces liaisons se font majoritairement par l'intermédiaire des arabinoses latéraux et des molécules de xylose. D'un autre côté, les acides phénoliques sont, à leur tour, liés à la lignine par des liaisons éther ou ester. Le motif de liaison le plus fréquent entre les hémicelluloses et la lignine avec les acides phénoliques est le motif suivant :

arabinose – liaison ester – acide phénolique – liaison éther – lignine [45].

### I.3.3. Liaisons hémicelluloses-protéines

Les protéines de la matière végétale sont liées aux hémicelluloses et aux  $\beta$ -glucanes par le biais de liaisons acide aminé – sucre du même type que les liaisons osidiques, avec un groupement hydroxyle d'une molécule d'hydroxyproline [46].

Des liaisons peuvent aussi s'établir entre les acides féruliques greffés latéralement sur les arabinoxylanes, et les protéines. Un acide férulique possède, en effet, trois sites réactifs pouvant interagir avec les protéines : deux sur le noyau aromatique, et la double liaison aliphatique. Ces sites pourraient se lier au N-terminal d'un groupe amine ou à une molécule de tyrosine [47].

### I.4. Répartition géographique de fibres végétales en Algérie

L'Algérie est un pays très riche en plantes végétales, elles sont dispersées sur tout le territoire national, on les trouve dans les régions côtières beaucoup plus que les régions intérieures du pays, comme le voit clairement sur la Figure 12 [3].

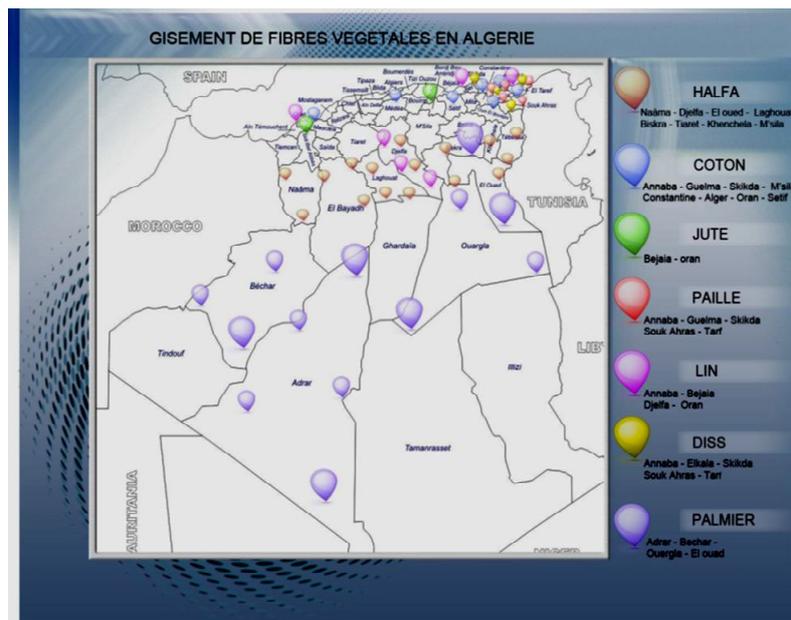


Figure 12. Répartition géographique de fibres végétales en Algérie [3].

## II. Les matériaux composites

Depuis le milieu du XXe siècle, les renforts d'origine lignocellulosique sont utilisés pour élaborer des matériaux composites performants sur le plan technique et économique tout en respectant l'environnement. Ces matériaux trouvent de nombreuses applications dans les domaines où les structures légères et fortes sont demandées [48-52].

Une utilisation efficace et efficiente des matériaux composites renforcés par des fibres naturelles exige une connaissance approfondie des propriétés des matériaux. Sur la base des propriétés et des configurations des constituants, on peut prédire les propriétés du composite résultant. L'axe suivant est consacré à la description des matériaux composites; l'intérêt des composites à fibres végétales et les méthodes d'évaluation de l'interface fibre/matrice.

### II.1. Définitions des matériaux composites

Un composite est un matériau hétérogène obtenu par une combinaison de deux ou plusieurs matériaux de structures chimiques différentes. Ces matériaux de base conservent leurs caractéristiques intrinsèques, mais leur combinaison donne naissance à des propriétés différentes. Un composite est constitué principalement d'une phase continue appelée matrice et d'un renfort qui est utilisé afin d'améliorer ou modifier les propriétés de la matrice. Les renforts fibreux possèdent une résistance et une rigidité élevées, mais en l'absence d'une matrice, le potentiel structurel des faisceaux de fibre ne peut être exploité dans des applications de partage de charges. La combinaison des faisceaux de fibres avec une matrice permet d'obtenir un matériau dont les fibres sont les principaux éléments porteurs de charge tandis que la matrice environnante les maintient dans la position et l'orientation souhaitées. En outre, la matrice agit comme un milieu de transfert de charge, protège les fibres contre les dommages causés par le milieu environnant (température, humidité ...) et donne au composite sa forme et son aspect de surface [53].

La formulation des composites peut contenir d'autres constituants tels que les agents de couplage, les revêtements et les charges. Les agents de couplage et les revêtements sont utilisés pour améliorer le mouillage du renfort par la matrice et favoriser ainsi la liaison renfort-matrice. Les charges sont utilisées avec certaines matrices principalement pour réduire le coût et améliorer leur stabilité dimensionnelle [19]. Cependant on se limite dans ce qui suit à présenter les matrices polymériques renforcées par les fibres végétales.

### II.2. Intérêt des matériaux composites à fibres végétales

De nos jours, l'utilisation des ressources renouvelables dans les matériaux composites devient de plus en plus fréquente. Ces matériaux possèdent la capacité de se renouveler naturellement (leur utilisation est devenue une nécessité, car, avec l'épuisement des ressources fossiles,

l'émission des gaz à effet de serre et le problème de la gestion des déchets, il est indispensable de trouver des solutions pour le respect de l'environnement). Parallèlement, l'industrie plastique est en pleine expansion. C'est dans ce cadre que de nouveaux matériaux, résultants du mélange de ses constituants provenant de la biomasse avec les matériaux plastiques, de plus en plus performants sont mis au point. Ces matériaux ont l'avantage d'être biodégradables et renouvelables [4,17]. Autrement dit, ces fibres constituent une alternative aux fibres synthétiques (verre, carbone, aramide, ...) en raison de leur recyclabilité. Néanmoins leurs propriétés doivent être encore améliorées.

Les fibres naturelles telles que le lin, le chanvre, la banane, le sisal, le jute et le palmier ont certains avantages technico-économiques et écologiques par rapport aux fibres synthétiques (fibres de verre ...). La combinaison intéressante de leurs propriétés mécaniques et physiques ainsi que leur caractère respectueux de l'environnement a suscité un intérêt dans un certain nombre de secteurs industriels, notamment l'industrie automobile [18].

Les avantages et les inconvénients de l'utilisation de fibres naturelles dans les composites sont donnés dans le Tableau 1. Les fibres lignocellulosiques ont un avantage par rapport aux fibres synthétiques, puisqu'elles forment des boucles au lieu de se rompre au cours de leur transformation et de leur fabrication. En outre, la cellulose possède une section transversale ovale aplatie qui augmente le transfert de charge en présentant un rapport d'aspect effectivement plus élevé [54-56].

**Tableau 1.** Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales [56,57].

<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
Faible coût	Absorption d'eau
Biodégradabilité	Mauvaise tenue au vieillissement
Neutre pour l'émission de CO <sub>2</sub>	Faible stabilité dimensionnelle
Pas d'irritation cutanée lors de la manipulation des fibres	Faible tenue thermique (200 à 230°C max)
Pas de résidus après incinération	Fibres anisotropes
Ressource renouvelable	Variation de qualité en fonction des conditions climatiques
Demande peu d'énergie pour être produite	Pour des applications industrielles, demande la gestion d'un stock
Propriétés mécaniques spécifiques importantes	Renfort discontinu
Bonne isolation thermique et acoustique	
Non abrasif pour les outillages	

### III. Méthodes d'amélioration de la durabilité des composites renforcés par des fibres cellulosiques : Obtention d'agromatériau thermoplastique

La combinaison entre deux matériaux différents (matrice et renfort) donne naissance à une interface, qui est une zone essentiellement à deux dimensions. Au niveau de cette zone, les paramètres importants tels que la structure cristalline, le module d'élasticité, la densité, le coefficient de dilatation thermique diffèrent d'une face à l'autre. L'interface joue un rôle essentiel dans la détermination des propriétés mécaniques des composites vu que le transfert de contrainte se produit à l'interface matrice-fibre. De ce fait, de nombreuses recherches ont été menées afin de comprendre la liaison interfaciale et d'évaluer son effet sur le comportement mécanique des composites. A cet égard, différentes méthodes sont utilisées pour évaluer l'interface dans le but d'obtenir une bonne adhésion fibre-matrice [58-61].

#### III.1. Obtention des radicaux libres par les méthodes traditionnelles

##### III.1.1. Par voie physique

Bien que des radicaux libres puissent être formés par voie chimique en utilisant des amorceurs, nous nous bornerons à présenter les procédés physiques d'obtention de ces entités qui pourraient être appliqués à une échelle industrielle, à savoir traitement par ultraviolet, plasma et corona.

Les procédés physiques peuvent être utilisés sur la surface du renfort ou de la matrice pour diverses raisons :

- ✓ Nettoyage et purification de la surface ;
- ✓ Oxydation et activation des sites sur la surface ;

Ces méthodes entraînent un changement physique et chimique des propriétés structurales du composé.

##### III.1.1.1. Le traitement ultraviolet

Le traitement à l'ultraviolet (UV) est une technique qui n'a pas été beaucoup utilisée dans la préparation des surfaces. Elle permet d'oxyder des surfaces et s'avère aussi efficace que les traitements d'oxydation avec les acides chromique et nitrique selon les travaux de **Koichi et coll.** [62]. Les rayons ultraviolets ont été utilisés pour modifier les fibres naturelles et un certain nombre d'études ont été consacrées à cette thématique [63].

Par exemple, **Koichi et coll.** [62] ont traité les fibres cellulosiques de cette manière et ont comparé leurs résultats avec ceux obtenus par d'autres agents d'oxydation (ozone, acide chromique, acide nitrique et peroxyde d'hydrogène). Les surfaces traitées ont été analysées par spectroscopie infrarouge (suivi de la variation de la bande à  $1720\text{ cm}^{-1}$ ). Il apparaît que

l'irradiation ultraviolet (UV) entraîne une oxydation des surfaces comparable à celle observée suite à l'utilisation d'acide chromique et d'acide nitrique.

Dans les travaux menés par **Merlin et coll.** [64] sur de la cellulose extraite de coton, le substrat est exposé à une lampe à vapeur de mercure à haute pression pendant 90 minutes. L'analyse de cette cellulose par résonance paramagnétique électronique (RPE) montre des signaux résultant de radicaux développés après irradiation de la cellulose. Les radicaux susceptibles de se former par rupture de liaison, déshydrogénation et déshydroxylation sont de plusieurs types.

D'autres études réalisées par **Gassan et Gutowski** [65] révèlent que le traitement UV améliore la polarité et l'énergie de surface de la cellulose. Les auteurs ont montré que le traitement aux UV conduit à une oxydation de la surface et à la formation de groupes carbonyles.

En général, l'irradiation UV peut être utilisée pour améliorer la réactivité des fibres naturelles par la formation de radicaux ou l'oxydation de la surface des fibres. Cette modification dépend de la nature du substrat et de la longueur d'onde utilisée, de la distance entre l'échantillon et la source de lumière et des conditions atmosphériques dans lesquelles les essais sont effectués [63].

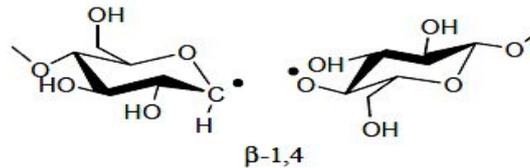
### III.1.1.2. Le traitement plasma

Un des traitements physiques utilisés pour l'amélioration des propriétés interfaciales fibre naturelle/matrice polymère est le traitement plasma. Pendant le traitement plasma, le substrat est bombardé par des particules de haute énergie se déplacent dans le flux de plasma. 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 [66]. Généralement, les traitements plasma modifient la surface des fibres naturelles par altération ou élimination des couches de surface faiblement attachée et la formation de nouveaux groupes fonctionnels. Selon le type et la nature des gaz utilisés, différentes modifications de surface pourront être introduites. Des réticulations de surface peuvent être introduites, la tension de surface peut être augmentée ou diminuée, des radicaux libres réactifs pourront être produits [67].

Avec un plasma oxygène par exemple, divers groupes polaires tels que -OH-C, -C=O, -COOH et -CO<sub>2</sub>, peuvent être introduits sur la surface des fibres traitées. Des modifications des morphologies des surfaces des fibres de bois ont été observées par **Yuan et coll.** [68] 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 coll. [69]** 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.



**Figure 13.** Schéma de coupure de liaisons glucosidiques dans la cellulose après traitement plasma [63].

### III.1.1.3. Le traitement corona

Le traitement corona (traitement couronne) est l'un des procédés les plus utilisés dans le traitement des surfaces. Il consiste à appliquer un champ électrique très puissant (haute tension 1300 à 1500 Volts) et à haute fréquence à travers un espace d'air situé entre deux électrodes. Le support à traiter défile et ses particules en surface sont ionisées par l'accélération des électrons présents naturellement dans l'espace. Ainsi des radicaux libres sont créés sur la surface du support. En fait, ce sont des peroxydes qui se forment par ce traitement, mais qui se décomposent rapidement. Il y a aussi formation au niveau de la surface d'époxydes, de carbonyles, d'hydroxyles et de carboxyles.

Ce traitement se traduit aussi par une augmentation de l'énergie de surface du matériau d'où sa modification physique et chimique. Plusieurs types de matériaux peuvent être traités, par exemple les papiers et cartons, les polymères, l'aluminium, ainsi que les textiles. Le traitement corona est très utilisé en imprimerie. Toutes les photocopieuses en sont équipées et plusieurs machines d'impression commencent à l'être [70].

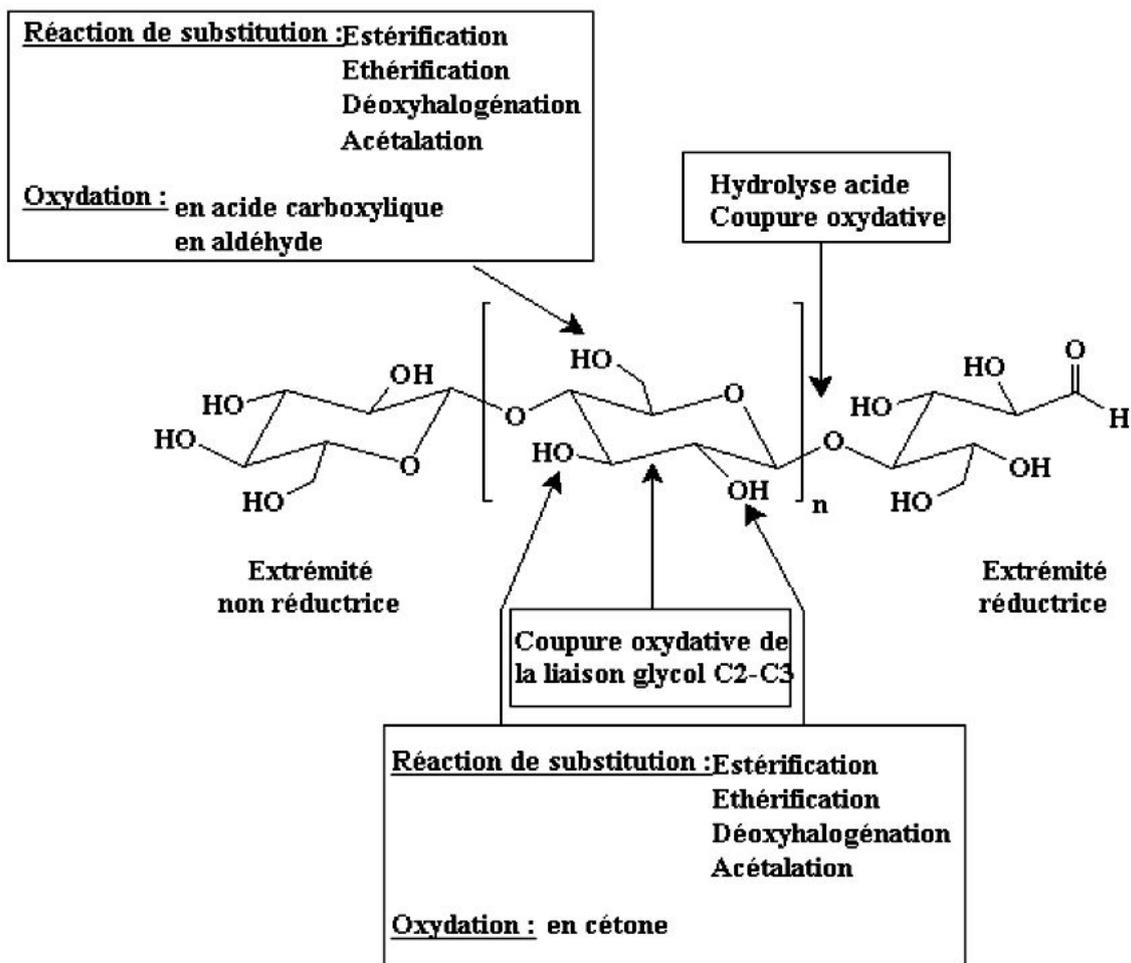
**Ragoubi et coll. [71]** ont élaboré et caractérisé des composites à base du polypropylène (PP) et le polyacide lactique (PLA) renforcés par des fibres de miscanthus pour trouver des applications possibles pour ces matériaux. Un traitement corona a été appliqué afin de modifier la surface des fibres et améliorer la compatibilité. Pour les composites étudiés (PP/miscanthus et PLA/miscanthus) montrent une augmentation significative de la dispersion de la fibre dans la matrice, des propriétés mécaniques et thermiques (module d'élasticité, élongation à la rupture et la température de décomposition thermique) après le traitement de la fibre. Cette augmentation est reliée à la meilleure interaction entre les fibres et les matrices.

D'autre part le traitement des composites PP/fibres de jute par décharge couronne conduit à une augmentation significative de la résistance à la traction. La modification de fibres cellulosiques plutôt que la matrice PP montre meilleure amélioration des propriétés mécaniques des composites (une augmentation de 30% du module d'Young) [39].

### III.1.2. Par voie chimique

Les modifications les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification et l'éthérisation des groupements hydroxyles de la cellulose. De nombreux dérivés cellulosiques hydrosolubles ou solubles dans des solvants organiques sont préparés par ces méthodes chimiques de modification. Cependant, il existe d'autres types de transformation, tels que l'oxydation.

Les différents types de modification de la cellulose sont répertoriés sur la Figure 14. Il est possible d'effectuer sur la cellulose toutes les modifications applicables aux alcools primaires (C-6) et secondaires (C-2, C-3), aux liaisons cétales (C-2-C-3), aux liaisons éthers  $\beta(1-4)$  et à un moindre niveau, aux fonctions aldéhydes (extrémité réductrice du polymère) [72].



**Figure 14.** Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère [72].

Ces différentes réactions peuvent être classées en deux catégories, selon les modifications apportées au polymère :

- ✓ modifications du squelette lui-même (oxydation de la liaison glycol, oxydation de la fonction alcool primaire) ;
- ✓ modifications des groupements hydroxyles.

Cependant, dans presque tous les cas de transformations, la cellulose doit subir un traitement préalable en raison du nombre important de liaisons hydrogène [72].

### III.1.2.1. Estérification

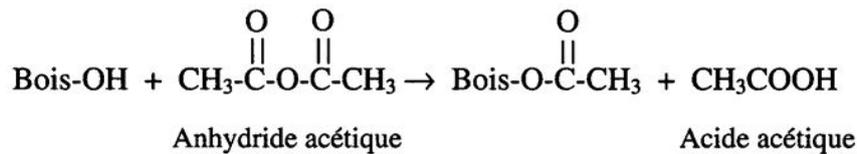
L'estérification de la cellulose est le plus souvent réalisée dans un milieu acide avec des anhydrides correspondant à l'acide dans la plupart des cas. Elle permet d'obtenir les sulfates, phosphates, carbamates et acétates de cellulose et d'autres types de cellulose esters.

Les modifications chimiques en profondeur permettent de rendre la cellulose thermoplastique. Néanmoins, il existe des traitements de surface de la cellulose nécessitant soit une étape d'activation par une réaction d'estérification suivie du traitement de surface, soit une estérification (correspondant dans ce cas au traitement de surface). La réaction est limitée à la surface en choisissant les conditions de greffage appropriées (solvant non gonflant, température et pression modeste, force ionique faible, etc. [70].

**Tableau 2.** Différents schémas de mécanismes d'adhésion entre fibres végétales et matrices thermoplastiques [73].

Type d'adhésion	Structure à l'interface	
Adhésion mécanique	<p>agent de couplage + fibres lignocellulosiques</p> <p>polymère</p> <p><u>enchevêtrement de la chaîne moléculaire</u></p>	<p>polymère</p> <p>fibre de bois</p> <p><u>Ancrage mécanique</u></p>
Liaisons secondaires (<10 Kcal/mol)	<p><u>Liaison hydrogène</u></p>	<p><u>forces de van der Waals</u></p>
Liaisons Covalentes (>50 Kcal/mol)	<p><u>Estérification</u></p>	

La réaction d'estérification avec l'anhydride acétique est appelée acétylation et est, à ce jour, la plus étudiée. L'acétylation a lieu sur un site de réaction simple où un groupe acétyle réagit avec un groupe hydroxyle sans polymérisation (site d'addition simple) (Figure 15). Dans ce traitement, les groupes hydrophiles hydroxyles (OH) sont substitués par les groupes hydrophobes acétyles (COCH<sub>3</sub>). Dans l'acétylation, de l'acide acétique est produit comme un sous-produit de la réaction [60].



**Figure 15.** Schéma de la réaction entre le bois et l'anhydride acétique [74].

La réaction d'estérification à partir de l'anhydride acétique (AA) a particulièrement été étudiée. Cette réaction pouvait être catalysée par des amines tertiaires comme la pyridine ou la 4-diméthylaminopyridine, mais elle peut également s'effectuer sans catalyseur. Cette réaction s'accompagne néanmoins de la libération d'acide acétique comme produit secondaire qui est difficile à éliminer après réaction (odeur de vinaigre) [75].

En ce qui concerne les propriétés du bois, une amélioration notable de la résistance contre les attaques fongiques a pu être notée après acétylation, grâce notamment à une diminution de l'hydrophilie naturelle du bois [76]. La stabilité dimensionnelle du bois a également été améliorée après estérification à partir de l'AA, mais également avec les anhydrides propionique, butyrique, hexanoïque, heptanoïque et valérique [77]. Des coefficients de stabilité allant jusqu'à 90% ont ainsi pu être obtenus, pour un gain de masse de l'ordre de 35%. Enfin, une amélioration de la stabilité thermique a été notée dans certains cas [40].

D'après les travaux de **Sawpan et coll.** [78], les résultats de l'infra rouge à transformé Fourier (IRTF) des composites PLA/fibres de chanvre révèlent que les liaisons covalentes et liaisons hydrogène entre la fibre et la matrice augmentent après le traitement alcalin, le traitement par le silane, par l'anhydride acétique et par l'anhydride maléique. Ceci est dû à l'enlèvement des composés non-cellulosiques de la surface de la fibre et l'augmentation du nombre des groupements fonctionnels des fibres traitées.

### III.1.2.2. Ethérification

La réaction d'éthérification de la cellulose se fait en milieu alcalin par substitution nucléophile type SN<sub>2</sub>. Les éthers classiques (exemple la carboxyméthyl cellulose) obtenus sont les alkyles celluloses par des chlorures d'alkyl et les hydroxy-alkyles celluloses par des

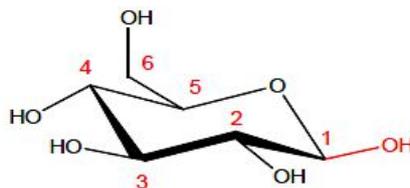
époxydes. L'action des époxydes ou des chlorures d'alkyl est précédée par un traitement de la cellulose à la soude [70].

Il y a deux types de cette réaction, soit une réaction avec les époxydes qui peut être catalysée par les acides ou bien les bases. Après réaction, un autre groupement hydroxyle provenant de l'époxyde est formé et peut engendrer la formation de polymères dans les cellules de la fibre. En présence d'eau, une homopolymérisation de l'époxyde peut avoir lieu, aboutissant à la formation de polymères non liés dans les cellules [79].

**Arrakhiz et coll. [80]** ont étudié le comportement thermique et mécanique des composites polyéthylène basse densité/fibre de palmier. Le traitement chimique des fibres est réalisé en milieu alcalin afin de purifier et améliorer l'adhésion interfaciale fibre-matrice. Le traitement a montré une augmentation significative de 145% du module d'Young et 135% du module de flexion. Une légère amélioration des propriétés thermiques surtout le taux de cristallinité et le point de fusion a été observée.

### III.1.2.3. Oxydation

La réaction se fait par une attaque des hydroxyles en position C2, C3 et C6 (Figure 16) et il s'ensuit une formation de groupes carbonyles. L'aldéhyde formé en C6 peut être oxydé une seconde fois pour former un groupe carboxylique. L'oxydation sélective de l'hydroxyle primaire a été réalisée depuis un siècle en utilisant le dioxyde d'azote. L'inconvénient de cette technique est la dégradation importante du polymère (le degré de polymérisation (DP) est réduit) et l'oxydation non sélective qui nécessite une étape de réduction par le borohydrure de sodium. L'oxydation des hydroxyles secondaires (C-2 et C-3) génère quant à elle des cétones, et lorsqu'il y a ouverture de cycle, on forme des aldéhydes qui peuvent conduire à la formation d'acides carboxyliques [39].

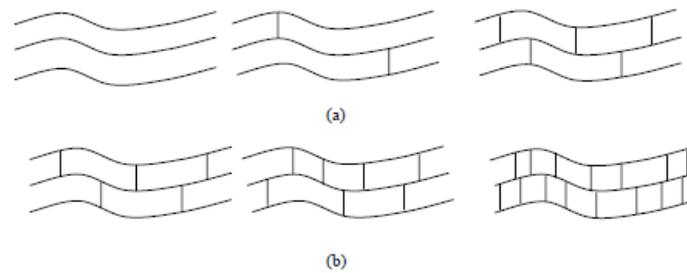


**Figure 16.** Représentation chaise de  $\beta$ -glucopyranose [39].

### III.2. Modifications par réticulation

Il faut mentionner premièrement que la réticulation est une opération qui modifie la structure moléculaire du polymère. Elle consiste à lier les chaînes de molécules par des liaisons radiales (pontage des chaînes moléculaires) et à les transformer en un réseau tridimensionnel qui permet d'éviter le glissement de toutes les chaînes moléculaires les unes par rapport aux autres [81].

La réticulation peut être schématisée comme suit :



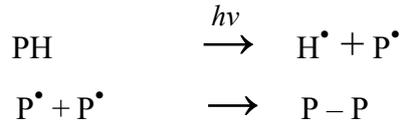
**Figure 17.** Processus de réticulation : (a) polymère linéaire (b) polymère tridimensionnel [82].

Les chaînes polymères forment un réseau tridimensionnel dès lors que chacune d'entre elles est connectée à plus de deux de ses homologues par l'intermédiaire de nœuds de réticulation. L'édifice macromoléculaire ainsi créé s'étend dans les trois directions de l'espace et la masse d'une mole de cette macromolécule tend vers l'infini ; le réseau est donc insoluble et infusible [83].

### III.2.1. La réticulation par les méthodes physiques (Irradiation)

La réticulation radiochimique du polyéthylène a été découverte en 1952. L'irradiation d'un objet en polyéthylène conduit à un matériau nouveau, qui ne fond plus à la température de fusion habituelle du polyéthylène, soit 115-120°C, ce qui permet de le stériliser par la vapeur à 120°. Mais l'application la plus séduisante de ce procédé, qui a abouti aux réalisations les plus nombreuses, est l'irradiation des fils électriques et des câbles dont l'isolant (polyéthylène) acquiert ainsi une bonne tenue aux températures élevées et une fiabilité accrue en usage intensif.

L'étape de réticulation est affectée par un rayonnement à haute énergie, par exemple des faisceaux d'électrons ou des rayons gamma. La technique de réticulation est comparable à celle de la réticulation du peroxyde, mais les radicaux libres ne sont pas produits par des peroxydes, mais par le rayonnement. Le polyéthylène est simplement soumis à une dose d'électrons à haute énergie pour réticuler le matériau (Figure19). Les produits de polyéthylène sont initialement formés en utilisant des procédés de production thermoplastiques normaux (par exemple, l'extrusion). Les atomes d'hydrogène présents à l'origine dans les molécules sont chassés de l'atome de carbone par le rayonnement de haute énergie, en créant des radicaux libres. Le radical libre créé est instable et cherchera un autre carbone radicalaire adjacent à celui-ci pour former une liaison stable. L'irradiation progresse, des liaisons se forment d'où la création d'une structure réticulée [83,84].



**Figure 18.** Technique de réticulation par rayonnement beta [84].

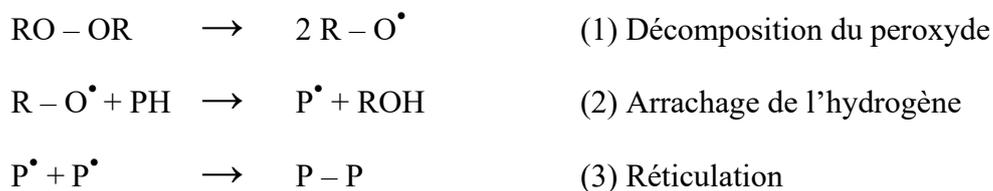
Cependant, ce processus présente des inconvénients. Dans de nombreuses applications, la réticulation par rayonnement n'est appliquée que pour une épaisseur maximale de 2,5mm. Donc, il est limité aux produits de tailles plus petites. Un autre inconvénient de ce procédé réside dans les non-uniformités potentielles de la densité de réticulation [84].

### III.2.2. La réticulation par des méthodes chimiques

#### III.2.2.1. Réticulation par les peroxydes

La réticulation par voie radicalaire est la principale méthode de transformation des matériaux. Les espèces radicalaires responsables de la réticulation proviennent habituellement de la décomposition de peroxydes, dont les plus couramment utilisés sont le peroxyde de di-2,4-dichlorobenzoyl (DCBP), le peroxyde de dibenzoyl (DBP), le peroxyde de dicumyle (DCP), le peroxyde de di-tert-butyle (DTBP) et le 2,5-diméthyl-2,5-bis-(tertbutylperoxy) hexane (DBPH). L'utilisation de tels composés pour produire un matériau réticulé a été découverte par Wright et Oliver en 1948 [85].

Le mécanisme simplifié de la réticulation par le peroxyde est présenté sur la Figure 20. La première étape est la décomposition homolytique du peroxyde, qui donne naissance à deux radicaux alkoxy. Ce radical va être capable de capter un hydrogène d'une autre molécule, et ainsi transférer le radical au squelette polymère. Enfin, la combinaison de deux radicaux va permettre la formation de ponts entre les chaînes. Pour que l'abstraction d'un hydrogène ait lieu, il faut que le radical formé soit plus stable que le fragment radicalaire initial [81].



**Figure 19.** Technique de réticulation par le peroxyde [81].

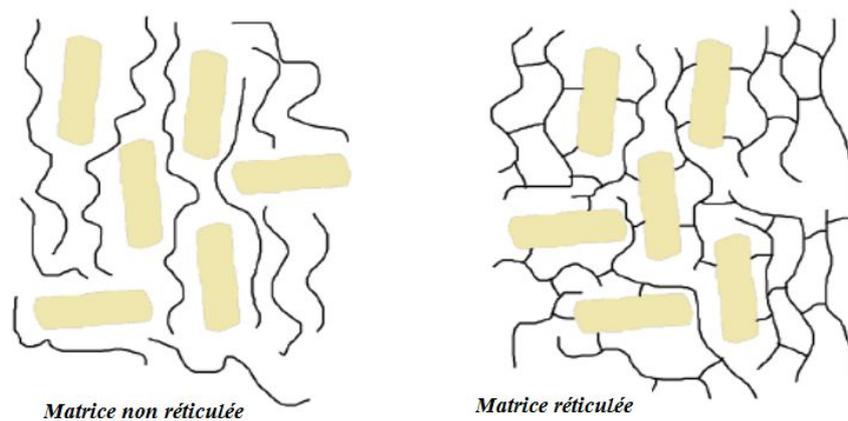
### III.2.2.2. Réticulation par les silanes

Depuis les années 80, des recherches ont trouvé des moyens d'améliorer l'adhésion interfaciale entre la fibre végétale et la matrice thermoplastique en utilisant des agents de modification pour greffer les polyoléfines tels que : l'anhydride maléique greffées [86-90], les silanes [91,92] et les isocyanates [88,92] et la combinaison entre ces agents [88,93]. L'utilisation d'un compatibilisant comme le copolymère à trois blocs : styrène-éthylène-butylène-styrène a également amélioré la rigidité et les propriétés mécaniques du matériau composite [93]. La plupart de ces procédés nécessitent un prétraitement des particules de fibres avant mélangeage.

A la fin des années 90, la réticulation des composites polyéthylène/farine de bois a été réalisée par l'ajout d'un peroxyde directement lors du mélangeage. Il a été trouvé que l'adhésion interfaciale était améliorée et également, il a été démontré qu'un réseau réticulé avait formé. [94-96].

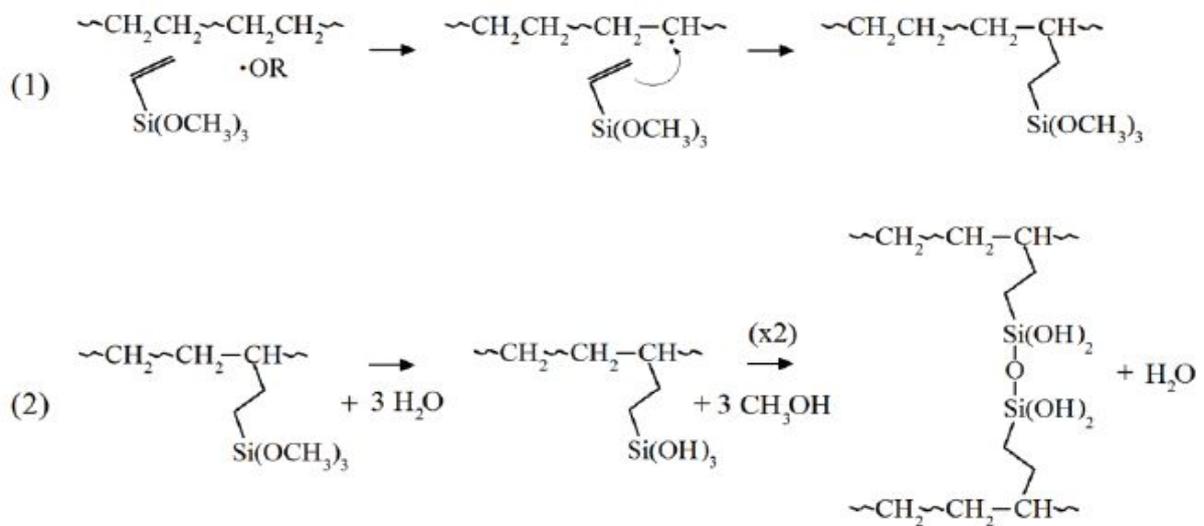
Plus tard, une technique de réticulation par silane dans une seule étape a été développée. Dans cette technique, une solution silane/péroxyde est ajoutée au mélange farine de bois/polyéthylène haute densité dans le but de renforcer à la fois l'interface du composite et de réticuler le polyéthylène. Il a été constaté que la réticulation par le silane améliorerait la résistance à la traction, au choc, et à la flexion du composite [94,96-101].

Dans cette technique qui est différente des procédés dans lesquels la charge doit être prétraitée, le squelette du polymère est modifié. La Figure 20 montre le principe de la réticulation d'un réel composite farine de bois/polyéthylène.



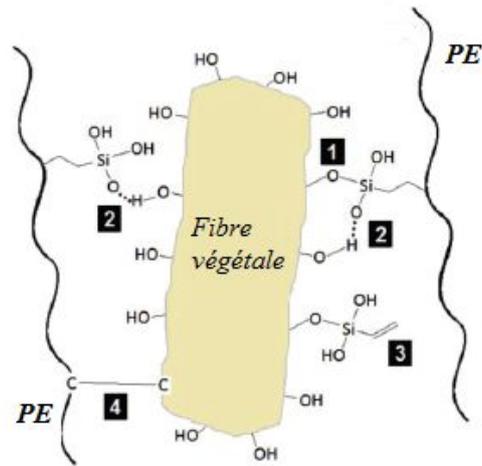
**Figure 20.** Schéma représentatif d'un composite bois/Polyéthylène haute densité non réticulé et réticulé [99].

Le principe de la réticulation par le silane est de greffer le silane sur le squelette de la chaîne polyéthylène (PE). Ce greffage a lieu dans une extrusion réactive, où une solution d'un vinylalcoxysilane/péroxyde est mélangée avec du polyéthylène. Le peroxyde se décompose et crée des oxy-radicaux qui attirent l'hydrogène de la chaîne polyéthylénique, c'est-à-dire créent des sites radicaux. Le groupe vinyl de l'alcoxysilane s'ouvre et se greffe sur la chaîne du polyéthylène. Comme l'eau est ensuite diffusée dans le matériau, les alcoxysilanes greffés subissent une hydrolyse pour former des silanols, et une réaction de condensation forme alors des ponts siloxane, comme représenté sur la Figure 21 [100,102].



**Figure 21.** Schémas réactionnels de la réticulation au silane ((1) : hydrolyse ; (2) : condensation [96-98]).

La technique de réticulation des composites fibres végétales-polyéthylène par les silanes est fondamentalement une approche différente par rapport à l'utilisation des agents de couplage pour modifier chimiquement les fibres végétales. La plupart des agents de couplage, y compris les silanes, modifient la surface des fibres visent à rendre polaire pour obtenir un meilleur mouillage et une meilleure dispersion à l'intérieur de la matrice apolaire. Les technologies de réticulation par silane sont destinées à fonctionnaliser la matrice polymérique avec des groupes polaires, mais éventuellement créer des points de réticulation avec la surface polaire de la fibre. Les liaisons possibles sont les liaisons covalentes, les liaisons hydrogène et les forces de Van der Waals qui sont présentées à la Figure 22.



**Figure 22.** Liaisons possibles entre le polyéthylène et la fibre végétale 1) -Si-O-C-, 2) Liaisons hydrogène, 3) Forces Van der Waals entre les silanes condensés sur la fibre, mais non greffés au PE, 4) réaction radicalaire -C-C- [96,97,103].

Les travaux de **Bengtsson et coll** [96,97,103] étudient l'influence de l'utilisation de différentes fractions de solution silane / peroxyde sur le taux de gel ainsi que le mode de réticulation des composites bois/PE. Les propriétés telles que la résistance à la flexion, la résistance au choc et l'absorption d'eau ont été étudiées. L'essai de la biodégradation a été étudié pour voir son effet sur les propriétés mécaniques des composites réticulés. Globalement les résultats ont montré que la réticulation au silane est une méthode prometteuse pour améliorer toutes ces propriétés des composites. L'analyse microscopique a montré que le silane se concentre autour de la surface de la farine de bois et que cette caractéristique fournit une base pour suggérer que la réticulation s'est produite entre le bois et la matrice.

**Geng et Laborie** [104] ont élaboré des composites à base de polyéthylène basse densité (PEBD) et une fraction importante de farine de bois. Les composites sont fabriqués à l'aide d'un plastographe. Différentes concentrations de solution silane/peroxyde ont été testées avec et sans catalyseur. Les résultats ont montré que les propriétés rhéologiques varient en fonction de la concentration de la solution silane/peroxyde. Une diminution du module de conservation est observée pour les spécimens réticulés dans le sauna. Ce résultat est expliqué par l'ouverture des ponts siloxane par hydrolyse. La teneur en gel des composites n'a pas été mesurée.

**Clemons et coll.** [105] ont étudié le comportement des composites à base de polyéthylène basse densité (PEBD), polyéthylène haute densité (PEHD) et leurs mélanges/ farine de bois réticulés par silane. Trois méthodes différentes ont été évaluées : Le prégreffage du silane au

PE, le greffage du silane aux composites préfabriqués et le mélange de la farine de bois, du PE, du silane/peroxyde dans une seule étape. Les composites fabriqués par le prégreffage du silane au PE ont montré les meilleurs résultats. Cependant, une augmentation significative de la teneur en gel après la réticulation dans le sauna. Les essais mécaniques ont été effectués avant et après le sauna. La réticulation dans le sauna n'a pas conduit à une amélioration significative des propriétés mécaniques.

**Bengtsson et coll. [96,97,103]**, **Geng et Laborie [104]**, **Clemons et coll. [105]** ont tous fait référence à **Kuan et coll. [106]** comme faisant le même processus, mais **Kuan et coll. [106]** ont prétraité la farine de bois par un silane et combiné avec le polyéthylène en ajoutant du peroxyde et un catalyseur à base d'étain au cours du procédé de fabrication.

**Kuan et coll. [106]** n'ont pas mesuré le teneur en gel, mais se sont référés à des spectres IRTF qui ont montré une augmentation des entités Si-O-Si après hydrolyse au sauna qui est attribuée au greffage et à la réticulation du polymère. Les résultats ont montré une amélioration des propriétés mécaniques des composites à base de la farine de bois qui est contribué au prétraitement de la farine de bois avant le malaxage.

#### IV. Notions de biodégradation

##### IV.1. Définition

Aujourd'hui, les définitions concernant la biodégradation sont nombreuses. D'une manière générale, la biodégradation est définie comme la décomposition/dégradation des matériaux organiques par des microorganismes (bactéries enzymes, champignons et algues). Ces matériaux perdent leurs propriétés mécaniques, ils sont modifiés chimiquement et ensuite convertis en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et/ou CH<sub>4</sub>, une nouvelle biomasse et éventuellement des résidus.

Le processus biochimique de la biodégradation en conditions d'aérobie et d'anaérobie est résumé par les équations suivantes :



Les tests de biodégradation peuvent être effectués dans des conditions diverses : en présence ou en absence d'oxygène, en milieu solide ou aqueux [107].

##### IV.2. Mécanismes de biodégradation

Les processus mis en jeu lors de la biodégradation sont nombreux et complexes, mais on peut tout de même distinguer deux étapes [108]:

La première étape ou dégradation primaire (ou partielle) correspond à des ruptures de chaînes. Au cours de cette phase, il y a fragmentation du polymère (biofragmentation). En conséquence, la surface de contact entre le polymère et les microorganismes augmente. Ainsi, la décomposition des macromolécules en chaînes plus courtes peut avoir lieu. Cette étape a lieu à l'extérieur des cellules des microorganismes en raison de la taille et de l'insolubilité de ces macromolécules. Les enzymes extracellulaires sont responsables de ces ruptures.

- ✓ La deuxième étape ou minéralisation correspond à la biodégradation proprement dite. Les fragments oligomères suffisamment petits sont attaqués par des microorganismes qui les transforment en métabolites et les assimilent ensuite. La formation de gaz, d'eau, de sels, de minéraux et d'une nouvelle biomasse a lieu au cours de cette étape [108].

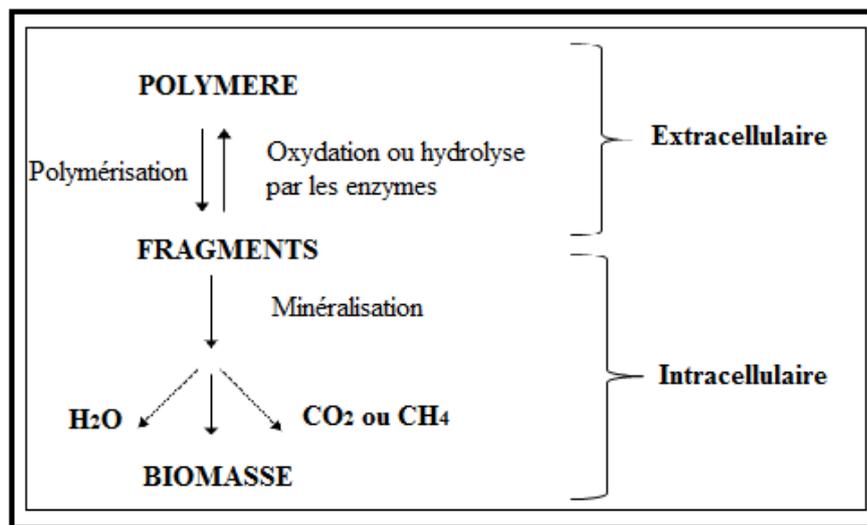


Figure 23. Deux étapes du processus de la biodégradation [108].

### IV.3. Les facteurs de la biodégradation

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs. Parmi ces facteurs, on peut distinguer les facteurs biologiques de la biodégradation, les facteurs physicochimiques du milieu de la biodégradation, la structure et les propriétés du substrat.

#### IV.3.1. Les facteurs biologiques

La biodégradation peut avoir lieu dans tous les types de milieux, si des microorganismes ou des enzymes capables de dégrader le matériau sont présents [109,110]:

- ✓ Microorganismes : sont des êtres vivants unicellulaires ou pluricellulaires, ce terme regroupe des organismes procaryotes (virus, bactéries dont archaebactéries) et

eucaryotes (algues, protozoaires et champignons). Ces microorganismes ont développé la capacité à dégrader différents types de composés chimiques.

- ✓ ***Enzymes*** : Les enzymes sont des protéines présentes dans tous les êtres vivants. Elles sont produites par des cellules animales, végétales ou microbiennes. Elles ont pour fonction de faciliter les réactions chimiques et induire des augmentations importantes des vitesses de celles-ci. La fonction des enzymes est liée à la présence dans leur structure d'un site particulier appelé le « site actif ». Les molécules, sur lesquelles, agissent une enzyme, sont définies comme les substrats de la réaction enzymatique. Les enzymes sont classées en six principaux groupes, en fonction du type de réaction qu'elles catalysent : les oxydoréductases, les transférases, les hydrolases, les liasses, les isomérases et les ligases [109,110].

#### **IV.3.2. Les facteurs physicochimiques du milieu de la biodégradation**

Certains facteurs du milieu de dégradation sont indispensables et peuvent conditionner le processus de biodégradation. Les facteurs les plus significatifs sont : la température (qui favorise l'activité microbienne), l'humidité du milieu (qui doit être suffisante pour permettre l'activité des microorganismes), les sels minéraux (pH) et l'oxygène [109-110].

#### **IV.4. Grandeurs permettant une évaluation de la biodégradation**

- ✓ ***Le changement d'aspect du matériau*** : Ceci consiste à observer la colonisation microbienne à la surface du polymère et à examiner les modifications macroscopiques (fragmentation, érosion...) et/ou microscopiques (modification de la morphologie) de celle-ci. Les techniques utilisées sont notamment les microscopies optiques, électroniques ou à force atomique.
- ✓ ***La perte de masse*** : L'évolution de la masse est mesurée en fonction du temps.
- ✓ ***L'évolution des propriétés thermiques et mécaniques*** : L'évolution des propriétés thermiques et mécaniques sont des mesures indirectes de la biodégradation d'un polymère. Ces méthodes permettent d'estimer des degrés de biodégradabilité par rapport aux propriétés d'origine du matériau.
- ✓ ***La distribution des masses molaires*** : Cette distribution peut être mesurée par chromatographie d'exclusion stérique. Cette méthode est analytique et permet d'affiner la compréhension des mécanismes de dégradation.
- ✓ ***La consommation en oxygène*** : C'est une méthode directe de mesure de l'activité biologique en présence du matériau. Elle nécessite néanmoins de bien connaître les mécanismes biochimiques impliqués afin de différencier les consommations en

oxygène liées à la biodégradation du matériau de celles liées à d'autres processus (oxydation chimique ...).

- ✓ **L'émission de CO<sub>2</sub>** : Cette autre méthode directe de mesure de l'activité biologique est sans doute la plus utilisée à l'heure actuelle. Produit lors de la minéralisation du matériau, le CO<sub>2</sub> est en effet assez facilement détectable par spectroscopie infrarouge ou par chromatographie. Il est toutefois important de souligner que la totalité du carbone provenant du polymère n'est pas transformée en CO<sub>2</sub>. En effet, une partie sera utilisée à d'autres fins par la biomasse (reproduction, stockage d'énergie ...). Le rendement de transformation du carbone en CO<sub>2</sub> n'est donc pas de 100%. Dès lors, le CO<sub>2</sub> produit doit être ramené à la quantité de CO<sub>2</sub> totale qui aurait pu être produite à partir de l'échantillon. Le degré de biodégradation est alors exprimé comme un pourcentage du CO<sub>2</sub> théorique total [111,112].



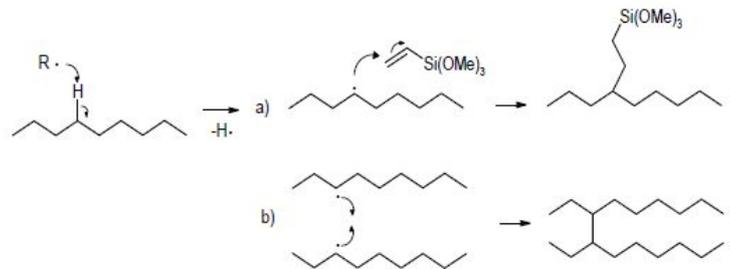
---

CONTRIBUTION A L'AMELIORATION DE  
LA COMPATIBILITE INTERFACIALE  
FARINE DE GENET  
D'ESPAGNE/MATRICE  
THERMOPLASTIQUE

---

*PARTIE  
EXPERIMENTALE*

*MATERIAUX DE L'ETUDE  
&  
TECHNIQUES EXPERIEMNTALES*



## ***PARTIE EXPERIMENTALE : MATERIAUX DE L'ETUDE ET TECHNIQUES EXPERIEMNTALES***

*Ce chapitre est consacré aux matériaux et aux techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail. Dans un premier temps, nous présenterons les principales caractéristiques des différents matériaux utilisés où une étude sur la technique de détermination de la composition de la farine utilisée était nécessaire dans le but de mieux évaluer leur efficacité. Puis nous décrirons le procédé de mélange et de mise en forme employés pour la réalisation des composites à base de farine de Genêt d'Espagne et de polyéthylène haute densité.*

### **I. Méthodologie expérimentale**

La structure chimique et l'arrangement des chaînes macromoléculaires des fibres végétales sont à l'origine de leurs caractéristiques intéressantes. Cependant, leur faible affinité avec les matrices hydrophobes constitue la principale limite pour leur utilisation à l'état naturel comme renfort des polymères. Pour surmonter ce problème, les chercheurs ont proposé plusieurs traitements chimiques permettant d'optimiser l'interface fibre-matrice en diminuant l'hydrophilie des fibres végétales et d'avoir par la suite un composite performant sur le plan mécanique. D'après l'étude bibliographique, la réticulation au silane est parmi les traitements chimiques utilisés à cette fin. La réticulation permet d'ajuster la morphologie des fibres selon certaines caractéristiques recherchées.

#### **I.1. Présentations des substrats et réactifs utilisés**

##### **I.1.1. Le polyéthylène haute densité (PEHD)**

La matrice utilisée au cours de cette étude était un polyéthylène haute densité qui est un produit commercialisé sous la marque M80064 PEHD (SABIC) grade injection, sous forme granulés transparents. Ce PEHD est un homopolymère qui a un indice de fluidité de 8g/10min (2,16kg/190°C) ; et une densité de 0,964.

Les polyéthylènes présentent une structure moléculaire simple : n répétitions du motif CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> et sont produit à partir d'éthylène. Les segments CH<sub>2</sub> sont alignés de façon linéaire (on parle de chaînes aliphatiques). La longueur des chaînes (et donc le nombre de motifs de répétitions CH<sub>2</sub>) détermine principalement les propriétés du polyéthylène [113].



**Figure 24.** La formule brute du PEHD et leur code d'identification.

### I.1.2. Le Genêt d'Espagne (GE)

La charge végétale sélectionnée pour ce travail fait partie de l'espèce Genêt d'Espagne qui a récolté en mois d'Avril de la région de Ain Roua.

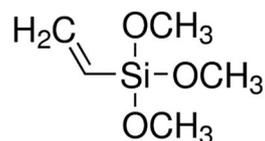
Le Genêt d'Espagne est un arbuste aux fleurs jaune-vif, ses tiges, souvent sans feuilles, restent vertes une bonne partie de l'année. C'est une plante qui peut atteindre 2 m, et qui supporte autant les grandes sécheresses que les froids torrides. On le trouve le plus souvent en plaine et dans les maquis. Le Genêt d'Espagne est un arbrisseau très décoratif, qui appartient à la famille des Fabacées (ou Papilionacées). Ses rameaux cylindriques sont creux, avec très peu de feuilles.



**Figure 25.** Image de l'arbuste de Genêt d'Espagne.

### I.1.3. Le vinyltriméthoxysilane (VTMS)

Le vinyltriméthoxysilane ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) utilisé est un organosilane (alkoxysilane) fourni par la société Aldrich. Il est liquide, transparent avec une densité de 0,971 et une masse molaire de 148,23 g/mol.



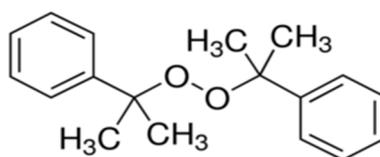
**Figure 26.** La formule chimique du vinyltriméthoxysilane.

Un alcoxyde de silicium fonctionnalisé appelé à défaut silane, représenté par  $\text{R}'-\text{Si}(\text{OR})_3$ , est l'un des meilleurs agents de couplage, utilisés dans les composites polymère- fibres végétales. Le mécanisme réactionnel est simple : les silanes réagissent avec les groupements hydroxyles

et viennent se greffer à la chaîne cellulosique. Comme avantage, ils ont une extrémité ayant un groupement alcoxysilane assurant une bonne réactivité avec les surfaces riches en groupements hydroxyles comme la cellulose. A l'autre extrémité, ils ont plusieurs groupements fonctionnels susceptibles de réagir avec la matrice époxy pour possiblement former des liens covalents. Plus particulièrement, les alcoxysilanes portent des groupements alkoxy pouvant être hydrolysés en présence d'eau ou d'humidité, donnant ainsi des fonctions silanols (Si-OH). De tels silanols peuvent condenser avec d'autres groupes hydroxyles (métalliques, organiques ...), permettant le greffage du silane et l'apport de nouvelles fonctions sur le substrat [114].

#### I.1.4. Le peroxyde de dicumyle (DCP)

Le peroxyde de dicumyle est un solide (cristallin) sous forme de pastilles blanches. Il a une masse molaire de 270,37 g/mol et une densité de 1,02 avec une concentration de 98%. Sa formule linéaire est  $[C_6H_5C(CH_3)_2]_2O_2$ . Le DCP est considéré comme étant l'agent de réticulation idéal pour la réticulation du polyéthylène.



**Figure 27.** Structure chimique du peroxyde de dicumyle.

Les peroxydes sont des composés organiques relativement instables en raison de la faible énergie de la liaison peroxydique O-O (125 à 165 kJ/mol). Par conséquent, ils peuvent se décomposer spontanément, mais aussi de façon induite sous l'influence de divers réactifs présents dans le milieu réactionnel. Il est en effet propre à former des radicaux libres pour initier des réactions chimiques radicalaires (polymérisation, oxydation, réticulation...) contrôlées, mais également très instables propres à une décomposition rapide et explosive. Leur structure générale est ROOR. La liaison oxygène-oxygène est assez faible et instable en raison du degré d'oxydation égal à (-1). Le groupe fonctionnel est ainsi très réactif et peut réagir en tant qu'oxydant (cas le plus courant) ou réducteur (pour quelques composés tel le peroxyde d'hydrogène) afin d'atteindre des degrés d'oxydation plus stables. Ils se décomposent facilement, sous l'effet de la chaleur, pour générer des radicaux libres, ces radicaux sont fortement réactifs, car ils possèdent un électron libre, et sont caractérisés par une courte demi-vie ( $10^{-3}$  s au moins) [115,116].

### I.1.5. Autres réactifs utilisés dans cette étude

Les caractéristiques essentielles des autres produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont présentées sur le Tableau 3.

**Tableau 3.** Les caractéristiques essentielles des autres réactifs utilisés dans cette étude.

Réactif	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Densité	Fournisseur
La soude	NaOH	40,00	2,13	BIOCHEM Chemopharma
Acide acétique	CH <sub>3</sub> COOH	60,05	1,05	Sigma Aldrich
Acide stéarique	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	284,48	0.845	Sigma Aldrich
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,08	1,84	BIOCHEM Chemopharma
Ether de pétrole	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	74,12	0,65	VWR chemicals
Heptamolybdate d'ammonium	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	1235,86	-	BIOCHEM Chemopharma
Monovadate d'ammonium	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	116,98		BIOCHEM Chemopharma
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	63,01	1,40	Riedel-de Haën
Oxalate d'ammonium	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	142,11	-	BIOCHEM Chemopharma
Sulfate de potassium	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	174,25	2,66	VWR chemicals
Sulfate de cuivre pentahydraté	CuSO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O	249,68	-	VWR chemicals
Butylhydroxytoluène BHT	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C] <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )OH	220,35		Sigma Aldrich
Xylène	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	106,16	0,857	BIOCHEM Chemopharma

## I.2. Réalisation des échantillons

### I.2.1. Préparation de la charge

Tout d'abord les tiges de GE sont découpées en morceaux de 8 à 12 cm. Ces morceaux sont lavés par l'eau de robinet puis séchés au soleil pendant 48 heures (h). Puis ils sont étuvés dans un incubateur (Mommert BE 600) à 70°C pendant 24h pour éliminer l'eau et toutes substances

bactériologiques. Par la suite, les dimensions de ces morceaux doivent être réduites par broyage afin d'obtenir une farine très fine. Cette dernière est tamisée afin de séparer une farine de granulométrie entre 100 et 200 $\mu\text{m}$  à l'aide d'une tamiseuse vibrante Retsch AS 200.



**Figure 28.** Tamiseuse vibrante.

La farine obtenue a encore subi un lavage par l'eau distillée en présence d'un détergent et quelques gouttes de l'eau de javel pendant 2h à une température de 50°C. Ensuite une extraction par hydroxyde de sodium NaOH (1% $\text{m}$ ) pendant 2h pour éliminer les extractibles suivie par neutralisation par l'acide acétique (1% $\text{m}$ ) pendant 15 minutes (min). Une fois le temps écoulé, la farine est filtrée est lavée trois fois par l'eau distillée.

### **I.2.2. Procédé de mise en œuvre**

L'humidité est l'un des paramètres cruciaux qui interviennent tout au long de la vie des composites à base des fibres végétales. Sa présence peut entraîner la formation de bulles ou de défauts dans le produit fini. A cette raison, nous commençons en premier lieu à réaliser un étuvage de la farine à 60°C pendant 48 heures. Cette étape de conditionnement de la matière s'effectue avant la mise en œuvre afin de limiter la prise d'humidité de la matière organique. La seconde étape consiste à mélanger le PEHD, la farine de GE séchée et l'acide stéarique (1%) (comme lubrifiant) par voie fondue à 150°C dans un plastographe avec une vitesse de 30rpm et un temps de mélange de 10 min. La modification chimique est assurée par l'ajout d'une solution VTMS/DCP (12/1) (m/m) au mélange deux minutes avant la fin du malaxage.



**Figure 29.** Plastographe.

Après cela, les différentes formulations réalisées ont été broyées avant les moulées. Nous avons utilisé un moulage par compression pendant 8min à une température de 180°C à l'aide d'une presse hydraulique CARVER.



**Figure 30.** Presse hydraulique.

Dans la suite, on va étudier quatre paramètres qui influent directement sur les propriétés des agrocomposites élaborés : 1) l'effet du taux de farine ; 2) l'effet de la réticulation ; 3) l'effet de la concentration de la solution VTMS/DCP ; et 4) l'effet de l'hydrolyse.

Donc, différents taux de farine de GE ont été utilisés 20,30 et 40% (en masse), afin d'examiner l'effet de la teneur de farine sur les propriétés des composites. Pour étudier l'influence de la modification chimique (la réticulation) et la concentration du réticulant sur les propriétés structurales, mécaniques, thermiques et morphologiques ; les composites ont été préparés avec deux concentrations de solution VTMS/DCP : les deux sortes de concentrations sont: 4 et 6pcr. Après traitement, et pour étudier l'effet de l'hydrolyse, les spécimens (pour la teneur en gel, rapport de gonflement, choc, traction et absorption d'eau et biodégradation) ont été conservés au sauna à 100% humidité relative (HR) et 90 °C pendant 24h (le sauna est réalisé dans un bain-marie (PolyScience) réglé à 90°C d'où les échantillons sont entreposés sur un support sans

toucher l'eau) d'où l'humidité relative est suivie par un thermohygromètre (HANNA Hi 93640)), ensuite les spécimens sont séchés à leur poids initial avant l'essai, afin d'étudier l'effet de l'hydrolyse sur les propriétés des composites réticulés.



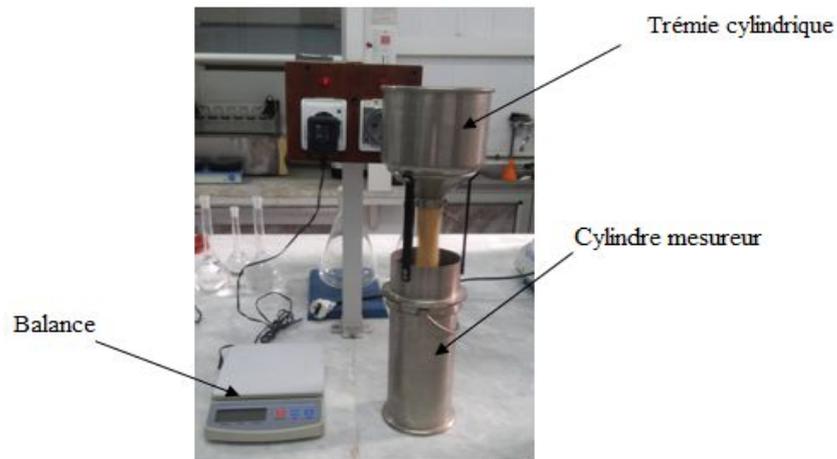
**Figure 31.** Mode de réticulation.

## II. Méthodes de caractérisations

### II.1. Détermination de la masse volumique apparente PS (Poids spécifiques)

Elle représente la masse d'un corps par unité de volume total y compris les vides et porosités inter-granulaires. Les essais consistent à remplir un récipient vide de volume connu par le matériau sec sans le tasser et à peser ensuite cette quantité de matériau.

La densité physique de la farine de GE de granulométrie entre 100 et 200 $\mu$ m est mesurée à l'aide d'un Nilemalitre conformément à la norme ISO 7971-2, le principe consiste à remplir la trémie cylindrique jusqu'à la limite sans tasser après de la placer sur le cylindre de remplissage, et fait retirer le crocher qui se trouve au fond de la trémie cylindrique pour que la masse se trouvant dans la trémie tombe au fond du cylindre mesureur (1L). Après la retombée complète de la farine, placer le couteau araseur dans la glissière de façon à araser la colonne de la farine, une fois la mesure arasée, enlever la farine en excès avec la trémie cylindrique et le couteau araseur. Peser immédiatement au gramme près, la farine contenue dans le cylindre mesureur [117].



**Figure 32.** Nilemalitre.

## **II.2. Détermination de la composition chimique de la farine de GE**

Nous présenterons dans cette partie les protocoles expérimentaux permettant la détermination de la composition chimique du Genêt d'Espagne.

Les résultats pour les différents paramètres chimiques quantifiés sur la farine de GE sont exprimés par rapport à la matière sèche (MS). Toutes les mesures ont été réalisées en triple.

### **II.2.1. Détermination du taux d'humidité (H) et de la siccité (MS)**

La teneur en humidité joue un rôle important sur les propriétés mécaniques et physiques ainsi que sur l'adhésion à l'interface du composite. Le taux d'humidité est l'un des paramètres les plus simples à déterminer ; il provient en fait de toutes les substances volatiles qui se dégagent par chauffages et provoquent une perte de poids telle que : l'eau, les huiles et les alcools.

Pour mesurer l'humidité de la farine utilisée dans cette étude, nous avons utilisé une balance dessiccative Sartorius MA45. La prise d'essai (5g) est soumise à la dessiccation à une température de 103°C conformément à la norme ISO 712:2009. On lire l'affichage automatique de l'humidité en pour cent [118].



**Figure 33.** Balance dessiccative.

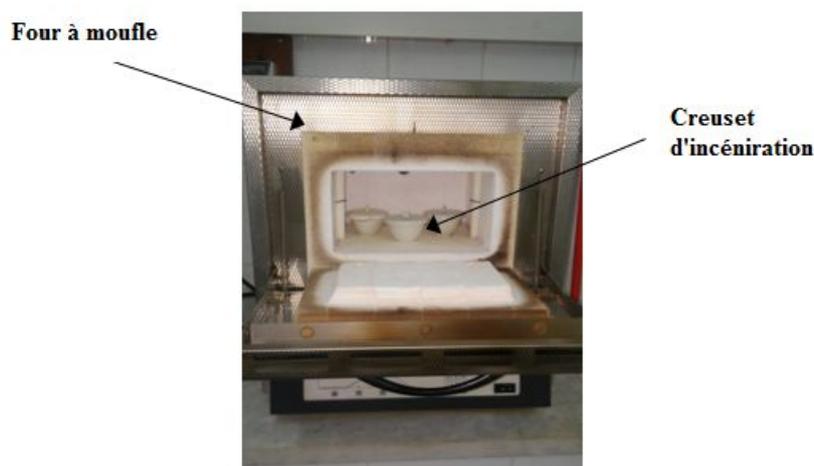
La siccité est définie comme le pourcentage massique de matière sèche contenue dans un échantillon. La matière sèche (MS) constitue la partie d'un produit végétal qui reste une fois que les substances volatiles ont été totalement éliminées. Elle est donc déterminée après déshydratation comme suit :

$$\% \text{ MS} = 100 - \% \text{ H} \quad (1)$$

### II.2.2. Détermination de la matière minérale (MM)

La méthode permet de déterminer la teneur en cendres brutes (matières minérales) de la farine conformément à la norme ISO 5984:2002. Cette méthode se base sur l'incinération (calcination) de 5g ( $P_1$ ) de l'échantillon à 550°C dans un four à moufle (Nabertherm B170) pendant 4h, puis la pesée du résidu ( $P_2$ ) après refroidissement dans un dessiccateur [119].

$$\% \text{ MM} = (P_2 / P_1) \cdot 100 \quad (2)$$



**Figure 34.** Four à moufle.

### II.2.2.1. Teneur en calcium

Conformément à la norme ISO 6058:1984, la méthode permet de déterminer la teneur en calcium. L'échantillon est incinéré, les cendres sont traitées par l'acide chlorhydrique HCl (3N) et le calcium est précipité sous forme d'oxalate de calcium, après dissolution du précipité dans l'acide sulfurique (20%), l'acide oxalique formé est titré par une solution de permanganate de potassium (0,1N) [120].

### II.2.2.2. Teneur en phosphore

Selon la norme NA657 N° 07.96.14, la méthode permet de déterminer la teneur en phosphore. Elle est particulièrement indiquée pour l'analyse des produits pauvres en phosphore.

L'échantillon est minéralisé par voie sèche et mise en solution acide, la solution finale est traitée par le réactif vanado-molybdique (mélange de solutions : heptamolybdate d'ammonium, monovanadate d'ammonium, acide nitrique), la densité optique de la solution jaune ainsi formée est mesurée au spectrophotomètre PharmaSpec UV-1700 [121].



Figure 35. Spectrophotomètre.

### II.2.3. Détermination de la matière organique (MO)

La différence entre la matière sèche et la masse de cendres (matières minérales) correspond à la masse de matière organique. Le taux de matière organique dans un échantillon peut donc être donné par la différence :

$$\% \text{ MO} = 100 - \% \text{ MM} \quad (3)$$

### II.2.4. Détermination de la cellulose brute (CB) (Méthode Weende)

L'extraction de la cellulose de coproduits agricoles et forestiers a déjà fait l'objet d'un grand nombre d'études. Cette extraction est préférentiellement appelée « enrichissement en

cellulose» car on n'obtient pas de la cellulose parfaitement pure, mais plutôt une matière enrichie en cellulose. Parmi les techniques d'enrichissement en cellulose : la méthode Weende.

La technique Weende permet d'isoler une fraction importante de la cellulose. L'insoluble cellulosique, ou cellulose brute, est la matière organique qui reste insoluble après deux hydrolyses successives acide et alcaline, diminuée du taux de matières minérales. Ce résidu peut contenir, en plus de la cellulose, une quantité non négligeable de lignine (selon les végétaux).

On pèse 1g de la farine sèche dans un creuset filtrant (3répétitions). Les creusets sont positionnés dans le système d'extraction Fibertest (6postes) (VELP Scientifica FIWE 6), puis on ajoute 150 ml de la solution d'acide sulfurique 0,255N. Les échantillons sont portés à l'ébullition sous reflux pendant 30 minutes. Le résidu sera lavé 3 fois à l'eau distillée bouillante. Le rinçage terminé, ajouter 150 ml de solution de soude 0,313N en portant à l'ébullition pendant 30 minutes, puis filtration et rinçage comme précédemment. Après, les creusets sont étuvés à 103°C pendant 17 heures. Peser (P<sub>1</sub>) (après refroidissement dans un dessiccateur). Calciner dans un four à moufle (Nabertherm B170) à 550°C pendant 5 heures (1<sup>ère</sup> montée en température jusqu'à 250°C, pallier de 1 heure, puis 2<sup>ème</sup> montée en température jusqu'à 550°C, pallier de 5 heures). Au sortir du four, placer les creusets environ 1 heure dans l'étuve à 103°C avant les peser (P<sub>2</sub>) (après refroidissement dans un dessiccateur) [122].

$$\% \text{ CB} = (P_1 - P_2) \cdot 100 \quad (4)$$



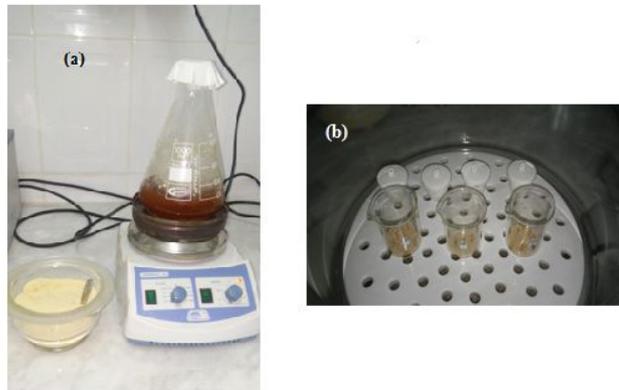
**Figure 36.** a) Fibertest (6postes) ; b) Résidu cellulosique.

### II.2.5. Détermination des hémicelluloses

5 g (P<sub>1</sub>) de farine séchée est traitée par une solution de soude 2% (m) à 80°C pendant 2 heures. La suspension est filtrée, lavée abondamment à l'eau et le traitement est reconduit deux fois.

La soude élimine les hémicelluloses et entraîne un gonflement des fibres. Le résidu est ensuite filtré et lavé trois fois avec l'eau distillée, séché à 100°C et pesé (P<sub>2</sub>). Le taux des hémicelluloses dans un échantillon est donné par la relation [123] :

$$\% \text{ Hémicelluloses} = (P_2/P_1).100 \quad (5)$$



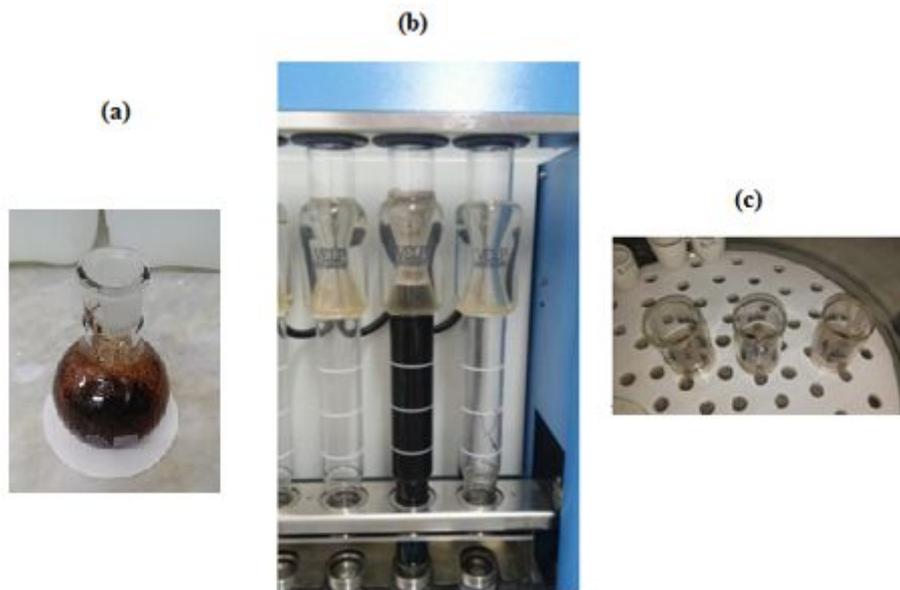
**Figure 37.** a) Extraction des hémicelluloses ; b) Résidu hémicellulosique.

### II.2.6. Détermination de la lignine (Lignine de Klason)

La quantité de la lignine dans la farine de GE est déterminée selon la méthode Klason (lignines insolubles). La lignine dite de « Klason » est considérée comme une méthode standard pour mesurer la lignine présente dans une plante. Sa préparation consiste à traiter l'échantillon de bois avec de l'acide sulfurique pour hydrolyser les polysaccharides. Les liaisons arylalkyl-ethers, les liaisons inter-monomériques les plus souvent rencontrées dans la lignine, sont rompues en condition acide avec formation de composés phénoliques de faibles poids moléculaires et dépolymérisation de la structure de la lignine et/ou des complexes lignine-carbohydrates. On obtient alors un résidu insoluble [124].

1g (P<sub>1</sub>) de matière sèche a été mise en contact avec 15 ml d'acide sulfurique à 72% pendant 2h à température ambiante ; l'ensemble a été agité manuellement de temps en temps avec une baguette de verre. Puis 560 ml d'eau distillée sont ajoutés pour réduire la teneur en acide, et la solution est chauffée à l'ébullition et à reflux pendant 4h. Le résidu est ensuite filtré et lavé abondamment avec l'eau distillée, séché à 105°C et pesé (P<sub>2</sub>) [125].

$$\% \text{ Lignine} = (P_2/P_1).100 \quad (6)$$

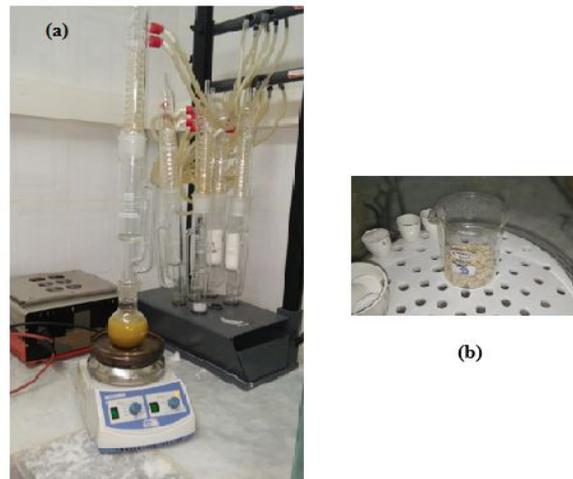


**Figure 38.** Extraction de la lignine [a) Mise en contact avec  $H_2SO_4$ , b) Mise en ébullition; c) Résidu lignifié].

### II.2.7. Détermination des pectines

Ce protocole débute par une solvatation dans l'éthanol à chaud des sucres circulants. Une masse de 10g ( $P_1$ ) de farine sèche est introduite dans 400 ml d'une solution d'éthanol à 80 % en volume puis chauffée à reflux (figure 39) à  $90^\circ C$  pendant 20 min. La solution est ensuite filtrée et le résidu récupéré ( $R_1$ ). Les pectines sont séparées à l'aide de deux extractions. La première est une extraction à l'eau chaude qui permet d'isoler les pectines hautement méthylestérifiées (HM). Elle consiste à placer le résidu  $R_1$  dans 200 ml d'eau distillée. La solution va ensuite être chauffée à  $90^\circ C$  pendant 10 min et maintenue sous agitation. Le mélange est filtré, les pectines HM sont récupérées dans le filtrat ( $R_2$ ). La seconde extraction à l'oxalate d'ammonium permet d'ôter les pectines faiblement méthylestérifiées (FM). Le résidu ( $R_2$ ) est mélangé à 400 ml d'oxalate d'ammonium à 1% en volume et chauffé à reflux à  $85^\circ C$  pendant 2 h sous agitation. La solution est ensuite filtrée et le résidu récupéré séché et pesé ( $P_2$ ) [126].

$$\% \text{ pectines} = ((P_1 - P_2) / P_1) \cdot 100 \quad (7)$$



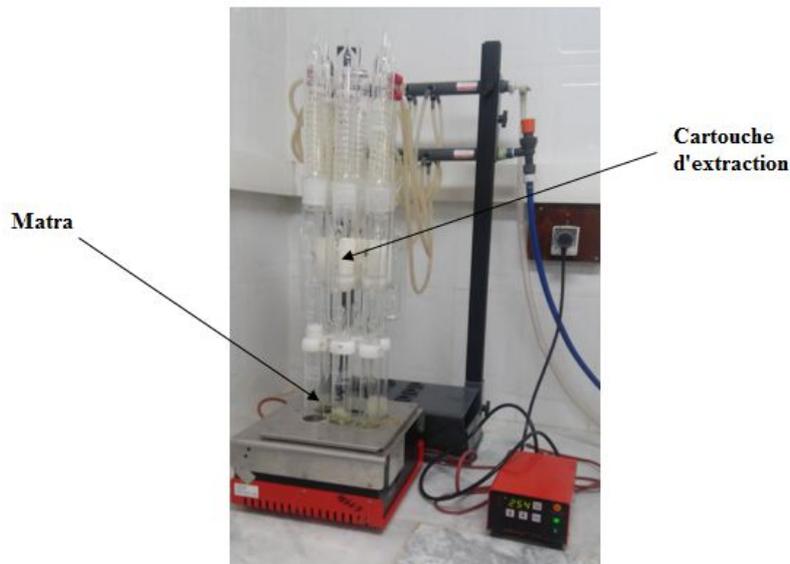
**Figure 39.** a) Dispositif d'extraction des pectines ; b) Résidu dépectinisé.

### II.2.8. Détermination des cires et des graisses (Méthodes Soxlhet)

Extraction Soxlhet s'agit d'une extraction solide-liquide. Le corps de l'extracteur est surmonté d'un réfrigérant, contenant une cartouche spéciale en cellulose, remplie de solide (échantillon de la plante), qui surmonte un réservoir de solvant (ballon d'un litre). Le solvant est chauffé à ébullition puis condensé par réfrigération, traverse le lit de solide pour donner une solution qui est soutirée. La solution du ballon s'enrichit petit à petit en soluté et le solide est toujours mis en contact en permanence avec le solvant. Une fois l'extraction est terminée, suivi du non coloration du condensât dans le réservoir. Cette méthode permet de déterminer la teneur en graisses et en cires (MG).

Conformément à la norme ISO 7302:1982, 5g de farine sèche est introduite dans la cartouche d'extraction, peser le matras ( $P_1$ ) et remplir le matras avec 150 ml l'éther de pétrole. Régler l'appareil qui un extracteur de Soxlhet 6 postes (Behrotest ET2) à 100°C pendant 6 heures. Le solvant est distillé et le résidu est séché à 103°C pendant 1h puis pesé le matras une deuxième fois ( $P_2$ ) [127].

$$\% \text{ MG} = ((P_2 - P_1) / 5) \cdot 100 \quad (8)$$



**Figure 40.** Montage d'extraction au soxhlet.

### II.2.9. Détermination des protéines (Méthode Kjeldahl)

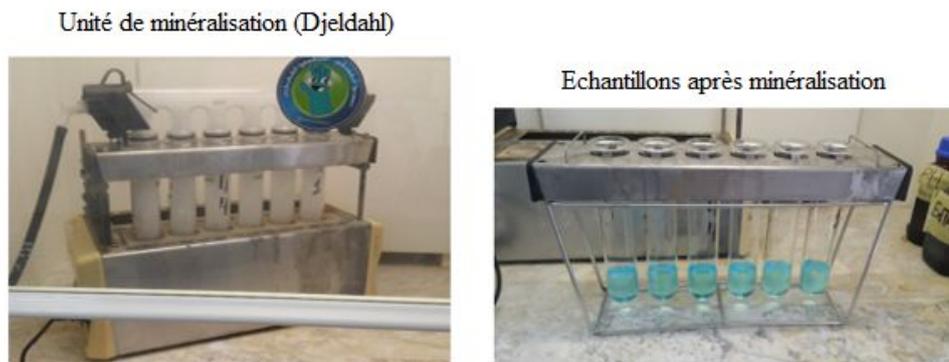
La méthode permet de déterminer conventionnellement la teneur en protéines brutes à partir de la teneur en azote, dosée selon Kjeldhal. La méthode consiste à transformer l'azote organique contenu dans l'échantillon en azote minéral (ammoniac) par minéralisation à 400°C des échantillons, suivi d'une distillation à la vapeur.

Selon la norme ISO 5983:1979, 1g d'échantillon est minéralisé par voie humide (en utilisant une unité de minéralisation BUCH K-424) en présence de 10g de sulfate de potassium, 1g de sulfate de cuivre et 25ml d'acide sulfurique (95%) ; la solution est alcalinisée par une solution d'hydroxyde de sodium 40% m (en utilisant une unité de distillation BUCH K-314) ; l'ammoniac libéré est entraîné par distillation et recueilli dans une quantité déterminée (150ml) d'acide borique (4%) dont l'excès est titré par une solution acide sulfurique (0,1N) [128].

$$\% \text{ Protéines} = (V_{(\text{ml})} \text{ d'acide} - V_{(\text{ml})} \text{ du blanc}) \times 0,1 \times 0,014 \times 6,25 \times 100 \quad (9)$$

0,014 : masse d'azote ;

6,25 : facteur de transformation d'azote en protéines.



**Figure 41.** Unité de minéralisation (Kjeldahl).



**Figure 42.** Unité de distillation (Kjeldahl).

### II.3. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie vibrationnelle infrarouge par transformée de Fourier permet un accès direct aux informations moléculaires, en particulier à la nature chimique, des matériaux analysés. Sous l'effet d'un rayonnement excitateur, les molécules de l'échantillon vont subir des changements d'état vibrationnel à des fréquences de vibration caractéristiques à chaque groupement moléculaire. L'acquisition des spectres s'est faite à l'aide d'un spectromètre de type Perkin Elmer FTIR Spectrum Tow, en réalisant 32 acquisitions entre 500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 3  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons à analyser sont préparés sous forme de pastilles en mélangeant 3 % en masse d'échantillon préalablement étuvé avec 97 % en masse de KBr.

### II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer toute perte de masse ou des variations de phase

lorsque le matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde. Dans notre cas, l'ATG a été utilisée pour évaluer la teneur en eau des substrats cellulotiques ainsi que la dégradation de ces derniers. L'analyse est réalisée à l'aide d'un équipement Perkin Elmer TGA 4000. Toutes les caractérisations sont menées sur des échantillons avec une vitesse de montée en température de 10°C/min jusqu'à 600°C et sous azote.

### II.5. Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses par diffraction des rayons X sur nos échantillons ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D8. Le faisceau incident monochromatique est centré sur la raie  $K\alpha_1$  du cuivre (longueur d'onde du rayonnement incident  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ). 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  $2\theta = 70^\circ$ . La méthode générale consiste à irradier l'échantillon avec des rayons X monochromatiques, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux et l'intensité présente des maximales dans certaines directions et elle est enregistrée donc en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$ .

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 ( $I_{002}$ ) et 110 ( $I_{AM}$ ).  $I_{002}$  représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors que  $I_{AM}$  représente seulement la partie amorphe [129-131].

$$I_{\text{cristallinité}} = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \cdot 100 \quad (10)$$

### II.6. Teneur en gel

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau. L'analyse du teneur en gel est la méthode la plus fréquemment utilisée pour déterminer et évaluer le taux de réticulation des polymères. C'est une méthode qualitative et quantitative qui est réalisée par l'extraction du solvant. La détermination de ce paramètre a été effectuée par extraction au xylène contenant 1% d'antioxydant (butylhydroxytoluène BHT) à 140 °C pendant 24 heures conformément à la norme ASTM D 2765-1 [132].

$$\text{Taux de gel (\%)} = 100 - \frac{\text{perte de masse durant l'extraction}}{\text{masse initiale du spicémen} - \text{masse de la farine}} \quad (11)$$

## II.7. Rapport de gonflement

Le rapport de gonflement des échantillons a été déterminé suivant la norme ASTM D2765. Les échantillons ont été extraits en une seule pièce en utilisant du p-xylène comme solvant à une température de 110 °C pendant 24h. Il a été calculé comme suit [132]:

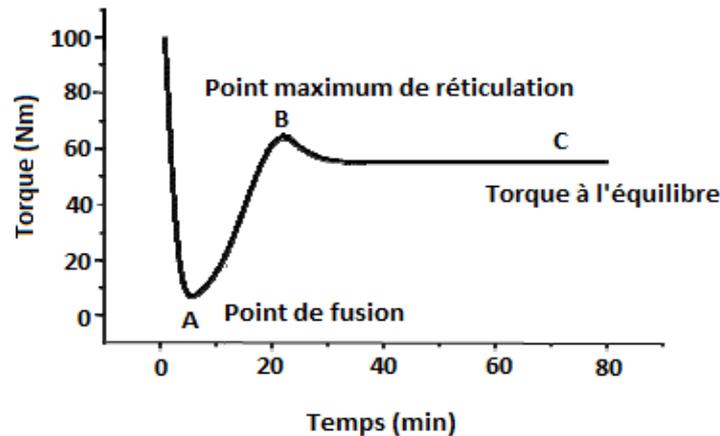
$$\text{Rapport de gonflement (\%)} = \frac{m_g - m_d}{m_o - m_e} K + 1 \quad (12)$$

$m_g$ : le poids du gel gonflé après la période d'immersion;  $m_d$  : le poids du gel séché;  $m_o = f m_s$ ; d'où  $f$  est le pourcentage du polymère dans la formulation;  $m_s$ : le poids du spécimen;  $m_e$ : le poids de l'extrait;  $K$ : le rapport de la densité de PEHD à celle du solvant à 110 °C qui est égal à 1,17 [132].

## II.8. Analyse rhéologique dynamique (DRA)

L'étude du comportement rhéologique dynamique (DRA) des matériaux ou l'évaluation de la réaction de réticulation est une méthode développée par Harpell et Walrod [133] utilisée pour déterminer la cinétique de la réaction de réticulation.

Le plastographe est le plus approprié pour cette étude. Nous avons utilisé un plastographe Brabender (type EC) ayant, une chambre d'un volume de 55 cm<sup>3</sup> à une température de 150°C et une vitesse de rotation est de 30tr/min. Il est composé essentiellement d'une chambre de malaxage thermo régulière dans laquelle il y a deux rotors d'une forme bien spécifique, reliés à un moteur, ce dernier peut osciller sur son propre axe, en cas d'application d'un effort (résistance) mécanique résultant en moment (torque) qui est enregistré en fonction du temps. D'après la figure 45, au départ, le polymère fond et le torque diminue jusqu'à la valeur minimale  $T_A$ . Quand la réticulation commence, le torque augmente jusqu'à la valeur maximale  $T_B$ . Après, une petite diminution du torque est observée, pour atteindre au final un plateau stable au point C, généralement supérieur au point A [134].



**Figure 43.** Comportement rhéologique de réticulation des polyoléfines [134].

### II.9. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Le principe de cet instrument est de chauffer simultanément un échantillon et une référence à une rampe de température constante. Les éventuelles différences d'énergie à fournir pour maintenir cette rampe constante traduisent des phénomènes de transition thermique au sein de l'échantillon. Cette méthode permet de déterminer la température de fusion, de cristallisation, de transition vitreuse ; ou encore le taux de cristallinité des échantillons.

Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées à l'aide d'un appareil NETZSCH DSC 214. Des échantillons de 15 mg sont placés dans des capsules d'aluminium. Une montée de la température ambiante à 200°C à 10°C/min est réalisée pour effacer la mémoire du composite, suivi d'un isotherme de 2 min puis d'un refroidissement à 10°C/min suivi d'une isotherme de 2 min. Les thermogrammes de la 2ème montée en température sont réalisés avec une montée de 10°C/min. Les courbes de fusion du composite apportent la température de fusion du PEHD ainsi que son taux de cristallisation. Les enthalpies de fusion  $\Delta H_m$  ont été évaluées à partir de l'aire des pics de fusion. Le taux de cristallinité  $X_c$  est alors déterminé par la relation :

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{\infty}(1-w)} \cdot 100 \quad (13)$$

$X_c$  (%): Taux de cristallinité;

$\Delta H_m$ : Enthalpie de fusion expérimentale;

$\Delta H_{\infty}$ : Enthalpie de fusion d'un échantillon de PEHD 100% cristallin qui est égale à 290 J/g d'après Sirisinha et Meksawat [97].

$w$ : Fraction massique du renfort.

## II.10. Microscopie à force atomique (AFM)

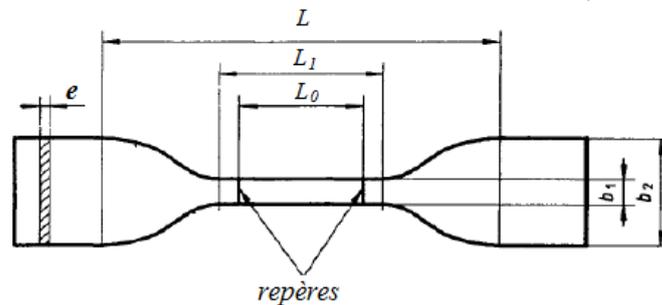
La microscopie à force atomique donne des images avec une topographie des surfaces de résolution atomique ou proche de la résolution atomique, en étant capable de quantifier la rugosité de la surface des échantillons jusqu'à l'échelle de l'angström. En plus de présenter une image des surfaces, l'AFM peut aussi donner des mesures quantitatives de la taille des éléments. L'essai est réalisé à l'aide d'un microscope à force atomique Asylum Research-MFP-3D, avec température et pression ambiantes et une fréquence de résonance de 1 Hz.

## II.11. Caractérisations mécaniques

### II.11.1. Essai de traction

Le principe de l'essai consiste à allonger une éprouvette le long de son axe principal à une vitesse constante (10 mm/min) à la température ambiante jusqu'à sa rupture ou jusqu'à ce que la contrainte (charge) ou la déformation (allongement) ait atteint une valeur prédéterminée. La charge supportée par l'éprouvette et son allongement sont mesurés pendant l'essai [135].

Les essais de traction ont été effectués avec des éprouvettes découpées selon la norme ISO 527-3 (Figure 44).



**Figure 44.** Schéma d'une éprouvette de traction ( $b_1$  : 6 mm;  $b_2$  : 25 mm;  $h$  : 2 mm;  $L_0$  : 25 mm;  $L_1$  : 33 mm;  $L$  : 80 mm)

### II.11.2. Essai de Choc (Izod)

La résistance au choc caractérise l'énergie absorbée au cours de la rupture d'un barreau lisse ou entaillé, sous l'action d'un percuteur doté d'une énergie cinétique suffisante. L'impact est généré par une masse à mouvement pendulaire avec une vitesse généralement comprise entre 1 et 4 m/s. L'angle de remontée du pendule après le choc permet de calculer l'énergie de rupture. Différents types de rupture sont distingués pour les plastiques : rupture totale, charnière, partielle ou pas de rupture. La résistance au choc est exprimée sous forme de résilience (en  $J/m^2$ ), énergie absorbée, rapportée à la section.

Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes non entaillées de dimensions moyennes  $62 \times 13 \times 3 \text{ mm}^3$ . L'énergie absorbée est mesurée au moyen d'un appareil mouton-pendule CEAST, type RESIL IMPACTOR, avec un marteau de 7,5 kg.

## II.12. Absorption d'eau

Une série d'échantillons de  $62 \times 13 \times 3 \text{ mm}^3$  préalablement étuvés à  $80^\circ\text{C}$  pendant 48h a été prélevée afin de mesurer le taux d'absorption d'eau. L'essai est caractérisé par une immersion des échantillons dans de l'eau distillée dans des conditions normales de pression et à deux températures : à température ambiante ( $23^\circ\text{C}$ ) et à  $80^\circ\text{C}$ . Pour suivre la sorption de l'eau dans les composites, la gravimétrie est la méthode généralement utilisée. Elle consiste à suivre l'évolution de masse des échantillons au cours du temps, mesurée à intervalle régulier (dans notre travail sur une période totale de 500 h).

Au moment de la mesure de masse, les échantillons sont sortis du bain et légèrement essuyés à l'aide d'un papier absorbant pour éliminer la pellicule d'eau présente en surface. Les échantillons sont alors pesés et à nouveau immergés (selon norme EN 2378 :1996). Une balance analytique (Sartorius TE214S) est utilisée pour ces mesures, nécessaires au calcul de la teneur en eau. Pour chaque éprouvette, on a calculé la variation relative de masse  $c$  en pourcentage en masse, par rapport à la masse initiale, à l'aide de la formule appropriée [136]:

$$c = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (14)$$

où:

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

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

## II.13. Biodégradation

La biodégradation des biocomposites élaborés est évaluée par l'évolution de la perte de masse en fonction du temps. Deux tests ont été réalisés : la simulation d'enfouissement dans le sol et la dégradation en milieu aqueux.

### II.13.1. Simulation d'enfouissement dans le sol

Pour déterminer les temps nécessaires à la dégradation de nos matériaux composites élaborés, des expériences de biodégradation ont été réalisées par la méthode d'enfouissement selon les conditions suivantes ; les échantillons (films) ayant des dimensions de  $20 \times 25 \text{ mm}$  ont été mis dans des récipients contenant environ 100 g de terre et arrosés chaque 2 jours avec de l'eau pour assurer un taux d'humidité assez élevé.

La terre utilisée est un mélange d'humus organique et de sable qui a été tamisé pour aérer le mélange et éliminer tous matériaux inertes comme les pierres ou autre. Les récipients ont été gardés dans un endroit aéré à la température pour une période d'incubation de 963 jours. Les échantillons sont pesés régulièrement afin de déterminer la perte de poids qui était calculée comme suit:

$$c = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (15)$$

Avec :

$m_i$  : la masse initiale des échantillons.

$m_f$  : la masse des échantillons après un temps t (jours)



Figure 45. Mise en enfouissement dans le sol.

### II.13.2. Dégradation en milieu aqueux

Afin d'étudier le comportement des matériaux composites élaborés dans l'eau de mer, des mesures de variation de masse pour les différents échantillons étaient effectuées. Les films préparés sont découpés (20 x 25 mm) et séchés dans une étuve à 50°C pendant 8h puis refroidis dans un dessiccateur et pesés immédiatement.

Les échantillons sont ensuite immergés dans des récipients remplis d'eau de mer et gardés pour une durée de 963 jours à la température ambiante. Pendant cette période les films sont prélevés régulièrement de l'eau, l'excès d'eau est éliminé avec une serviette absorbante puis sont pesés à l'aide d'une balance analytique.



Figure 46. Mise en dégradation dans l'eau de mer.

Nous présenterons dans le tableau ci-dessous la codification de différentes formulations élaborées dans cette étude.

**Tableau 4.** Codifications utilisées dans la partie résultats et discussions.

<i>Formulation</i>	<i>Code</i>
PEHD non réticulé	PEHD
PEHD réticulé par 4pcr VTMS/DCP à la température ambiante	PEHD-4XRT
PEHD réticulé par 4pcr VTMS/DCP après stockage au sauna	PEHD-4XSA
PEHD réticulé par 6pcr VTMS/DCP à la température ambiante	PEHD-6XRT
PEHD réticulé par 6pcr VTMS/DCP après stockage au sauna	PEHD-6XSA
PEHD/GE (80/20) non réticulé	PE/GE 80
PEHD/GE (80/20) réticulé par 4pcr VTMS/DCP à la température ambiante	PE/GE 80-4XRT
PEHD/GE (80/20) non réticulé 4pcr VTMS/DCP après stockage au sauna	PE/GE 80-4XSA
PEHD/GE (80/20) non réticulé 6pcr VTMS/DCP à la température ambiante	PE/GE 80-6XRT
PEHD/GE (80/20) non réticulé 6pcr VTMS/DCP après stockage au sauna	PE/GE 80-6XSA
PEHD/GE (70/30) non réticulé	PE/GE 70
PEHD/GE (70/30) réticulé par 4pcr VTMS/DCP à la température ambiante	PE/GE 70-4XRT
PEHD/GE (70/30) non réticulé 4pcr VTMS/DCP après stockage au sauna	PE/GE 70-4XSA
PEHD/GE (70/30) non réticulé 6pcr VTMS/DCP à la température ambiante	PE/GE 70-6XRT
PEHD/GE (70/30) non réticulé 6pcr VTMS/DCP après stockage au sauna	PE/GE 70-6XSA
PEHD/GE (60/40) non réticulé	PE/GE 60
PEHD/GE (60/40) réticulé par 4pcr VTMS/DCP à la température ambiante	PE/GE 60-4XRT
PEHD/GE (60/40) non réticulé 4pcr VTMS/DCP après stockage au sauna	PE/GE 60-4XSA
PEHD/GE (60/40) non réticulé 6pcr VTMS/DCP à la température ambiante	PE/GE 60-6XRT
PEHD/GE (60/40) non réticulé 6pcr VTMS/DCP après stockage au sauna	PE/GE 60-6XSA
Non réticulé	NX
PEHD réticulé	PE-X
Composites PEHD/GE réticulés	PE/GE-X



---

CONTRIBUTION A L'AMELIORATION DE LA  
COMPATIBILITE INTERFACIALE FARINE DE  
GENET D'ESPAGNE/MATRICE  
THERMOPLASTIQUE

---

*PARTIE*

*RESULTATS EXPERIMENTAUX*  
&  
*DISCUSSIONS*

---



## ***PARTIE RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS***

*Cette partie sera consacrée à la présentation des résultats de la composition chimique de la farine de GE ; de leurs caractérisations et de l'influence de la proportion de charge introduite et de la réticulation sur les propriétés mécaniques, thermiques, morphologiques, et sur le caractère hydrophilique ainsi que sur la biodégradation des composites élaborés.*

### **I. Caractérisations de la charge**

#### **I.1. La densité physique**

La densité physique (masse volumique apparente) représente la masse d'un corps par unité de volume total y compris les vides et porosités inter-granulaires. Elle a été calculée pour la farine de granulométrie entre 100 et 200 $\mu\text{m}$ . Les valeurs trouvées donnent une moyenne de 284 $\text{kg}/\text{m}^3$ . Cette valeur est inférieure à celles trouvées avec d'autres types de fibres comme les fibres de noix de coco (1150  $\text{kg}/\text{m}^3$ ), les fibres de sisal (1500  $\text{kg}/\text{m}^3$ ) et les fibres de banane (1350 $\text{kg}/\text{m}^3$ ) [36,137] et les fibres d'alfa (890 $\text{kg}/\text{m}^3$ ) [138]. Différents paramètres pourraient expliquer cette différence, comme la variété végétale, la qualité du sol, les conditions climatiques et le degré de maturité de la plante [139]. Dans notre travail, il intervient un paramètre supplémentaire, qui est le facteur de forme longueur/diamètre (L/D). La valeur de 284  $\text{kg}/\text{m}^3$  est le résultat du calcul de la densité d'une farine sous forme de particules très fines alors que les autres auteurs ont calculé la densité des fibres avec un diamètre et une longueur bien déterminés.

#### **I.2. La composition chimique de la farine de GE**

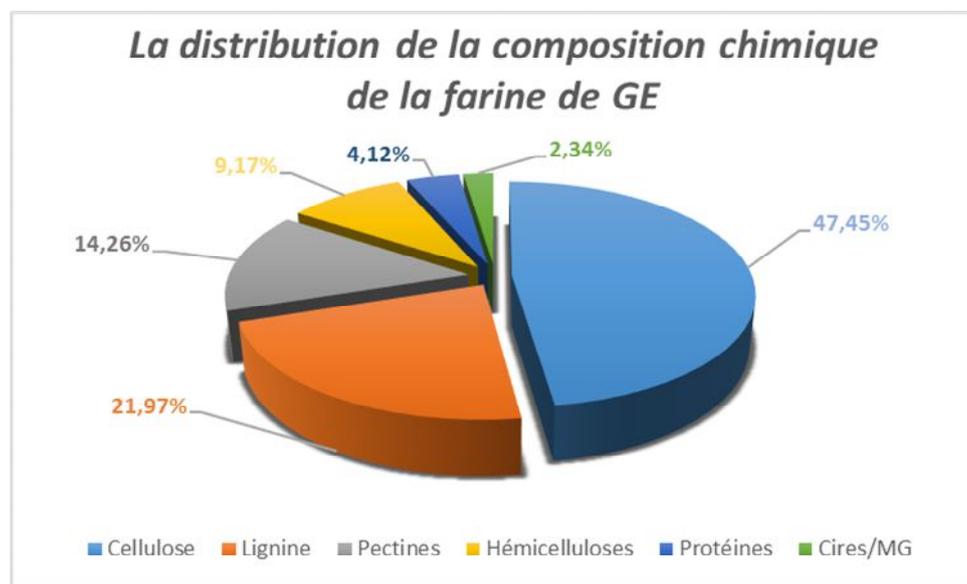
La connaissance des propriétés et des caractéristiques des fibres naturelles d'origine végétale est indispensable afin de relier la structure de ces fibres à leurs propriétés dans les matériaux. La notion de variabilité des fibres est importante et doit être prise en compte dans le cas des fibres d'origine végétale. L'origine botanique, la maturité et le mode d'extraction impliquent des variations de propriétés dimensionnelles et structurales des fibres (densité, diamètre, longueur, taux de cellulose, angle microfibrillaire, taux d'adsorption d'humidité...). Ces caractéristiques structurales et dimensionnelles différentes vont elles-mêmes influencer les propriétés mécaniques et thermiques des fibres. Par exemple, les fortes propriétés mécaniques sont attribuées au taux de cellulose élevé. De même, l'angle micro-fibrillaire est inversement proportionnel à la résistance et à la dureté de la fibre. La dégradation thermique des fibres (qui est une caractéristique critique pour leur application comme charge ou renfort) est diminuée pour un faible taux d'hémicelluloses. Cependant, ces corrélations directes avec les propriétés

des fibres sont un peu simplistes et ne peuvent s'appliquer exactement dans le cas des structures si complexes des fibres végétales.

Les résultats de la composition chimique de la farine de GE sont résumés dans le Tableau 5 et la Figure 47. Ces résultats représentent les moyennes de 3 répétitions pour chaque élément.

**Tableau 5.** La composition chimique de la farine de GE.

<i>La farine de Genêt d'Espagne</i>							
d = 284 (g/l)							
<b>% Humidité</b>							
8,32							
<b>% Matière Sèche (MS)</b>							
91,68							
<b>% Matière Minérale</b>		<b>% Matière Organique</b>					
0,93		99,07					
%	%	%	%	%	%	%	%
<b>Calcium</b>	<b>Phosphore</b>	<b>Cellulose</b>	<b>Lignine</b>	<b>Pectine</b>	<b>Hémicelluloses</b>	<b>Protéines</b>	<b>MG</b>
2,01	0,49	47,45	21,97	14,26	9,17	4,12	2,34



**Figure 47.** La distribution de la composition chimique de la farine de GE sèche.

### I.2.1. Le taux d'humidité

Le caractère hydrophile des fibres végétales est une propriété importante dont il faut tenir compte. En effet, l'hémicellulose et la pectine contenues dans ces fibres ont de nombreux

groupements hydroxyles (-OH) qui permettent à la fibre d'absorber de l'eau. Dans le domaine des matériaux composites cette spécificité des fibres végétales est synonyme de variation volumique (gonflement/retrait), de dégradation, de vaporisation d'eau lors de la mise en œuvre et d'une liaison fibre/matrice de mauvaise qualité ce qui peuvent modifier les propriétés de la fibre et perturber les procédés de mise en forme pour cette raison on a calculé le taux d'humidité par la méthode décrite dans la partie

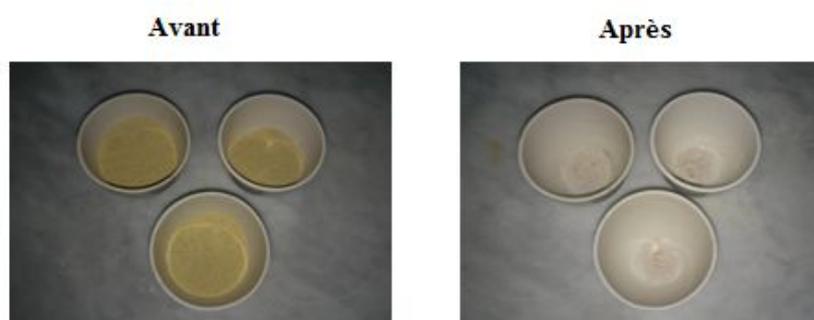
: matériels et méthodes.

Les taux d'humidité (% H) pour les différentes répétitions de la farine de Genêt d'Espagne sont de valeur moyenne de 8,32%. Ce résultat varie d'un auteur à un autre, il est trouvé entre 9,16 et 12,09% par **Spinacé et coll. [137]**; entre 7,3 et 10,2% par **Hamza et coll. [140]** et **Saad [141]**; entre 12,3 et 17,3% par **Jacquemin et coll. [142]**. Plusieurs facteurs pourraient influencer cette humidité ; comme les conditions atmosphériques, la nature, l'âge des plantes ; l'état du sol dans lequel la plante a été cultivée et la méthode et durée de conservation.

Donc, on peut dire que la farine de GE présente un taux d'humidité faible par rapport aux autres fibres végétales (un taux de matière sèche élevé) et par conséquent une meilleure stabilité thermique et des propriétés mécaniques élevées parce que plus le taux d'humidité est élevé, plus le module d'élasticité, la contrainte maximale et la stabilisation thermique du composite diminuent.

### I.2.2. La teneur en matières minérales (MM)

Les résidus obtenus après calcination sont des poudres blanches et très légères (Figure 48). Les teneurs en matières minérales et en matières organiques sont de trois répétitions.



**Figure 48.** Aspect de la farine avant et après calcination.

La teneur en matières minérales déterminée pour la farine de GE est de 0,93%. **Saad** a trouvé la teneur en MM pour différentes fibres 3,6 ; 8,2 ; 7,3 et 6,5% **[141]**. La valeur trouvée par **Marrakchi et coll. [143]** est de 3,7% ; et celle trouvée par **Paiva et coll. [144]** est de 2% ;

**Bendahou et coll. [145]** ont trouvé 6,5%. La nature et la composition chimique du sol pourraient être à l'origine de cette différence en teneurs [146].

D'après les travaux de **Teaca et coll. [147]**, le bois de palmier est très riche en matières minérales si on compare aux bois résineux et feuillus. Ces derniers représentent des teneurs inférieures à 1% alors que le bois de palmier représente un teneur de 4,6%. Si on admet que la teneur en cendres est de 6,5% pour les folioles (en tenant compte des écarts dus aux origines), on constate que la qualité des MM est variable en fonction des différentes parties du palmier. Elle plus important dans les folioles que dans le bois.

### **I.2.3. La teneur en matières organiques**

La teneur en matière organique (qui est de l'ordre de 99,07% dans notre travail) est déduite de la teneur en cendres.

### **I.2.4. La teneur en cellulose, en lignines, en pectines, en hémicelluloses et en cires**

La cellulose est le premier constituant de la farine de GE, elle représente environ 48% de la matière sèche. Ce pourcentage est comparable à celui des fibres de coir [148]. Par contre, il est plus faible que celui des fibres de lin, kénaf, jute, chanvre, ramie et coton [149-151].

Les lignines représentent le deuxième constituant majoritaire dans le GE. Leur taux (22%) est comparable à celui des fibres de coir [152], de jute [153], de bois [154] et nettement élevé par rapport aux fibres de lin [155], chanvre [156] et ramie [153]. Le GE est très riche en pectines. Le taux calculé est de l'ordre de 14%, qui est supérieur au taux de pectines de fibres de jute, de bambou et de lin évalués par les travaux de **Nurul Fazita et coll. [157]**.

Le quatrième constituant du GE est les hémicelluloses, qui représentent un taux minoritaire de 9% dans la farine de GE. Il est comparable à celui des fibres de lin calculé par **El Boustani et coll. [158]** et par **Hao et coll. [159]**.

La teneur en matières grasses et en protéines est de l'ordre de 2,34%, et 4,12%, respectivement. Ces résultats sont comparables à celui de fibres de jute [160], fibres de chanvre [161] et fibres de lin [162]. Il est important de connaître la teneur des charges végétales en extractibles (cires, graisses, etc.). Même si cette composante présente une fraction minimale de la composition chimique de la charge végétale, elle peut avoir un effet sur les propriétés physico-chimiques des matériaux composites à base de fibres lignocellulosiques, il a été démontré l'influence notable que pourraient avoir les extraits aqueux du peuplier et du pin sylvestre sur la cinétique d'hydratation du plâtre ainsi que sur le

temps de prise du gypse [163]. Une autre étude a pu illustrer l'amélioration de la stabilité thermique des fibres de bois suite à l'élimination de leurs extractibles. Cela signifie qu'il serait préférable d'utiliser des bois extraits comme renforts dans les composites bois-polymère qui nécessitent parfois des températures de confection dépassant 200°C [164].

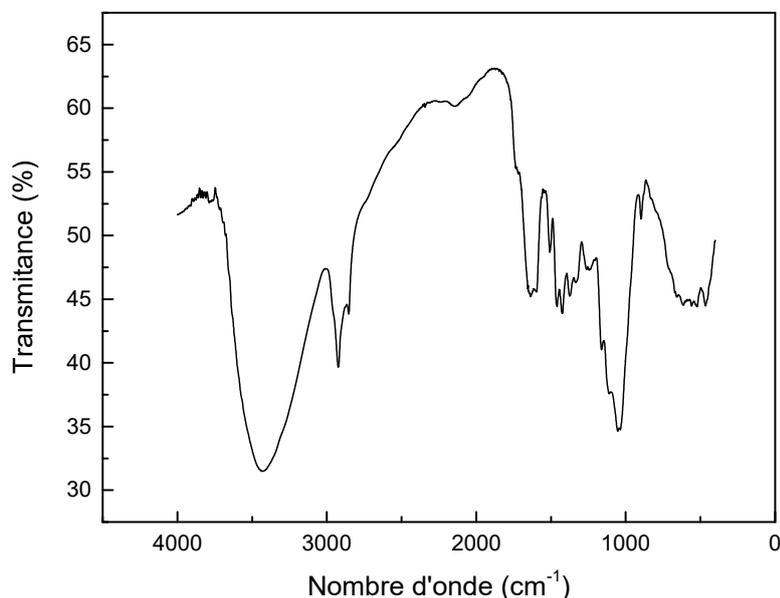
La quantité de chaque constituant d'une fibre dépend notamment de la variété considérée, de la qualité du sol où a été cultivée la plante, des conditions climatiques qu'elle a subies durant sa croissance, de son niveau de maturité, de la qualité du procédé de rouissage, des conditions de mesure des propriétés (humidité, température), etc. Tous ces paramètres expliquent les grandes différences entre les valeurs relevées dans la littérature [165]. Cette variation demeure une préoccupation cruciale des industries utilisatrices des fibres végétales.

### **I.2.5. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

En se basant sur la littérature existante sur ce sujet, l'analyse du spectre de la farine analysée (Figure 49) révèle l'existence de plusieurs bandes qui correspondent à l'absorption des différents groupements chimiques :

- Une large bande à 3434  $\text{cm}^{-1}$  assigné à la vibration du groupe hydroxyle (-OH) liée à la fois à l'absorption d'eau de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine [166-172].
- On constate aussi la présence d'un pic à environ 1740  $\text{cm}^{-1}$  [167,169] qui est associé à la vibration d'élongation des groupements carbonyles (C=O) des groupes acétyles des substances d'hémicelluloses (xylanes) ou de pectines, et le pic à 1251  $\text{cm}^{-1}$  assigné à la déformation de groupes acétyles (C-O) associés aux lignines et aux polysaccharides [166,168,169] dans la farine de Genêt d'Espagne. La bande d'absorption d'eau à 1640  $\text{cm}^{-1}$  assigné à la déformation (H-O-H), due au caractère hydrophilique de la farine de GE.
- Egalement, le pic à 1510  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation symétrique des liaisons C=C du noyau aromatique dans la lignine [166,168] alors que la bande située à 897  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations des liaisons glycosidiques de la cellulose et des hémicelluloses [166,169].
- Les vibrations d'élongation asymétriques correspondantes aux liaisons (C-H) des segments de la cellulose ou de la lignine se manifestent à 2926  $\text{cm}^{-1}$  [168,170] et l'élongation symétrique des liaisons glycosidiques C-O-C vers 1100  $\text{cm}^{-1}$  [167,168,171,172].
- Le pic à 1052  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à la vibration de déformation du groupement C-OH (C-O alcools secondaires) de la chaîne cellulosique [167,171,173] tandis que le pic à 1376  $\text{cm}^{-1}$  est lié à la vibration (C aromatiques-O) de la cellulose [167,174].

- Le pic à 1426 assigné à la déformation dans le plan de groupes C-H et vibration aromatique des pectines, lignines, hémicelluloses [167].



**Figure 49.** Spectre IRTF de la farine de GE.

### I.2.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Comme cela a été décrit dans la partie : Méthodes de caractérisations, l'analyse thermogravimétrique permet de suivre la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température et ainsi d'accéder aux paramètres de décomposition d'un matériau. Pour faciliter la lecture, il est pratique de représenter la courbe dérivée DTG de l'ATG. Cette courbe permet d'identifier plus facilement les phénomènes de perte de masse puisqu'ils se présentent sous forme de pics.

La Figure 50 montre le comportement thermogravimétrique ATG et DTG de la farine de GE. D'après cette Figure, on distingue trois régions de perte de masse pour la farine de GE: 40-103°C, 203-363°C et 400 à 600°C. La première région observée correspond à la déshydratation de la farine jusqu'à 103°C [168,175,176]. Au-delà de cette zone, et jusqu'à 203°C, la masse varie peu ce qui montre une bonne stabilité thermique. A partir de cette température, on observe une perte de masse qui se traduit par un épaulement sur la courbe DTG et qui est relié à la décomposition des fibres par dépolymérisation des hémicelluloses et des pectines [129,166,169,177] et la destruction des régions cristallines [178]. Un maximum de dégradation apparaît à environ 363°C, qui traduit la dégradation de la cellulose. Au-delà, la

perte de masse n'est pas considérable comme dans la zone précédente. Cette perte de masse est la conséquence d'une dégradation thermique de la lignine qui est considérée comme le constituant le plus stable thermiquement relativement aux autres constituants des fibres végétales et le taux massique résiduel est d'environ 18,61% [71].

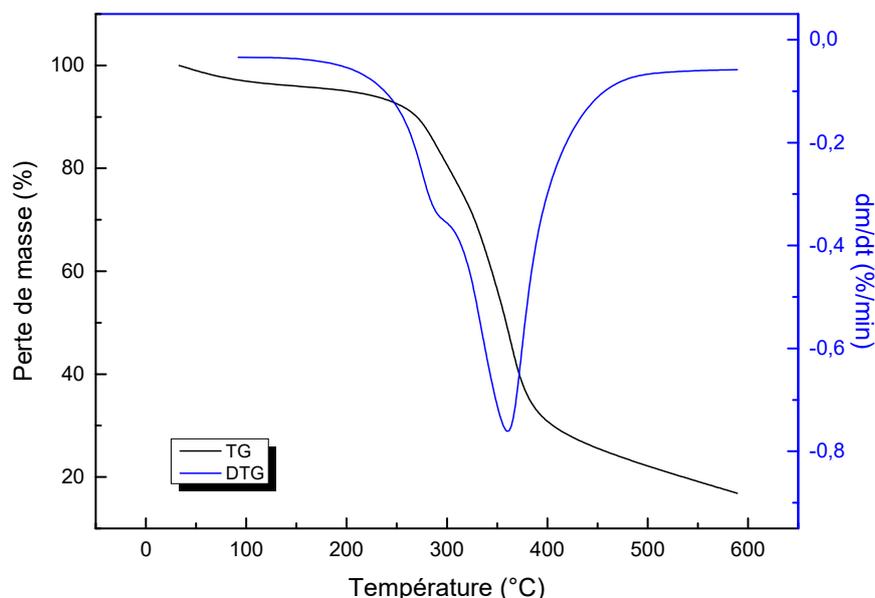


Figure 50. Thermogrammes TG et DTG de la farine de GE.

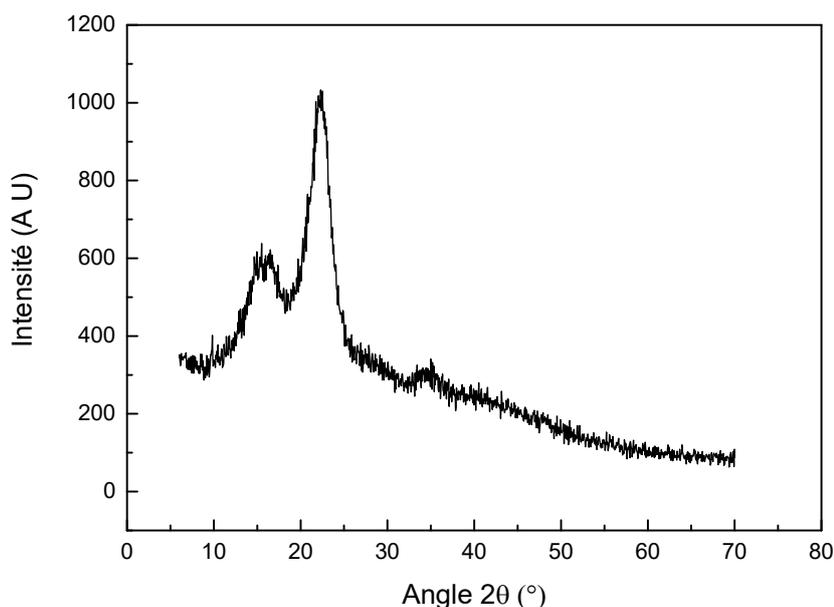
### I.2.7. Diffraction des rayons X

Cette technique d'analyse est basée sur la capacité des solides à diffracter des rayons X (si l'ordre des atomes est suffisant), permettant l'identification structurale des phases formées. 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 la sciure (farine du bois), le chanvre, le lin ou encore le sisal [179,180]. On doit noter que la cellulose existe sous plusieurs états polymorphiques, celui de la cellulose native est la cellulose I [181]. Le diffractogramme de la farine de GE est présenté à la Figure 51.

Les signaux à  $14,7^\circ$  et  $16,3^\circ$  sont ceux des plans équatoriaux principaux indexés (110) et  $\overline{(110)}$  dans la maille monoclinique à deux chaînes [182,183]. Pour un pourcentage élevé en cellulose I (forte cristallinité), ces deux pics sont assez marqués et distincts l'un de l'autre. A l'inverse, lorsque les fibres contiennent un pourcentage élevé de matériaux amorphes (lignines, pectines, hémicelluloses et cellulose amorphe), ils n'en forment plus qu'un seul comme dans notre cas [151,184].

Le signal à  $22,3^\circ$  correspond au plan équatorial principal (002) dans la maille monoclinique [168,170]. Le signal à  $34,7^\circ$  correspond au plan équatorial principal indexé (040) dans la maille monoclinique à deux chaînes [168,170,185-187]. La présence de ces trois pics indique que la farine de GE a une structure semi-cristalline [188].

L'indice de cristallinité de la farine de GE calculé expérimentalement par méthode de Ségäl est de l'ordre de 43 %.



**Figure 51.** Diffractogramme de la farine de GE.

## II. Caractérisations des composites PEHD/GE

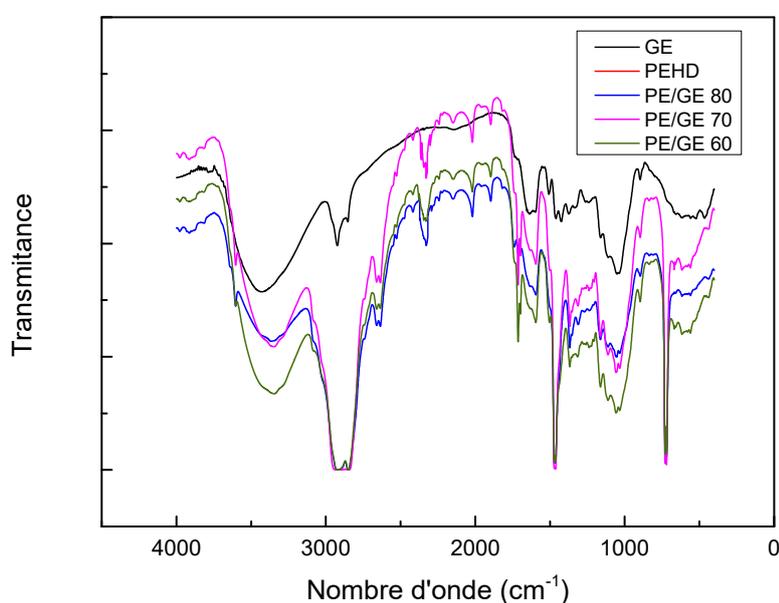
### II.1. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

D'après la Figure 52 qui représente les spectres IRTF de la farine de Genêt d'Espagne et des composites PEHD/GE, on observe que l'intensité des pics correspondants aux vibrations du groupe OH (dans la région entre  $3060\text{ cm}^{-1}$  et  $3660\text{ cm}^{-1}$ ) dans les cas des composites réticulés est plus faible par rapport aux composites non réticulés ce qui impliquerait que des ponts Si-OC se sont formés entre la farine GE et la matrice PEHD par condensation. D'après les résultats cette tendance a été démontrée pour tous les échantillons réticulés.

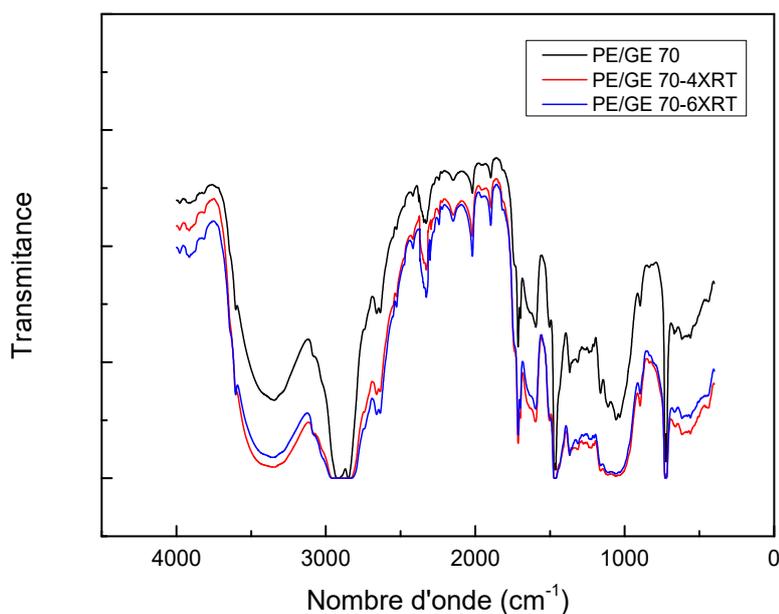
Il semble donc raisonnable de suggérer que les réactions de condensation et/ou de réticulation entre les fonctions silanol sur les groupes silane et OH dans la structure de la farine GE ont

abaissé la quantité totale d'entités OH dû à la formation des ponts Si-O-C (Si – O - Cellulose et /ou Si-O-Si). Ces résultats sont en bon accord avec ceux de **Grubbström et coll.** [174].

L'intensité du pic entre 920 et 1180  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de la liaison C-O de la cellulose a diminué dans le cas des composites réticulés, avec la présence d'un petit pic à 1110  $\text{cm}^{-1}$  assigné à la liaison Si-O-C et à 1053  $\text{cm}^{-1}$  assigné à la liaison Si-O-Si qui ont diminué le mouvement vibrationnel de la liaison C-O de la cellulose. L'intensité du pic à 897  $\text{cm}^{-1}$  (groupes vinylidène) a diminué considérablement dans le cas des composites réticulés ceci peut être due aux radicaux initiés par le DCP qui sont consommés lors du greffage par silane. Même remarque signalée par les travaux de **Grubbström et coll.** [174].



**Figure 52.** Effet de la teneur en farine de GE sur les spectres IRTF des composites PE/GE.



**Figure 53.** Effet de la réticulation sur les spectres IRTF des composites PE/GE 70.

## II.2. Teneur en gel

Le degré de réticulation des composites réticulés a été déterminé par les mesures de teneur en gel. Le polyéthylène réticulé est insoluble dans le *p*-xylène bouillant tandis que la partie non-réticulée est soluble. La teneur en gel correspond ainsi à la partie réticulée du polyéthylène qui est déterminée par le calcul de la perte de poids lors de l'extraction par *p*-xylène. Les résultats de la teneur en gel en fonction du taux de farine sont évalués sur la Figure 54.

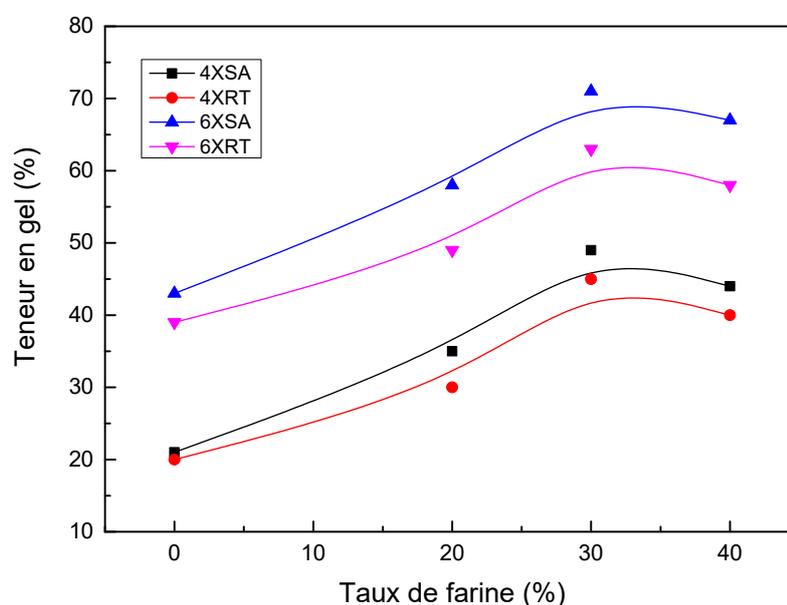
Au cours d'une réaction de réticulation et à température élevée, le peroxyde amorce la réaction et forme des radicaux libres. Les radicaux libres créés vont extraire l'hydrogène des molécules de polyéthylène, créant ainsi du carbone instable. Après, le silane est greffé sur le carbone pour former un copolymère et le radical libre restant sur la branche de copolymère continuera à extraire un atome d'hydrogène d'une autre molécule de polyéthylène pour devenir stable [189].

D'après la Figure 54, on voit clairement qu'il y a une augmentation significative de la teneur en gel avec l'augmentation du taux de farine de GE. Selon des études précédentes, la fibre pourrait être incorporée dans le réseau de réticulation tandis que les groupes silanol pourraient réagir avec des groupements hydroxyl de la fibre aussi bien qu'avec d'autres groupes hydroxyl greffés sur la chaîne polyéthylénique [103,190].

La première étape de la réaction de réticulation consiste à l'hydrolyse des groupements méthoxyl en groupes silanol. L'eau est le responsable de l'hydrolyse des groupements méthoxyl. Un niveau d'humidité plus élevé devrait donc créer un degré plus élevé de réticulation dans les échantillons. Ceci est démontré par la Figure 54 qui révèle que le stockage dans un sauna à humidité élevée a généré un degré de réticulation plus élevé par rapport au stockage à la température ambiante [97,191,192].

Un degré de réticulation élevé était le résultat de proportions plus élevées de la phase amorphe dans la matrice thermoplastique facilitant la condensation des silanols pour la formation des sites réticulés. De plus, la température élevée a permis à l'air de transporter plus d'eau, un point positif pour une telle réticulation induite par l'humidité [193].

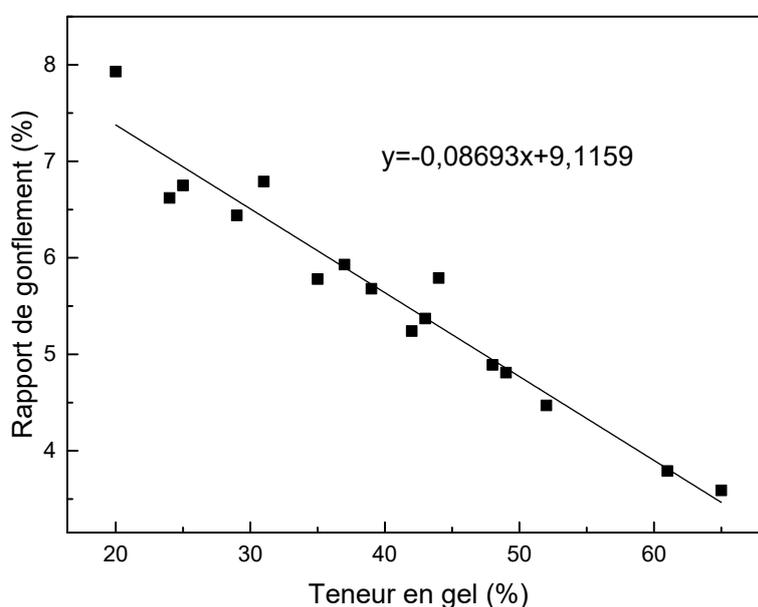
La formation d'un réseau en créant des liaisons covalentes entre la farine et le polyéthylène améliore l'adhésion interfaciale et par conséquent l'amélioration des propriétés mécaniques des composites. La réticulation peut également conduire à une stabilisation de la morphologie améliorant les propriétés à long terme par rapport aux composites non réticulés. De plus, les composites réticulés donnent également la possibilité d'utiliser des mélanges de déchets polymériques conduisant éventuellement à des matériaux utiles [103].



**Figure 54.** Evolution de la teneur en gel de différents composites réticulés.

### II.3. Rapport de gonflement

Le rapport de gonflement suit la même tendance, il diminue avec l'addition du réticulant VTMS/DCP. Ceci montre que l'augmentation de la concentration de réticulant pendant le traitement augmente le degré de la réticulation. De plus, le stockage des composites dans le sauna augmente significativement la teneur en gel et diminue le taux de gonflement des composites. Suit à la Figure 55, il existe une relation linéaire entre le rapport de gonflement et la teneur en gel. Une densité de réticulation élevée conduit à une teneur en gel plus élevée donc les composites réticulés au sauna présentent une densité de réticulation plus élevée par rapport à ceux réticulés à la température ambiante [194].

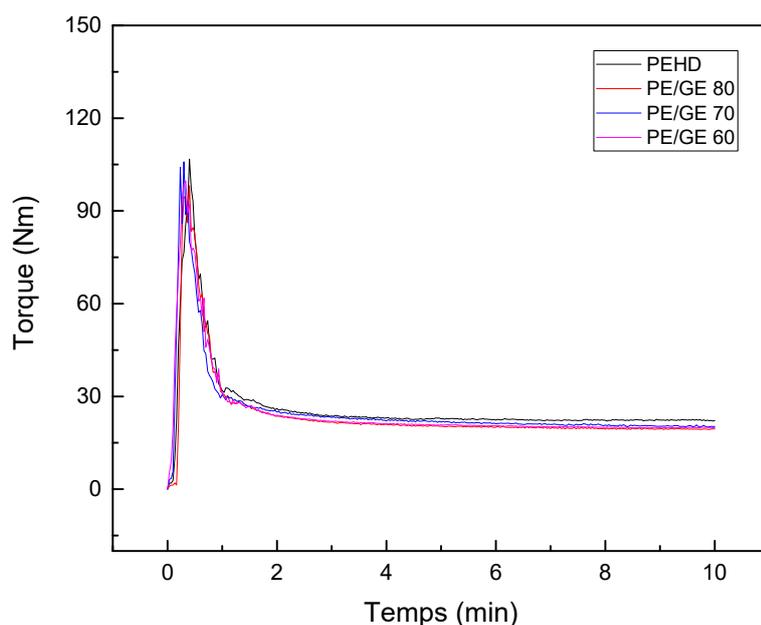


**Figure 55.** Variation du rapport de gonflement en fonction de la teneur en gel des différents composites réticulés.

### II.4. Analyse rhéologique dynamique (DRA)

#### II.4.1. Effet de la proportion de charge introduite

Le comportement rhéologique du PEHD et des différents composites PEHD/GE non réticulés est représenté sur la Figure 56. La figure ne montre pas une variation entre le comportement du polymère seul et du PEHD chargé par la farine de GE, ceci montre que l'incorporation de la charge n'a pas un effet sur les propriétés rhéologiques dynamiques des composites PEHD/GE non réticulés.



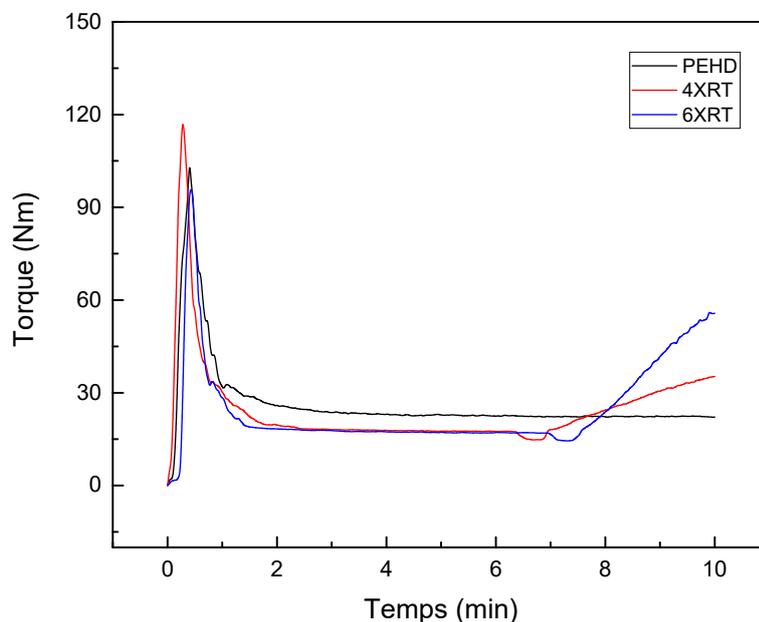
**Figure 56.** Effet de la teneur en charge sur l'évolution du torque des composites PE/GE.

#### II.4.2. Effet de la réticulation

La Figure 57 montre le comportement rhéologique dynamique du PEHD réticulé et non réticulé. Les points importants des courbes sont les points A, B et le point C (Figure 45 dans la partie matériels et méthodes). Le point A représente le début de fusion, le point B est le maximum de réticulation et le comportement à l'équilibre est représenté au point C. Ces points sont définis chacun par un temps  $t$  et un torque  $T$  correspondant. Dans le cas du PEHD seul, une augmentation brusque du torque est enregistrée, cela est dû à la grande résistance appliquée par les granulés solides. Dépassant ce point, le torque commence à diminuer, ceci est attribué au début de fusion du polymère jusqu'à une valeur minimale au point A (environ à 25 seconds) qui correspond à la fusion totale du PE. Après le point A, le torque reste constant, on aura alors un palier stable qui est une indication de la viscosité finale du polymère en question [195].

D'après les courbes qui décrivent le comportement du PE avec le réticulant VTMS/DCP, on constate que le PE fond et le torque diminue à la valeur minimum  $T_A$  (point A) qui représente le passage de l'état solide à l'état fondu jusqu'à l'équilibre environ après 89 s, puis le PE avec le réticulant commencent à réagir ensemble, le torque augmente alors cette augmentation désigne la phase de réticulation [196]. D'après les courbes, le torque n'atteint plus la valeur maximale  $T_B$  (point B) dans tous les cas, ceci est expliquer par la réaction de réticulation

incomplète et que la réticulation sera terminée au niveau de la mise en forme ou après stockage au sauna.



**Figure 57.** Effet de la réticulation sur l'évolution du torque du PEHD.

Les Figures 58,59 et 60 illustrent le comportement rhéologique dynamique de différents composites modifiés. Toutes les courbes torque-temps, représentées dans ces figures présentent un comportement similaire aux courbes du PEHD modifié décrites précédemment.

Ces figures illustrent clairement l'étape de réticulation qui est fortement dépendante de la teneur en réticulant, quand elle augmente, le torque augmente et le temps de réticulation nécessaire devient plus court pour atteindre le maximum de réticulation.

Ceci est intéressant et très désirable du point de vue pratique, car dans un temps très court qui correspond au temps de séjours d'une extrudeuse est un avantage certain. La valeur du torque  $T_c$  élevée qui représente la viscosité et aussi un temps de réticulation maximale très court sont les deux grands avantages majeurs de cette méthode. Ainsi, on peut conclure que la viscosité augmente avec le degré de réticulation, donc engendrer une augmentation de la valeur du torque  $T_B$ .

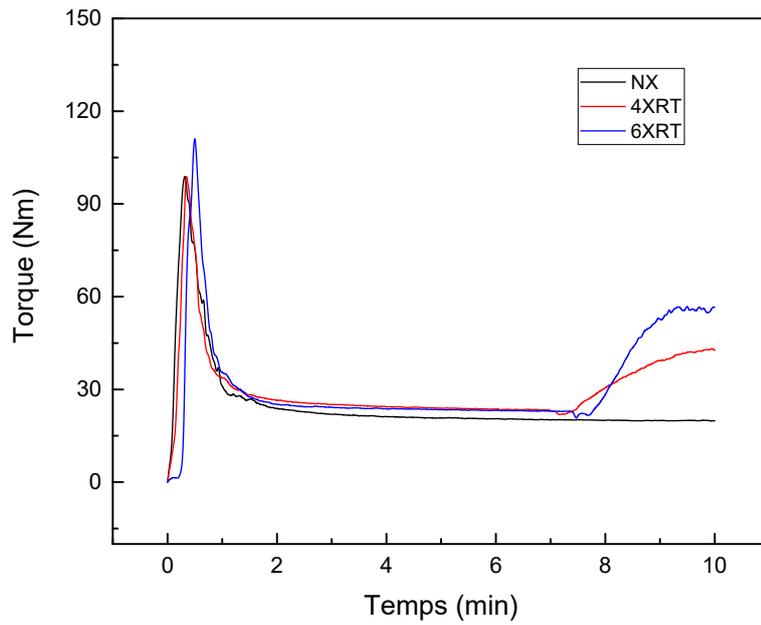


Figure 58. Effet de la réticulation sur l'évolution du torque du composite PE/GE 80.

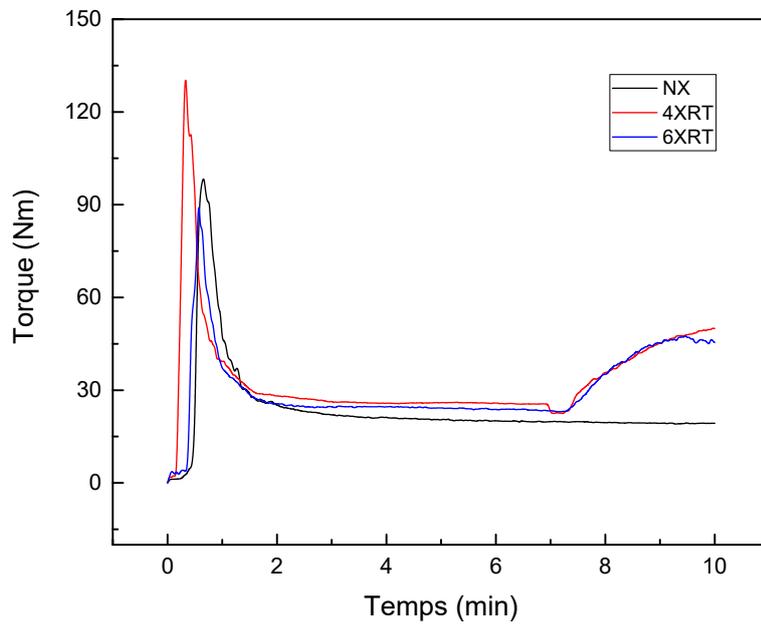
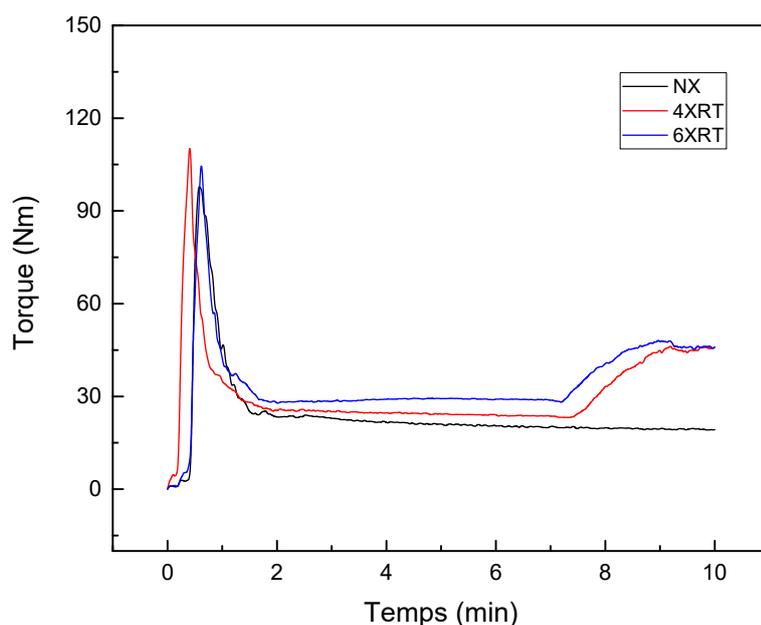


Figure 59. Effet de la réticulation sur l'évolution du composite PE/GE 70.

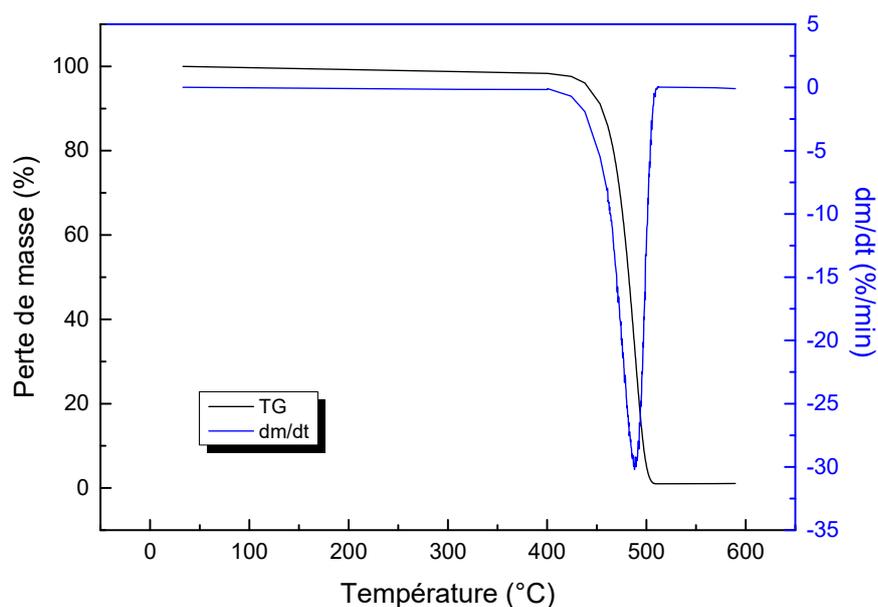


**Figure 60.** Effet de la réticulation sur l'évolution du composite PEHD/GE 60.

## II.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

### II.5.1. Effet de la proportion de charge introduite

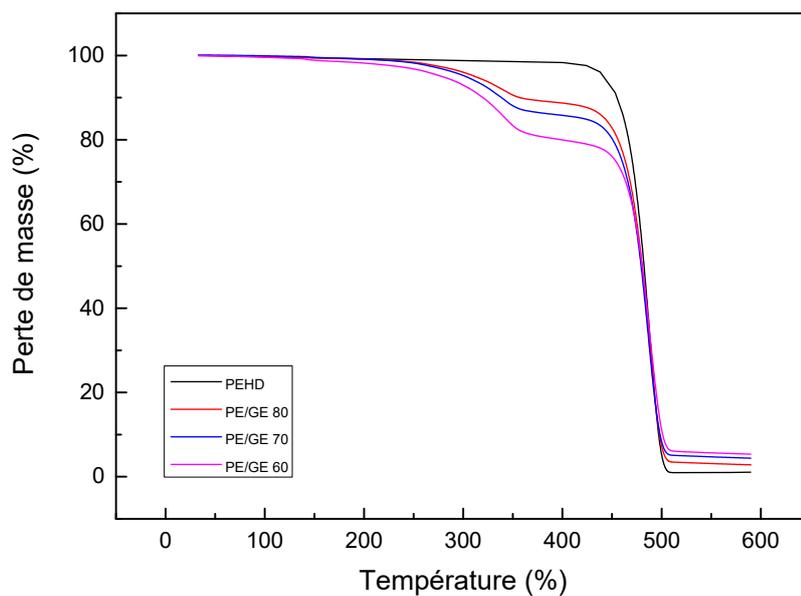
La Figure 61 montre le comportement thermogravimétrique ATG et DTG du PEHD. D'après le thermogramme du PEHD, on observe que sa décomposition débute vers 424°C et continue jusqu'à atteindre la température maximale de décomposition à 488°C (soit 125°C de plus par rapport à la charge). A cette température, les chaînes du polymère sont complètement dégradées. La décomposition est totalement achevée au-delà de 500°C et la masse résiduelle ne représente que 1% de la masse initiale [71].



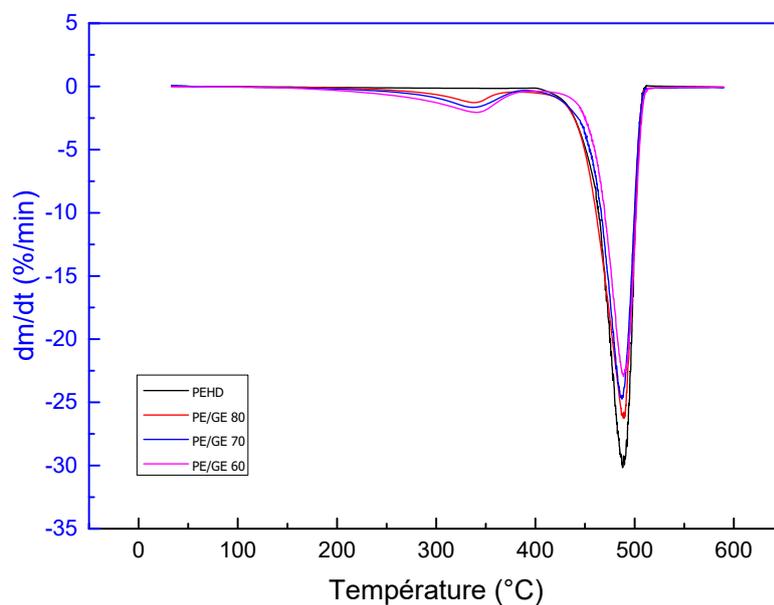
**Figure 61.** Thermogrammes TG et DTG du PE-NX.

Dans un matériau lignocellulosique soumis à un programme de montée en température, les hémicelluloses se décomposent généralement les premières, suivies par la cellulose et la lignine. Ces réactions ont lieu essentiellement dans la région amorphe des fibres et continuent à se produire jusqu'à ce que le degré de polymérisation devienne constant.

Les Figures 62 et 63 présentent les thermogrammes TG et DTG des matériaux composites PEHD/GE non réticulés à différentes teneurs. A différents taux de farine, la décomposition de la fibre n'apparaît que sous la forme d'un épaulement de faible intensité. L'examen des courbes et du Tableau 6 montre que la température de début de décomposition thermique a diminué avec l'incorporation de la farine, mais la température de décompositions maximale n'est pas affectée par le taux d'incorporation. Il est important à noter que l'incorporation de la farine réduit la stabilité thermique du matériau composite. Ces différences sont dues principalement à des réactions et des interactions complexes entre la farine de GE et la matrice PEHD qui peuvent entraîner la scission de la chaîne polymère et donc affecter la stabilité thermique. Au cours du processus de fabrication, le mélange est plus visqueux que le polyéthylène ce qui favorise les phénomènes de friction entre le polymère et les charges et de cisaillement des chaînes de polymère [71,80,197,198].



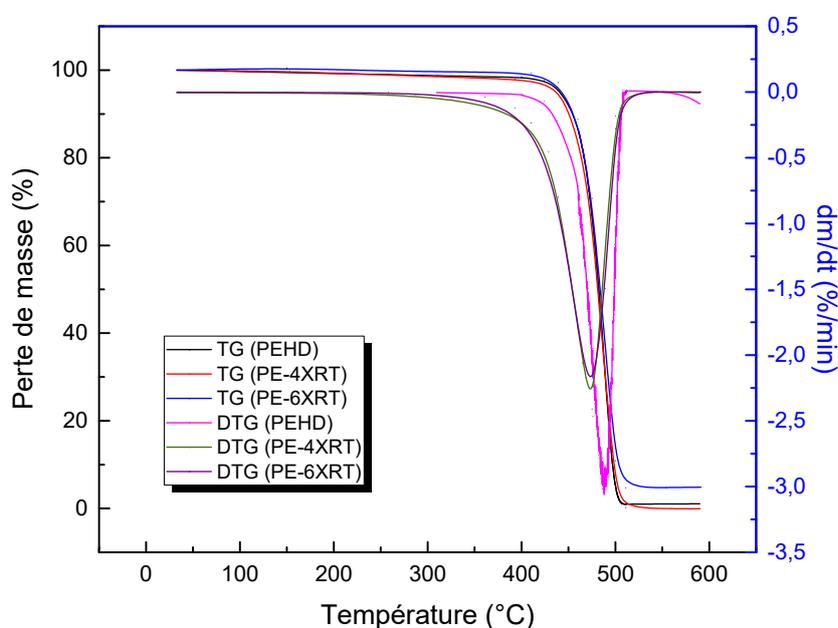
**Figure 62.** Effet de la teneur en charge sur les thermogrammes TG des composites PE/GE.



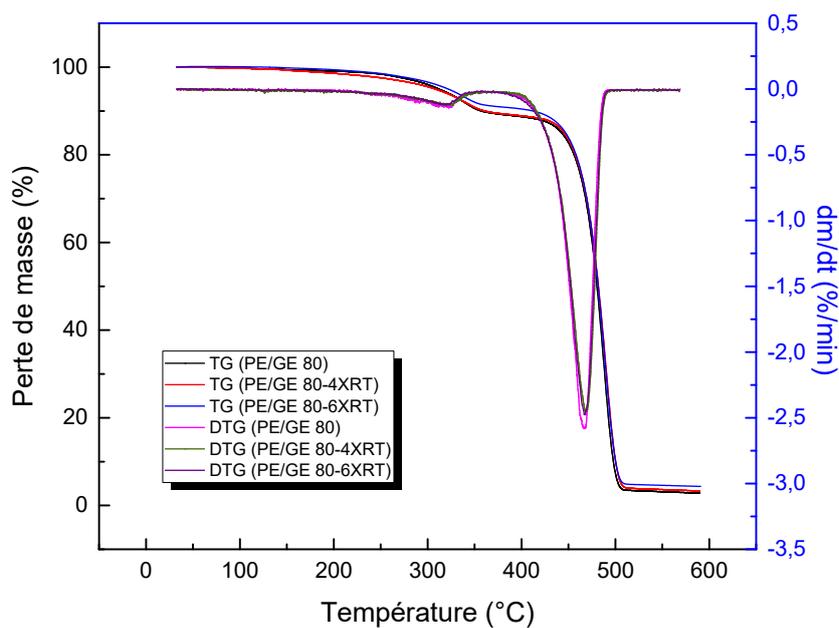
**Figure 63.** Effet de la teneur en charge sur les thermogrammes DTG des composites PE/GE.

### II.5.2. Effet de la réticulation

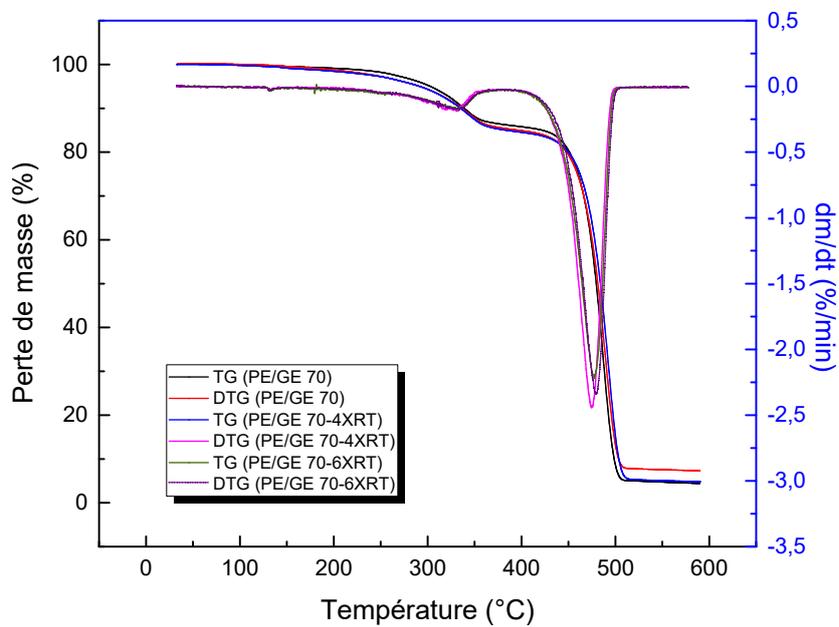
Les thermogrammes TG et DTG des différents matériaux réticulés sont reportés sur les Figures 64, 65 et 66. Selon ces figures et le Tableau 6 qui représente les valeurs de début de dégradation et la dégradation maximale de différentes formulations élaborées, il révèle que la température de début de dégradation thermique augmente après la modification chimique des matériaux composites. On note en effet que la stabilité thermique est nettement améliorée par la réaction de réticulation [106]. Ces résultats montrent que les composites réticulés sont plus stables thermiquement que les composites non réticulés. Il est bien connu qu'une modification chimique ou physique des composites améliore l'adhésion entre le renfort et la matrice et a pour conséquence une meilleure stabilité des matériaux composites.



**Figure 64.** Effet de la réticulation sur les thermogrammes TG et DTG du PEHD.



**Figure 65.** Effet de la réticulation sur les thermogrammes TG et DTG des composites PE/GE80.



**Figure 66.** Effet de la réticulation sur les thermogrammes TG et DTG des composites PE/GE70.

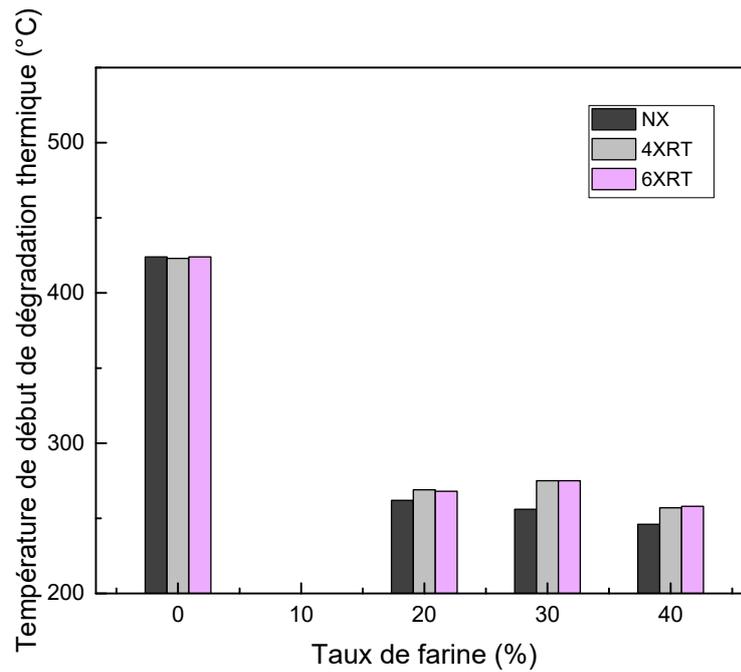
**Tableau 6.** Effet de la réticulation sur la température de début de dégradation et la température de dégradation maximale du PEHD et des composites PE/GE.

<i>Formulation</i>	$T_d$ (°C)	$T_{dmax}$ (°C)
PEHD	424	489
PEHD-4XRT	423	489
PEHD 6XRT	424	490
PE/GE 80	262	488
PE/GE 80-4XRT	269	489
PE/GE 80-6XRT	268	493
PE/GE 70	256	487
PE/GE 70-4XRT	275	490
PE/GE 70-6XRT	275	495

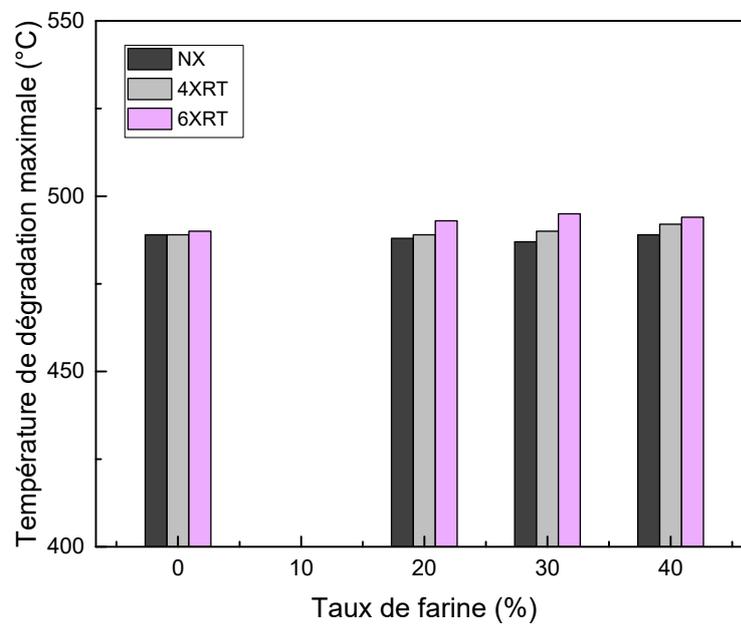
D'après les valeurs mentionnées dans le Tableau 6 et les Figures 67 et 68, il apparaît clairement que la température de début de dégradation thermique des composites réticulés n'a pas été affectée par la concentration du réticulant) [189], d'où la température de dégradation maximale augmente avec l'augmentation de la concentration du réticulant.

Durant le traitement par silane, divers types de réactions ont lieu à la surface de la farine, tels que l'hydrolyse, la condensation, la liaison hydrogène et la formation de liaisons covalentes. Les molécules de silanol réagissent avec le groupe hydroxyl de la farine entraînant la formation de fortes liaisons covalentes avec la paroi cellulaire [199].

Egalement, les silanols libres réagissent les uns avec les autres en formant les liaisons -Si-O-Si-. Le groupement vinyl du silane se couple avec la matrice thermoplastique et améliore ainsi l'adhésion physique. L'amélioration de l'adhésion physique accompagnée par la création des liaisons covalentes augmente la stabilité thermique des composites résultants [200,201]. Donc, la réaction de réticulation peut augmenter la limite de température d'utilisation dans une application pratique.



**Figure 67.** Effet de la réticulation sur la température de début de dégradation des composites PE/GE.



**Figure 68.** Effet de la réticulation sur la température de dégradation maximale des composites PE/GE.

## II.6. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

### II.6.1. Effet de la proportion de charge introduite

L'analyse DSC permet de déterminer les propriétés thermiques de nos échantillons : la température de fusion ( $T_f$ ), l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ) et le taux de cristallinité ( $X_c$ ). La Figure 69 présente les thermogrammes de la matrice PEHD et des composites à différents taux de farine lors de la seconde montée en température.

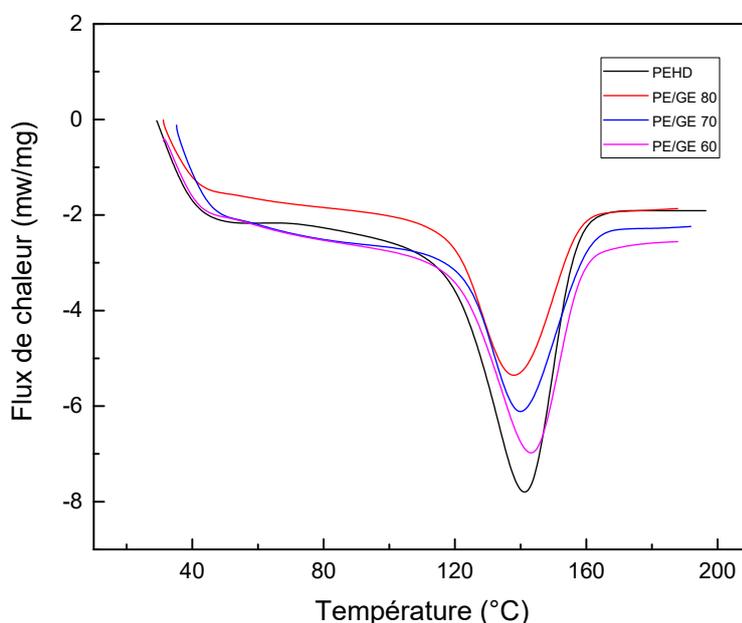
L'allure de la courbe du PEHD montre qu'il s'agit d'un polymère semi-cristallin composé d'une seule phase cristalline de type  $\alpha$ . L'évolution du flux de chaleur montre un pic de fusion endothermique unique ( $T_f = 141$  °C). Ceci signifie que le PEHD possède localement une structure ordonnée qui donne lieu à un phénomène de fusion. Le même profil de thermogramme est observé pour les composites renforcés par la farine de GE.

La teneur en charge a un faible impact sur les caractéristiques thermiques susmentionnées. Le résultat a montré que l'introduction de la farine de GE dans la matrice de PEHD conduit à une diminution de l'intensité du pic de fusion. La température de fusion est liée à la taille des cristaux, tandis que l'enthalpie de fusion est liée à la quantité totale de cristallites. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [197,202].

La capacité calorifique d'un matériau biocomposite est une propriété thermique extrêmement importante. Elle nous fournit directement des informations expérimentales sur la flexibilité des chaînes macromolécules et de leurs parties. Les quantités qui en dérivent (par exemple, l'enthalpie, l'entropie et l'énergie interne peuvent, quant à elles, nous informer sur l'état physique et sur le niveau de contraintes qui se développent dans les matériaux durant le processus de mise en forme. Souvent, des instabilités géométriques des composites résultent de ces contraintes résiduelles [203].

D'après le Tableau 7, l'incorporation de la farine de Genêt d'Espagne au polyéthylène haute densité n'a pas une grande influence sur l'allure du pic ou sur la valeur de la température de fusion, alors qu'il y a une diminution des valeurs de l'enthalpie de fusion. Cela peut être interprété par le fait que les particules de GE ont joué le rôle d'une barrière ayant freiné la mobilité des chaînes moléculaires et perturbe leurs l'arrangement. Cette observation est cohérente avec ce qui était attendu et rapporté par **Rahman et coll.** [189] et par **Marrakchi et coll.** [143].

La diminution du taux de cristallinité ( $X_c$ ) des composites est attribuée probablement à la présence des agrégats la farine qui empêchent partiellement les chaînes de polymère de cristalliser au cours du refroidissement intervenant dans la fabrication des matériaux [202].



**Figure 69.** Thermogrammes DSC du PE-NX et PE-X.

### II.6.2. Effet de la réticulation

L'utilisation du réticulant VTMS/DCP conduit à une réduction de  $\Delta H_f$  ainsi que le taux de cristallinité (Tableau 7). Cela est en accord avec les études menées par **Rahman et coll.** [189], **Ahmad et coll.** [190] et par **Sirisinha et coll.** [204]. La diminution de la cristallinité, en d'autres termes l'augmentation de la région amorphe dans tout le système, aide la pénétration de l'eau pour faciliter la réaction de réticulation.

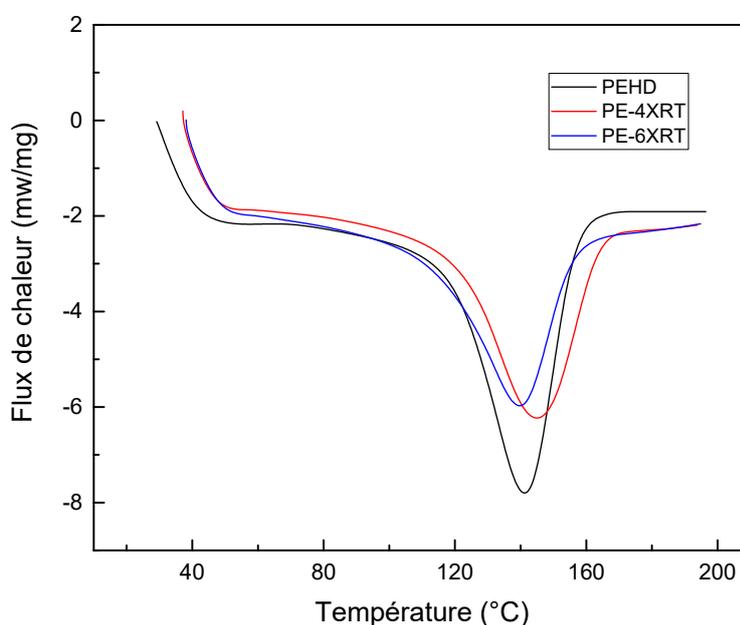
La réticulation provoque la formation de nouvelles liaisons chimiques entre les chaînes macromoléculaires et ceci empêche la croissance cristalline, ce qui réduit la cristallinité du PEHD. Par conséquent, la vitesse et la densité de réticulation augmentent avec l'augmentation de la concentration du réticulant. Ceci est démontré par la réduction du  $\Delta H_f$ , et du  $X_c$  après réticulation. Cela pourrait être dû à une certaine difficulté de cristallisation de la chaîne provoquée par la présence d'un réseau réticulé dans le système [189,204].

Les Figures 71, 72 et 73 montrent les thermogrammes DSC de composites réticulés et non réticulés et stockés à température ambiante et le Tableau 7 résume le taux de cristallinité,

l'enthalpie de fusion et les températures de fusion des différents composites élaborés. D'après les résultats, il est important à signaler que des changements plus prononcés dans les caractéristiques thermiques ont été observés lorsque les composites PEHD/GE étaient réticulés.

Une diminution de l'enthalpie de fusion a été observée, car la réticulation réduit la cristallinité du polymère. Les points réticulés agissent comme des centres de défauts, qui empêchent l'arrangement des chaînes macromoléculaires et diminuent la taille des cristaux lamellaires [202,205]. Par contre la teneur en réticulant n'a pas une influence significative sur l'enthalpie de fusion.

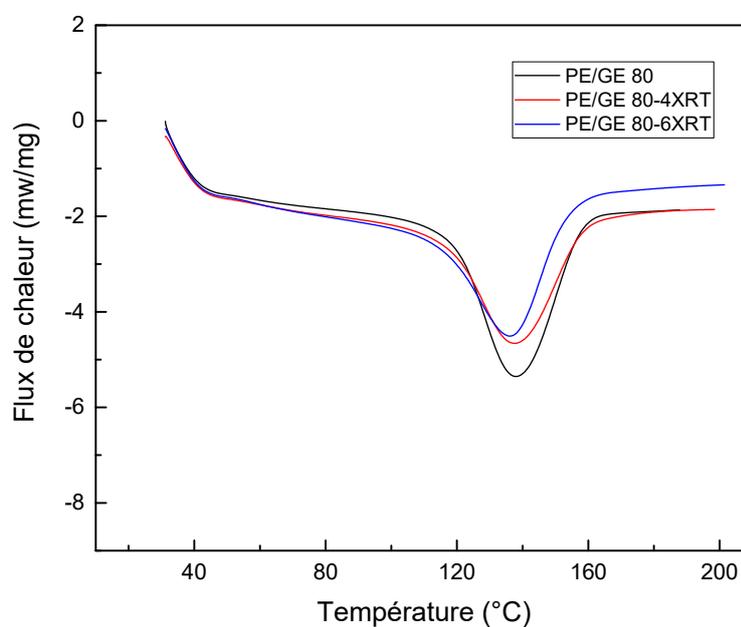
Comme on peut le voir aussi, la cristallinité et la température de fusion diminuent également après modification chimique sans aucune influence de la quantité du réticulant ajouté aux mélanges pendant le traitement. Ces résultats concordent bien avec les résultats de **Mokhena et coll.** [206], **Russel et coll.** [207] et de **Zheng et coll.** [208].



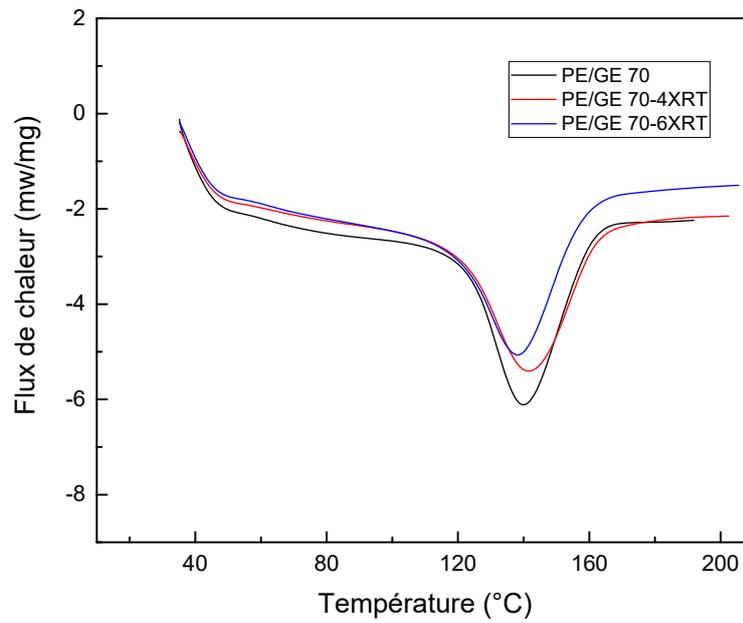
**Figure 70.** Effet de la réticulation sur les thermogrammes DSC du PEHD.

**Tableau 7.** Effet de la réticulation et la concentration du réticulant sur les propriétés thermiques des composites PEHD/GE.

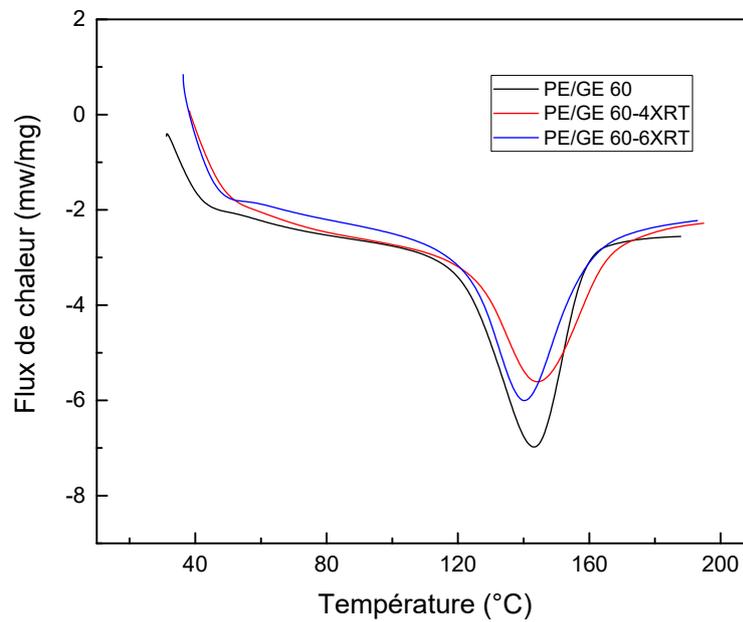
Composite	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$X_c$ (%)
PEHD	141	221	76
PEHD-4XRT	146	215	74
PEHD-6XRT	141	214	74
PE/GE 80	138	174	60
PE/GE 80-4XRT	146	167	57
PE/GE 80-6XRT	141	164	56
PE/GE 70	140	204	70
PE/GE 70-4XRT	142	190	66
PE/GE 70-6XRT	138	180	62
PE/GE 60	142	217	74
PE/GE 60-4XRT	144	203	70
PE/GE 60-6XRT	140	199	69



**Figure 71.** Effet de la réticulation sur les thermogrammes DSC des composites PE/GE 80.



**Figure 72.** Effet de la réticulation sur les thermogrammes DSC des composites PE/GE 70.



**Figure 73.** Effet de la réticulation sur les thermogrammes DSC des composites PE/GE 60.

## II.7. Diffraction des rayons X

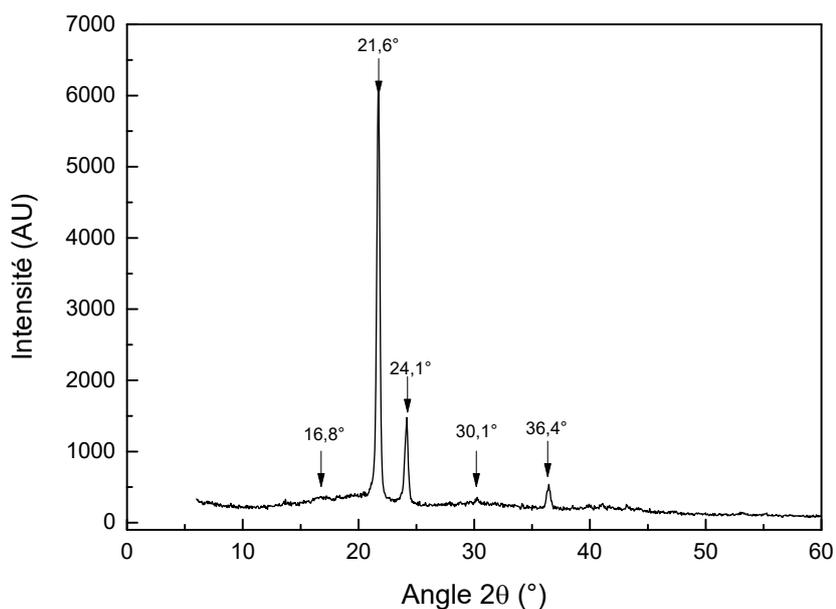
### II.7.1. Effet de la proportion de charge introduite

Le diffractogramme du PEHD est présenté sur la Figure 74. Nous observons quatre pics fins localisés à  $2\theta = 21,6^\circ$ ,  $24,1^\circ$ ,  $30,1^\circ$  et  $36,4^\circ$ , surmontant un halo centré au tour de  $2\theta = 16,8^\circ$ . Les mêmes observations sont reportées par les travaux de **Mokhena et coll. [206]**, et de **Tan et coll. [187]**. Les pics fins sont caractéristiques de la phase cristalline et le halo est caractéristique de la phase amorphe. L'indexation des différents pics a été faite à partir des travaux de **Russel et coll. [207]** et **Zheng et coll. [208]**. Les résultats sont présentés dans le Tableau 8.

**Tableau 8.** Indexation des réflexions du PEHD, d'après **Russel et coll. [207]** et **Zheng et coll. [208]**.

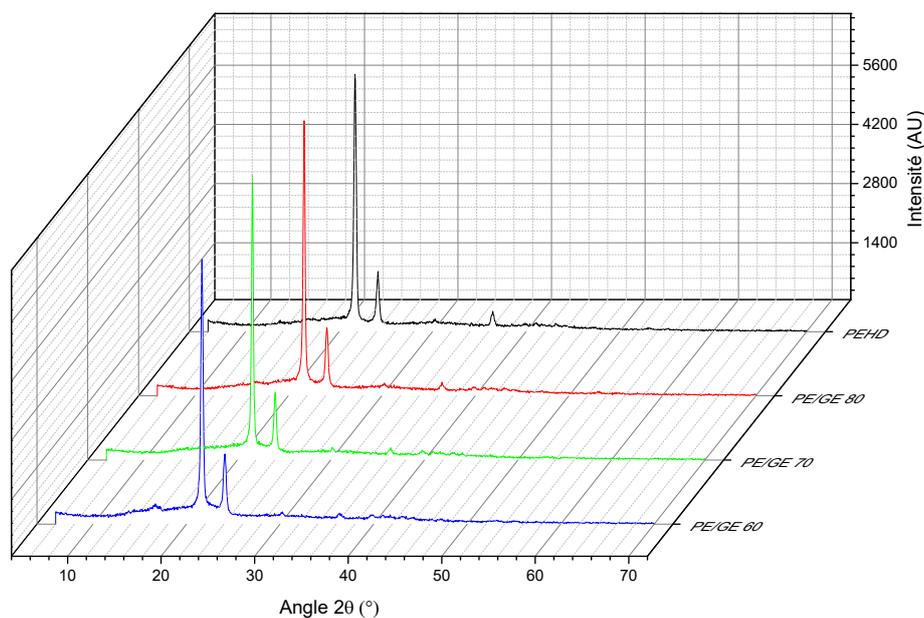
$2\theta$ ( $^\circ$ )	Plan équatorial	Réseau cristallin
<b>16,8<math>^\circ</math></b>	001	Monoclinique
<b>21,6<math>^\circ</math></b>	110	Orthorhombique
<b>24,1<math>^\circ</math></b>	200	Orthorhombique
<b>30,1<math>^\circ</math></b>	210	Orthorhombique
<b>36,4<math>^\circ</math></b>	020	Orthorhombique

Les études menées par **Pitard [209]** montrent que ce polymère peut cristalliser sous deux formes cristallines, la forme monoclinique et la forme orthorhombique. Lorsque le polymère est soumis à une contrainte, il est observé qu'une modification de la structure orthorhombique entraîne la formation d'une autre forme cristalline, moins stable, la phase monoclinique. Pour chacune de ces morphologies cristallines, les chaînes de polymères sont sous la forme de zigzag planaires (conformations trans). Ce qui diffère d'une forme cristalline à l'autre est l'arrangement des chaînes dans la maille cristalline.



**Figure 74.** Diffractogramme du PEHD.

Suite aux diffractogrammes représentés sur la Figure 75, on observe clairement que l'incorporation de la charge de GE ne change pas la structure cristalline du PEHD. Notons également que la position des pics du PE reste constante dans le composite, ce qui indique que les dimensions de la maille cristalline ne sont pas affectées par l'introduction de la charge, ceci peut être expliqué par la taille de la charge qui ne permet pas son insertion dans le cristal de PE [209].

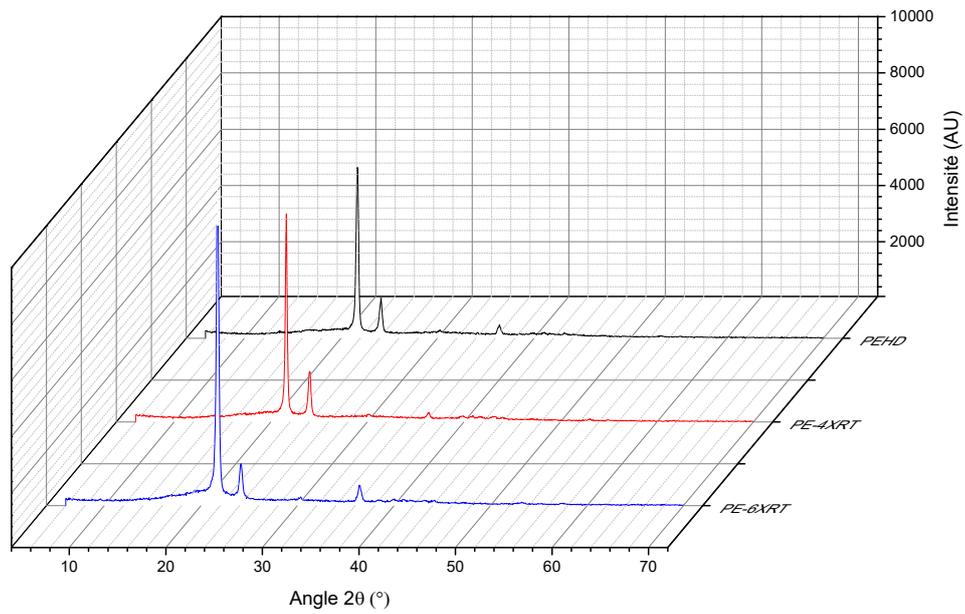


**Figure 75.** Effet de la teneur en charge sur les diffractogrammes du PEHD et des composites PE/GE.

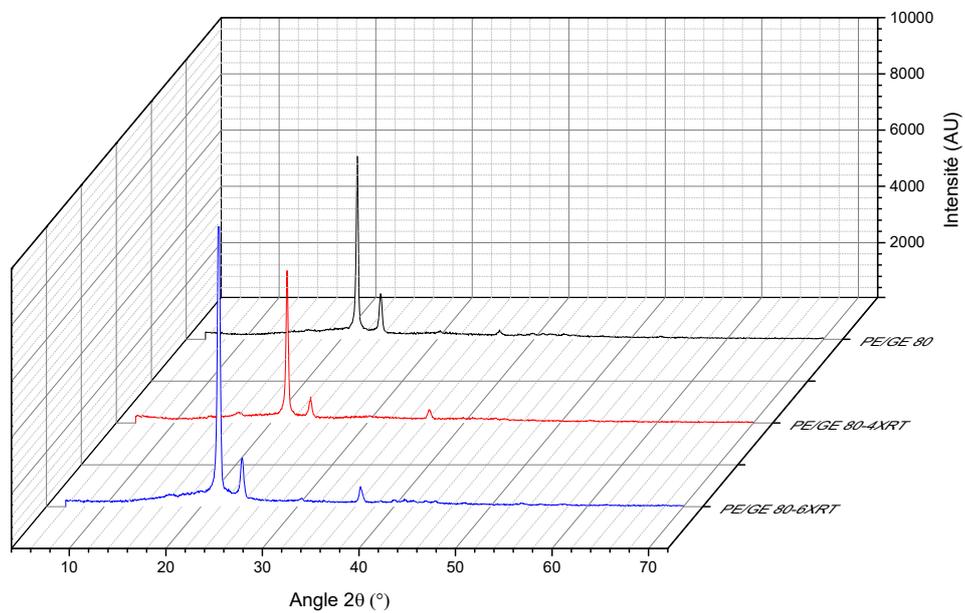
### II.7.2. Effet de la réticulation

D'autre part, après réticulation, on constate qu'il y a un changement dans les intensités des pics caractéristiques de phase cristalline du polymère. D'une manière générale, les résultats ont montré que la réticulation entraîne une dé cristallisation de la matrice et/ou de la farine qui est traduit par la diminution de l'intensité du pic correspondant aux plans cristallographiques 110 et 200 (Figures 76, 77, 78 et 79).

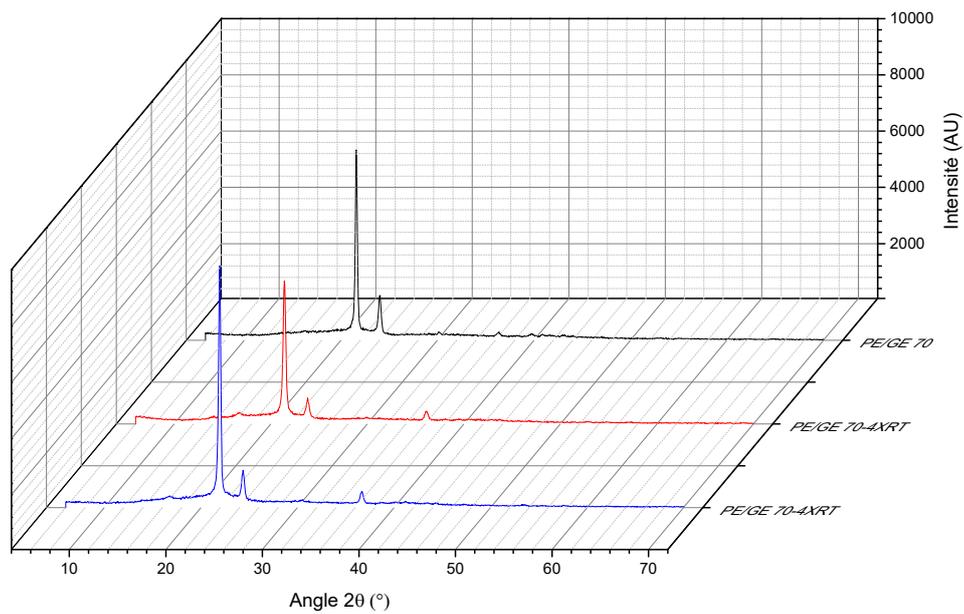
Ceci peut être expliqué par la destruction de la phase cristalline créée par réticulation des substrats celluloseux [210].



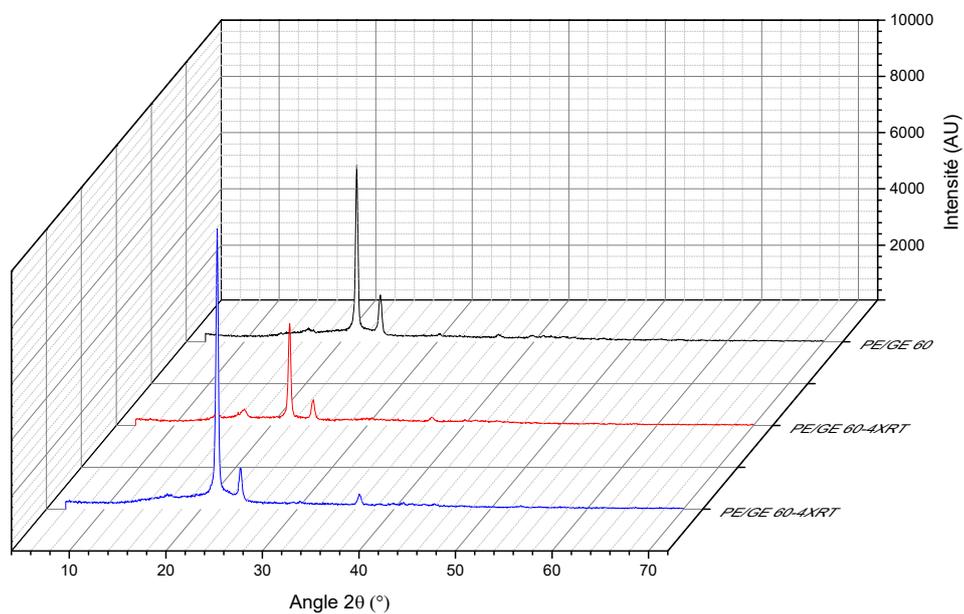
**Figure 76.** Effet de la réticulation sur les diffractogrammes du PEHD.



**Figure 77.** Effet de la réticulation sur les diffractogrammes des composites PE/GE 80.



**Figure 78.** Effet de la réticulation sur les diffractogrammes des composites PE/GE 70.

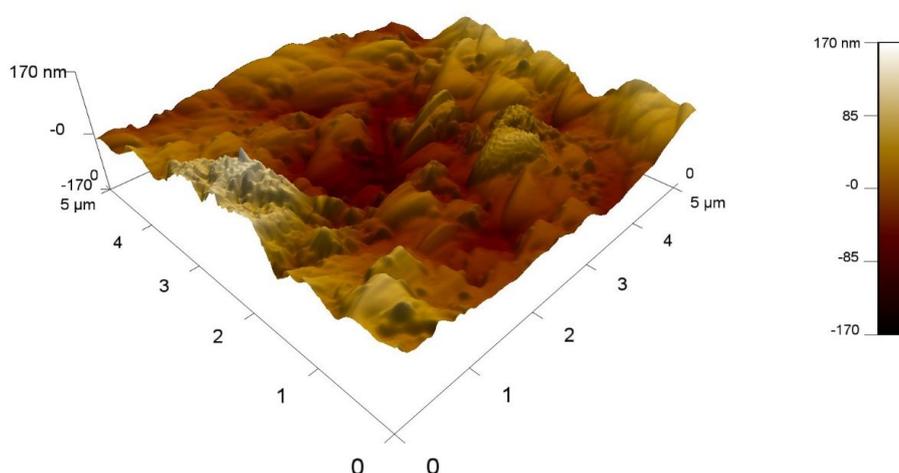


**Figure 79.** Effet de la réticulation sur les diffractogrammes des composites PE/GE 60.

## II.8. Microscopie à Force Atomique (AFM)

### II.8.1. Effet de la proportion de charge introduite

À partir de la Figure 80, nous pouvons observer que la topographie des composites non réticulés montre une surface non homogène, avec des taches blanches et marron foncées de PE et de GE respectivement, ce qui mène à dire qu'il y a une séparation de deux phases (PEHD/GE). Ceci est dû à une mauvaise affinité, provoquant un faible degré d'adhésion entre la matrice polymérique hydrophobe et la farine hydrophile, donc une surface très rugueuse, où la valeur de la rugosité est environ de 35,63 nm. Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par **Zhong et coll.** [211] et par **Mylsamy et coll.** [212].



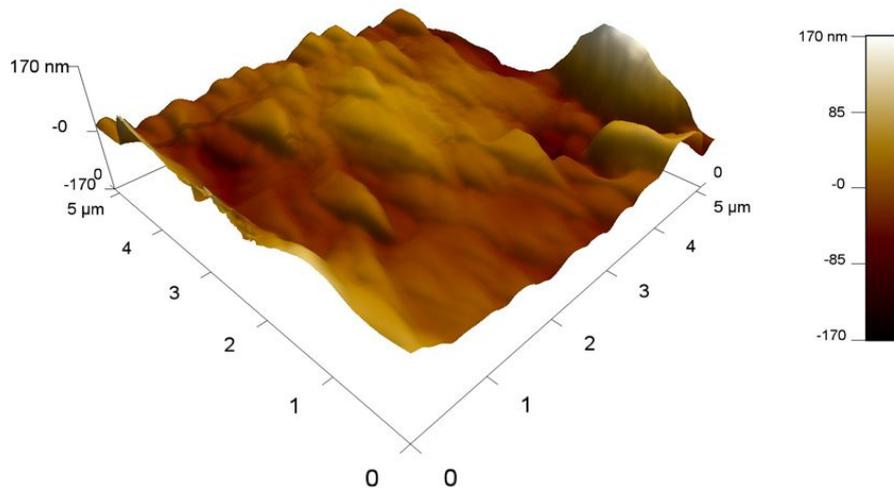
**Figure 80.** Topographie AFM du composite PE/GE 70.

### II.8.2. Effet de la réticulation

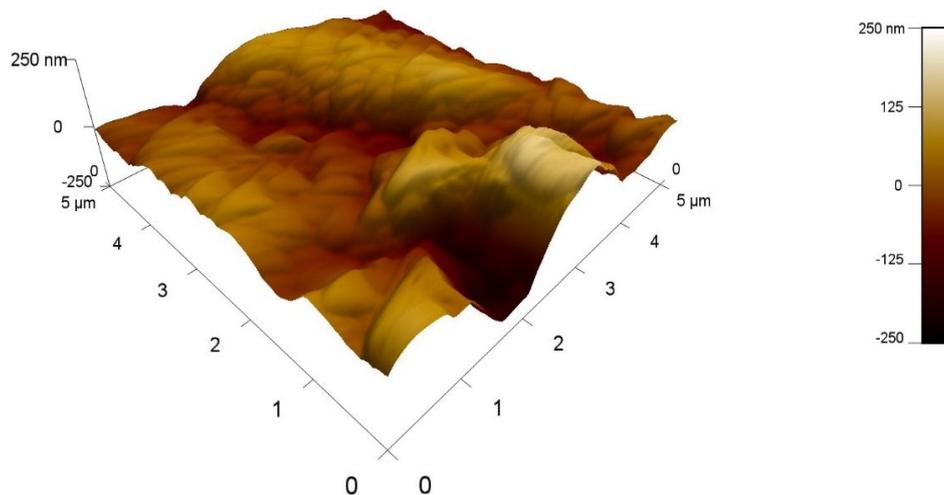
Cependant, dans le cas des composites réticulés (Figures 81 et 82), les micrographes présentent une surface plus uniforme de couleur marron clair avec disparition des taches blanches, ce qui signifie une amélioration de la dispersion de la charge au sein de la matrice provoquant une réduction de rugosité de 35,63 nm des composites non réticulés à 23,93 et 28,90 nm pour les composites PE/GE 70-4XRT et PE/GE 70-6XRT, respectivement.

Cependant, la zone de contact était beaucoup plus grande et aucune cavité sombre n'a été observée dans le cas de composites réticulés, suggérant une meilleure adhésion interfaciale entre la farine GE et la matrice polymérique. Le même phénomène a été observé par **Eronen** [213] et par **Gustafsson et coll.** [214] après modification par mercerisation.

Ces observations suggèrent une bonne adhésion interfaciale créée par la réaction de réticulation, ce qui permet un transfert plus efficace entre la charge et la matrice. Ces résultats expliquent les augmentations enregistrées dans les propriétés mécaniques des composites réticulés par rapport aux non réticulés qui seront signalées ci-après.



**Figure 81.** Topographie AFM du composite PE/GE 70-4XRT.



**Figure 82.** Topographie AFM du composite PE/GE 70-6XRT.

## II.9. Caractérisations mécaniques

L'addition d'une charge au sein d'une matrice polymère permet d'améliorer un grand nombre de propriétés. La plupart des études sont menées sur l'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux. Les paramètres régissant l'amélioration des propriétés mécaniques d'un polymère chargé sont au nombre de cinq. Les trois premiers paramètres sont relatifs à la nature, la proportion et la taille de la charge introduite dans la matrice. Le quatrième paramètre concerne la qualité de la dispersion de la charge au sein de la matrice. Ce paramètre dépend étroitement de la taille de la charge à disperser. Plus les grains de charge seront petits, plus la dispersion sera aisée et il sera facile d'obtenir un mélange homogène. Néanmoins, les grains de charge ne doivent pas être trop petits, car ils auront une forte tendance à l'agglomération et ainsi à créer des inhomogénéités de concentration au sein de la matrice. Le dernier paramètre concerne la nature des forces en présence au niveau de l'interface matrice-charge. Effectivement, l'affinité entre les deux constituants du composite doit être importante de manière à ne pas avoir de problème d'adhésion au niveau de l'interface.

Différents paramètres permettent de caractériser les propriétés mécaniques des matériaux. Ici, nous avons effectué des analyses par traction et choc Izod. A partir de ces analyses, nous déterminons les modules d'Young, les contraintes et les allongements à la rupture et les résistances au choc.

### II.9.1. Essai de traction

#### II.9.1.1. Effet de la proportion de charge introduite

Les variations des propriétés mécaniques des composites PEHD/GE en fonction de la teneur en farine sont présentées sur les Figures 83 et 84. La contrainte à la rupture et le module d'Young des composites non réticulés augmentent linéairement avec l'augmentation de la teneur en charge.

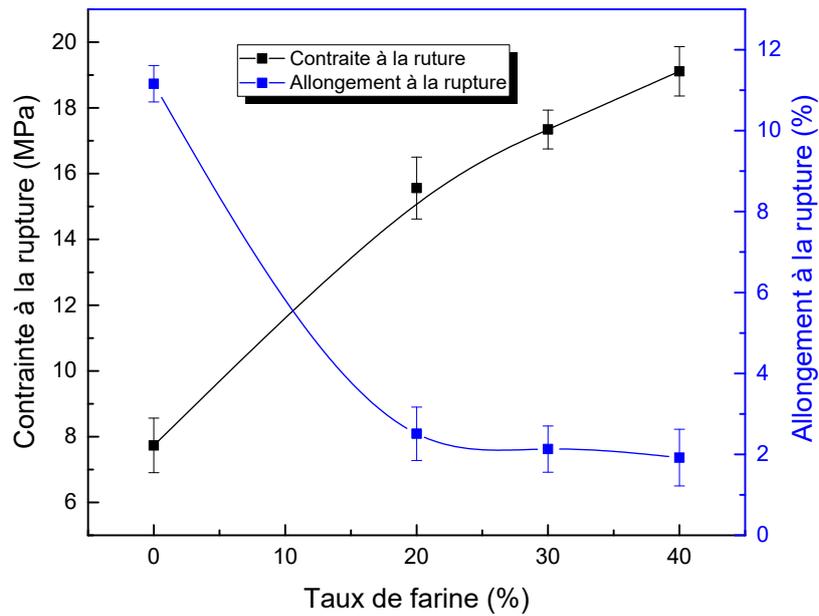
Cette augmentation du module avec le taux de farine provient du renforcement apporté par la farine, ce qui permet un bon transfert des contraintes de la matrice à la charge. Toutefois, la contrainte à rupture du composite a augmenté selon la teneur en farine (surtout à 40 % de farine). Du fait de l'augmentation du taux de farine, la contrainte appliquée est mieux répartie et ceci conduit à une augmentation de la contrainte à rupture. Plusieurs travaux ont rapporté un comportement similaire [1,3,192-194,197,215-219].

D'après la Figure 83, quelle que soit la teneur en charge, la valeur de l'élongation à la rupture chute radicalement lorsque la farine est introduite dans le polymère. En effet, le polymère

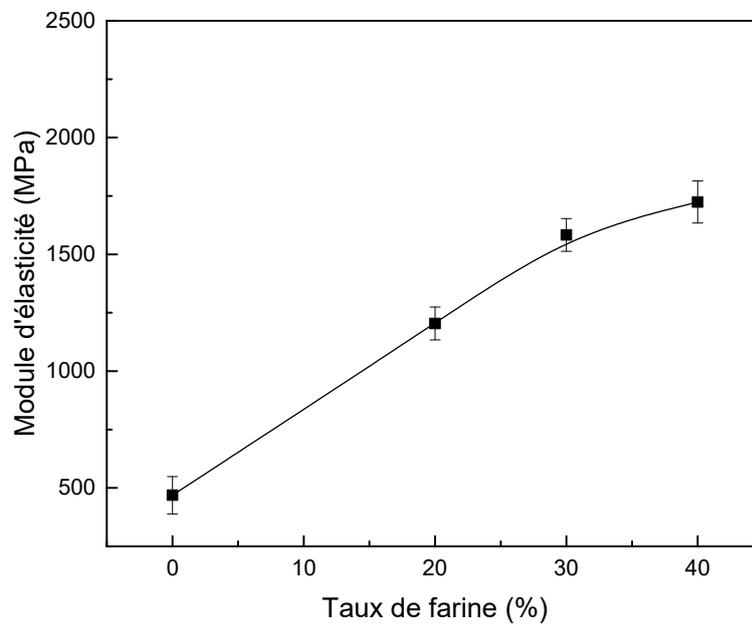
possède la propriété d'aligner ses molécules dans le sens de la contrainte et peut s'étirer de façon importante selon sa relaxation. Lorsque la farine est introduite dans le polymère, elle vient gêner l'alignement des molécules et ne peut pas beaucoup s'étirer avant de se rompre donc se brise plus rapidement. C'est pourquoi l'allongement à la rupture chute rapidement avec la concentration de farine.

Egalement, les caractéristiques mécaniques des composites sont fortement dépendantes de l'adhésion et de la compatibilité des polymères en mélange. Lors de la traction des composites polymères/fibres brutes, la rupture du matériau est attribuée à la défaillance d'adhésion entre la matrice et la phase dispersée qui conduit à une concentration des contraintes autour des défauts et des hétérogénéités dans la structure du matériau et à la déformabilité de l'interface rigide entre la charge et la matrice. Cette tendance, souvent reportée dans la littérature, peut être expliquée par l'absence d'affinité matrice/fibre brute. L'augmentation du taux de renfort conduit aussi à une réduction de la déformation à la rupture. Ceci est principalement dû à la rigidité de la charge qui conduit à une perte de ductilité des matériaux composites : le matériau devient progressivement moins plastique et plus résistant [220].

Ces résultats sont en accord avec ceux évoqués dans des travaux de recherche similaires [36, 197,219,221,222]. Toutefois, l'addition des particules de farine a entraîné une diminution de la résistance mécanique des biocomposites en fonction de la teneur des particules de farine. L'incompatibilité des propriétés chimiques de surface des particules de farine et de la matrice polymère résulte à une faible interaction des deux éléments, ceci favorise ainsi une concentration élevée de niveau de contraintes aux extrémités des particules de farine, rendant ainsi le matériau fragile et la rupture apparaît pour des faibles contraintes.



**Figure 83.** Evolution de la contrainte et l'allongement à rupture des composites PE/GE en fonction de la teneur en farine de GE.



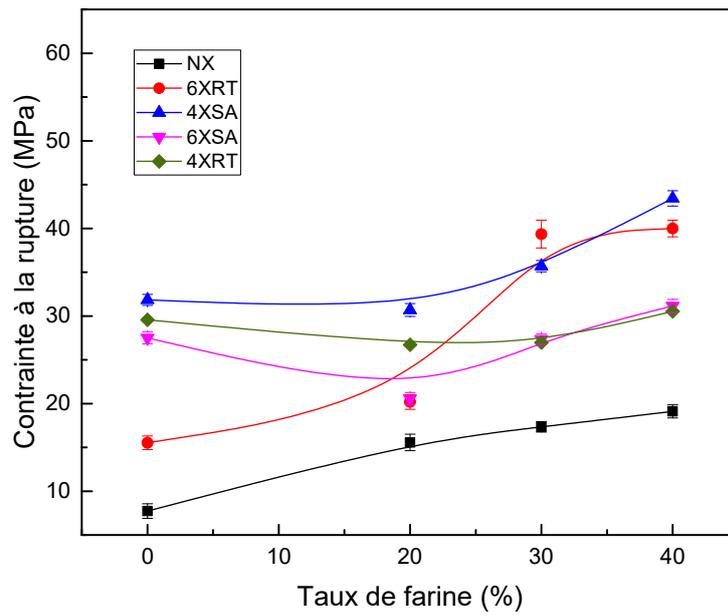
**Figure 84.** Evolution du module d'élasticité des composites PE/GE en fonction de la teneur en farine de GE.

### II.9.1.2. Effet de la réticulation

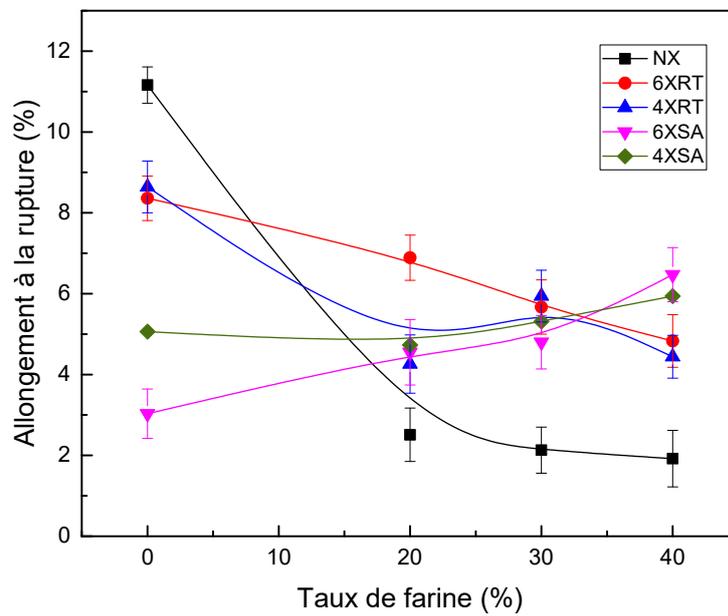
De façon générale, tous les spécimens réticulés ont montré une amélioration de la contrainte et de l'allongement à la rupture par rapport à leurs homologues non réticulés (Figures 85 et 86), qui est en bon accord avec des rapports précédents [205,223]. Comme on le voit sur la Figure 85, la valeur de la contrainte à la rupture la plus élevée est atteinte dans le cas des composites PE/GE-4XSA. Ces améliorations des propriétés mécaniques sont clairement dues à une meilleure énergie de cohésion au sein du matériau. Cette énergie est directement liée à un accroissement de l'adhésion interfaciale entre les composés après réticulation du matériau [205,223]. Lors de la réticulation par le silane, le polymère est à leur état solide, et les sites de réticulation sont situés principalement dans les régions amorphes et la structure cristalline est maintenue. Par conséquent, la réticulation des régions amorphes conduit à un matériau modifié qui présente de meilleures propriétés mécaniques par rapport au matériau non réticulé. Egalement, lorsque la teneur en farine augmente (40%), la surface de contact par unité de volume des particules également augmente; ce qui favorise un meilleur transfert de charge, résultant à des contraintes à la rupture élevée [224].

D'autre part, la réticulation conduit à une diminution du module d'élasticité (Figure 87), qui peut être attribuée principalement à la diminution du taux de cristallinité [225,226].

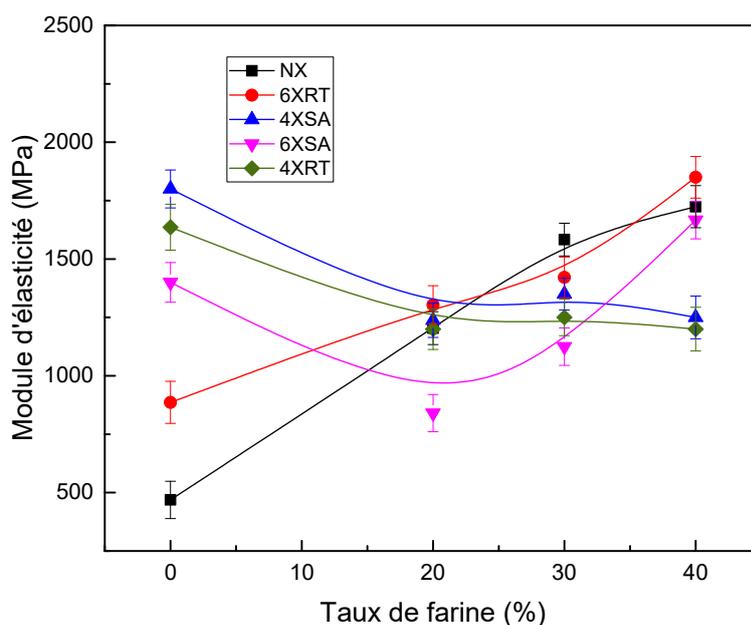
Dans l'étude de **Migneault et coll.** [227], les auteurs rapportent que la résistance mécanique des composites à base d'une matrice PEHD renforcé de 40% de particules de bois traitées à l'aide de l'agent PE-g-MA augmente de 35% comparé à la matrice vierge. Cette amélioration de la résistance mécanique de la matrice est attribuée essentiellement à la modification chimique des particules de bois à l'aide de l'agent PE-g-MA selon les auteurs. Ceci favorise une bonne imprégnation des particules par la matrice polymère et entraîne une nette amélioration de la résistance mécanique à la traction des composites.



**Figure 85.** Effet de la réticulation sur la contrainte à la rupture des composites PE/GE.



**Figure 86.** Effet de la réticulation sur l'allongement à la rupture des composites PE/GE.



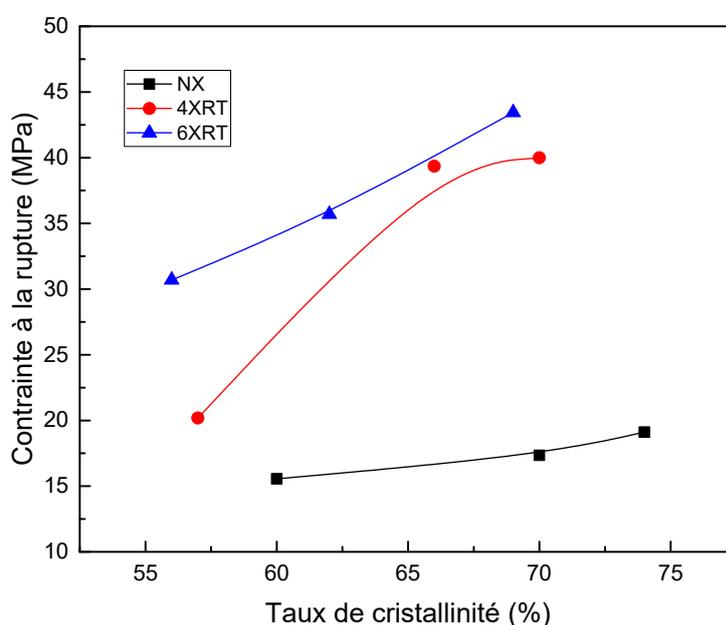
**Figure 87.** Effet de la réticulation sur le module d'élasticité des composites PE/GE.

En résumé, les composites PE/GE 60 présentent le meilleur compromis dans les propriétés en traction (meilleure contrainte à rupture, module élevé), ceci peut être expliqué en raison de de l'homogénéité des particules de la farine dans la matrice. A cette teneur, les fibres obtiennent un niveau d'orientation et peuvent encore être réparties de manière homogène dans la matrice. Lorsqu'une charge est appliquée, la contrainte est uniformément répartie entre les grains de la charge. En conséquence, les propriétés mécaniques des composites atteignent des valeurs maximales.

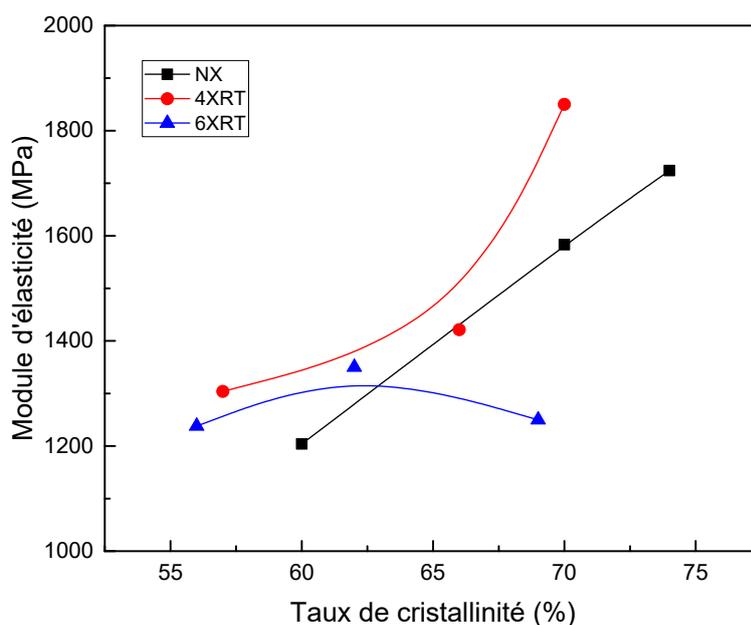
### II.9.2. Relation entre l'arrangement structural et l'amélioration des propriétés mécaniques des composites

L'amélioration des propriétés mécaniques particulièrement la résistance mécanique des composites est attribuée d'une part à l'augmentation du taux de cristallinité des chaînes moléculaires des polymères et d'autre part à la présence de la farine de GE. D'après les Figures 88 et 89, on constate que la contrainte à la rupture et le module d'élasticité croient lorsque le taux de cristallinité augmente. En fait, les renforts naturels jouent le rôle d'agent de cristallisation favorisant ainsi un taux de cristallinité élevé des chaînes polymères. Ceci permet d'améliorer les propriétés mécaniques des composites élaborés [228].

**Kaddami et coll. [229]**, à l'aide des tests calorimétriques DSC et des essais mécaniques, montrent que l'addition de microfibrilles de palmier comme renforts à la matrice polyéthylène conduit à une augmentation simultanée de taux de cristallinité et des propriétés mécaniques de ces composites. Selon les auteurs, l'amélioration des propriétés mécaniques est expliquée essentiellement par l'augmentation du taux de cristallinité de la matrice favorisée par l'addition des microfibrilles et de l'agent couplant. En fait, les renforts naturels serviront de sites de nucléation des chaînes polymériques en baissant le potentiel de cristallisation des chaînes macromoléculaires. Le même phénomène a été révélé par les travaux de **Mathot et coll. [230]**.



**Figure 88.** Evolution de contrainte à la rupture en fonction du taux de cristallinité.



**Figure 89.** Evolution du module d'élasticité en fonction du taux de cristallinité.

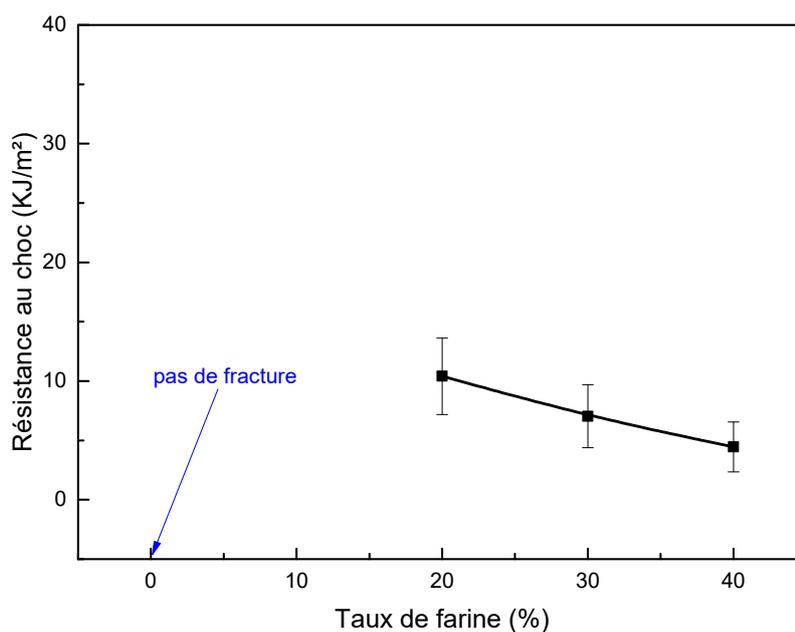
### II.9.3. Essai de Choc (Izod)

#### II.9.3.1. Effet de la proportion de charge introduite

La résistance au choc est la capacité d'un matériau à résister la fracture sous contrainte appliquée à grande vitesse. Ce paramètre est lié directement à la rigidité du matériau.

Les fibres jouent un rôle très important dans la résistance au choc du composite, car elles interagissent avec la formation de fissures dans la matrice et agissent comme milieu de transfert de contrainte. L'évolution de la résistance aux chocs en fonction de la teneur en charge est illustrée à la Figure 90 [231].

Il est clair que la résistance aux chocs diminue linéairement avec l'augmentation de la teneur en farine [80,232]. Ceci est attribué à un changement de comportement ductile à fragile avec l'accroissement de la teneur en farine. En outre, la probabilité d'agglomération augmente également avec l'augmentation de la teneur en farine, créant des régions de concentration de contraintes qui nécessitent moins d'énergie pour initier ou propager une fissure. L'important dans le renforcement des polymères par les fibres est le mécanisme de pontage de fissures par les fibres associées au glissement par frottement lors de l'arrachement de la fibre qui généralement affecté par l'adhésion interfaciale [233].



**Figure 90.** Evolution de la résistance au choc des composites PE/GE en fonction de la teneur en farine de GE.

### II.9.3.2. Effet de la réticulation

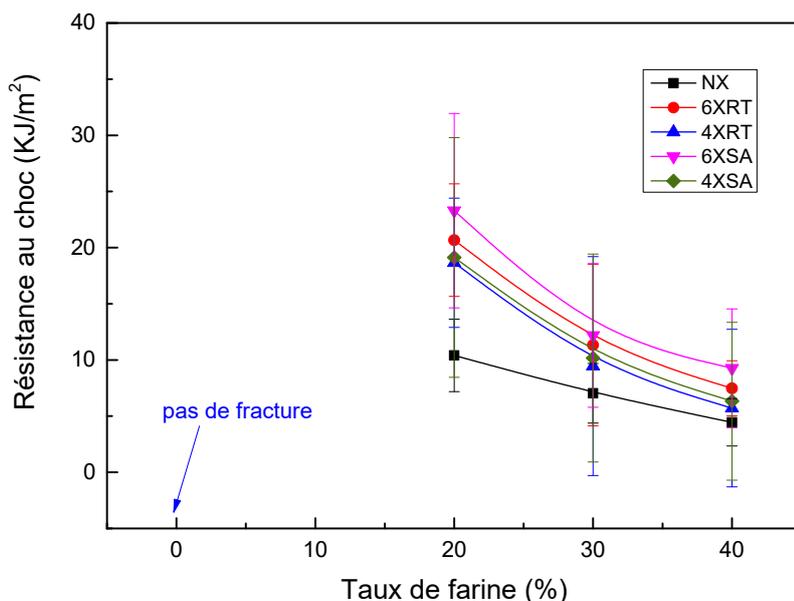
La Figure 91 illustre l'effet de la réticulation sur la résistance aux chocs des composites PEHD/GE. Suite à la Figure, la résistance aux chocs des composites réticulés est supérieure à celle des composites non réticulés, indiquant qu'une meilleure liaison interfaciale entre la farine GE et la matrice PEHD a eu lieu lors de la modification chimique et par conséquent, les composites réticulés sont capables d'absorber plus d'énergie pour empêcher la propagation des fissures par rapport aux composites non réticulés [188].

Cependant, les composites PE/GE-6XSA, semble avoir une résistance aux chocs plus élevée par rapport aux autres composites. Ceci implique que la meilleure résistance aux chocs résulte, à la fois, à l'amélioration de l'adhésion interfaciale [234] et au degré de réticulation plus élevé [97]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de **Nishitani et coll.** [235] et **Wang et coll.** [236].

La rigidité des polymères renforcés peut être améliorée de plusieurs façons:

- ✓ augmenter la rigidité de la matrice ;
- ✓ optimiser l'adhésion entre la charge et la matrice ;
- ✓ optimiser les propriétés liées aux charges telles que : le taux, la taille et la dispersion de la charge.

La réticulation est l'un des moyens de l'amélioration de la rigidité de la matrice polymère. Dans notre cas, une explication possible de la rigidité améliorée des composites réticulés pourrait être dû au durcissement de la matrice et à l'amélioration de l'adhésion entre la charge GE et le polyéthylène lors de la réticulation. Ces constatations ont été aussi confirmées par les travaux de **Bengtsson et Oksman [96]**.



**Figure 91.** Effet de la réticulation sur la résistance au choc des composites PE/GE.

## II.10. Le caractère hydrophilique des composites PEHD/GE

Connaitre la teneur en eau d'une matière végétale s'avère d'une importance majeure. D'un point de vue industriel, ceci a une influence sur le bon déroulement du processus de transformation et de fabrication. D'un point de vue commercial, ce paramètre peut modifier la masse d'une marchandise d'un environnement à un autre, donc d'un pays à un autre, d'où la nécessité de le comprendre et le maîtriser afin d'établir une référence commune. Et d'un point de vue structural, l'humidité parallèlement avec la température, peut altérer les propriétés physiques, chimiques et mécaniques du matériau.

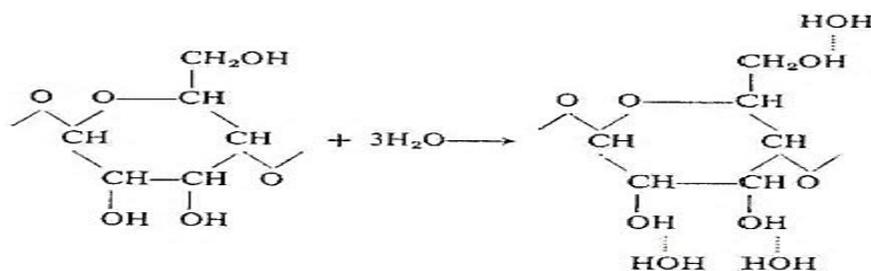
Il existe plusieurs méthodes pour estimer la quantité d'eau absorbée par les matériaux composites. La plus utilisée est la méthode gravimétrique (par immersion). Le suivi gravimétrique des cinétiques d'absorption d'eau est une méthode classique pour suivre le vieillissement d'un agromatériau en milieu aqueux. Un protocole très précis pour le

prélèvement, le séchage superficiel et la pesée doit être mis au point. En effet, cette méthode nécessite une grande précision et une bonne répétabilité, car en fonction du séchage, la masse de l'échantillon pesé peut varier dans des proportions importantes.

### II.10.1. Mécanisme physique de sorption de l'eau et de l'humidité par les fibres végétales

La sorption est le plus souvent décrite comme un terme commun quand on pense au phénomène d'absorption (capture de l'humidité de l'air ambiant) et de désorption (perte de l'humidité). Selon la théorie de sorption, le mécanisme de la sorption d'eau par les fibres lignocellulosiques est contrôlé par l'adsorption sur la surface de fibre, par l'action capillaire via son lumen et les ponts capillaires entre les fibres [237].

Les fibres végétales qui elles-mêmes sont des matériaux composites renforcés des fibres de cellulose dans une matrice amorphe de lignine et d'hémicellulose sont hautement hygroscopiques comme la plupart des matériaux lignocellulosiques. L'hygroscopie des fibres végétales est essentiellement due aux groupes hydroxyles -OH dans leurs molécules qui attirent l'eau. Les molécules d'eau sont absorbées par les groupes hydroxyles -OH qui se trouvent à la surface des cristallites de cellulose dans les régions amorphes de cellulose ou au niveau des hémicelluloses. C'est un mécanisme de liaison appelé « pont hydrogène » [238]. Par exemple, la molécule de cellulose contient trois groupes hydroxyles dans chaque résidu de glucose, et les liaisons hydrogène peuvent être formées entre les molécules d'eau et les groupes hydroxyles dans la cellulose sèche (Figure 92).



**Figure 92.** Mécanisme d'absorption des molécules d'eau par les groupes hydroxyles [237].

Dans le cas de la cellulose humide, les liaisons hydrogène sont cassées par les molécules d'eau et les nouvelles liaisons sont formées entre les molécules d'eau et les groupes hydroxyles. Toutefois, pour des raisons de configuration cristalline, tous ces groupes -OH de cellulose ne sont pas réellement accessibles à la liaison hydrogène.

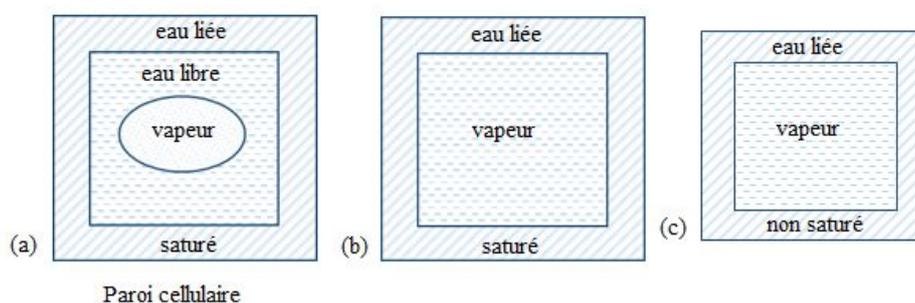
Dans la partie de la cellulose cristalline, certains groupes -OH sont occupés par des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires de sorte que les molécules d'eau n'arrivent pas à y pénétrer en rompant cette liaison [239]. Par contre, les groupes -OH qui se trouvent à la

surface des cristallites, dans les régions amorphes de cellulose, sur les chaînes d'hémicelluloses ou entre la cellulose et les hémicelluloses peuvent se lier à l'eau par liaison hydrogène. Les molécules d'eau peuvent s'adsorber sous forme d'une monocouche ou de multicouche selon la teneur en humidité de la fibre. Ceci est responsable des déformations hygroscopiques (retrait et gonflement) de la fibre. La lignine, quant à elle, est moins hygroscopique [239].

Comme tous les matériaux lignocellulosiques, les fibres végétales sont un matériau hygroscopique. L'eau dans les fibres végétales cellulosiques peut exister sous trois états différents selon sa teneur en eau [239]:

- L'eau libre ou l'eau capillaire se trouve dans les micropores des parois cellulaires et dans les lumens. L'eau libre est soumise à la pression capillaire et se distingue ainsi de l'eau liquide ordinaire;
- Les molécules d'eau liées ou hygroscopiques sont absorbées sur des sites de sorption ou groupes hydroxyles qui se trouvent sur les macromolécules d'hémicelluloses, de cellulose amorphe et de lignine dans une moindre mesure, ainsi qu'à la surface des parties cristallines de la cellulose;
- L'eau peut exister sous forme de vapeur dans les lumens et les micropores des parois cellulaires.

Ces trois états de l'eau et le point de saturation des fibres sont schématiquement présentés à la Figure 93. Dans le cas où la fibre ne contiendrait plus d'eau libre dans ses cavités et que ses parois cellulaires sont considérées saturées en eau liée, la teneur en eau est connue sous le nom de point de saturation des fibres (PSF).



**Figure 93.** Représentation schématique de trois états différents de l'eau en fibre végétale [238]:

(a) au-dessus de PSF ; (b) au PSF et (c) en dessous de PSF.

## II.10.2. Absorption d'eau

### II.10.2.1. Effet de la proportion de charge introduite

Les particules de la farine de GE ont toujours tendance à absorber de l'eau, lorsqu'elles sont incorporées dans une matrice polymère en raison de leurs caractères hydrophiles polaires. Ce phénomène peut se dérouler de deux façons: soit par diffusion à travers les imperfections de surfaces telles, les micro-espaces, les pores ou les fissures ou à travers les capillarités le long de l'interface particules-matrice.

La structure poreuse des particules de GE facilite fortement la diffusion des molécules d'eau dans les matériaux. En conséquence, les composites renfermant des concentrations élevées en farine peuvent accumuler des quantités d'eau élevées.

On rapporte dans le travail de **Lee et Wang [240]** que le taux d'absorption d'eau des composites à base de fibres de bambou croît rapidement lorsqu'on augmente la concentration des fibres dans le composite ceci est attribué essentiellement au caractère hydrophile des fibres de bambou.

**Joseph et coll. [241]** rapportent également que les valeurs de coefficients de diffusion des composites à base de polyéthylène renforcé de fibres de sisal croient de façon régulière en fonction du pourcentage volumétrique des fibres en raison des teneurs élevées en celluloses des fibres de sisal

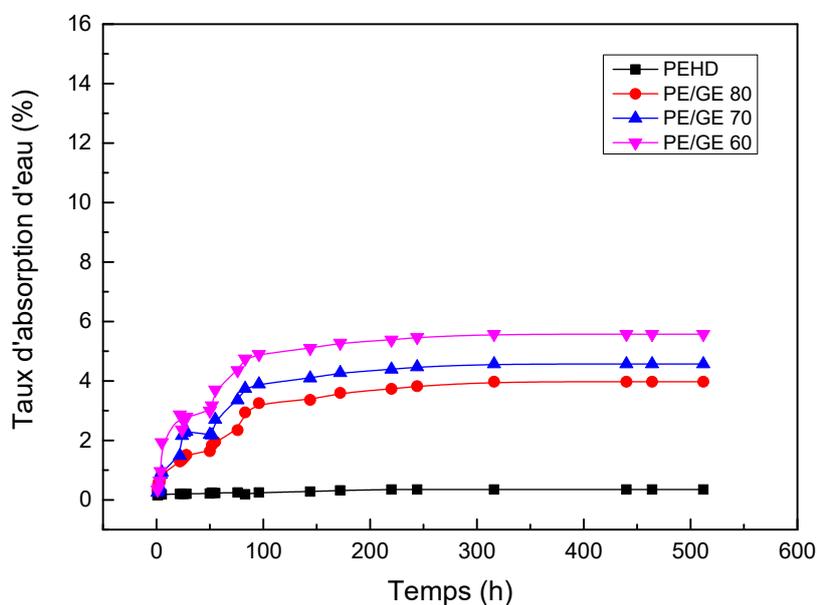
La forme générale des courbes d'adsorption d'eau (Figures 94, 95) par les composites PE/GE est similaire à celle des courbes d'absorption d'eau par les autres fibres naturelles comme les fibres de laine, palm, jute, lin, etc. [242-244]. Elles peuvent être décrites en termes d'un processus de sorption en deux phases, dans lequel la première phase (diffusion initiale) correspond à la loi de diffusion fickienne et la deuxième phase à la diffusion non fickienne qui est contrôlée par le processus de relaxation moléculaire de la fibre :

- *Pour la première phase* : les courbes d'absorption d'eau par les composites sont linéaires dans la phase initiale où la prise d'eau est due à l'action capillaire (à cause de la structure poreuse de farine végétale) [245-250]. L'eau pénètre par l'action capillaire via les micropores superficielles la prise d'eau durant la première phase peut être modélisée en supposant que la diffusion d'eau dans cette phase obéisse la loi de diffusion fickienne.
- *Pour la deuxième phase* : les courbes d'absorption d'eau des composites sont concaves à l'abscisse au-dessus de la portion linéaire initiale. La nature viscoélastique des fibres naturelles et les fissures seraient les facteurs amenant à la diffusion non-fickienne. Cette déviation de la diffusion fickienne est associée au changement de la structure des

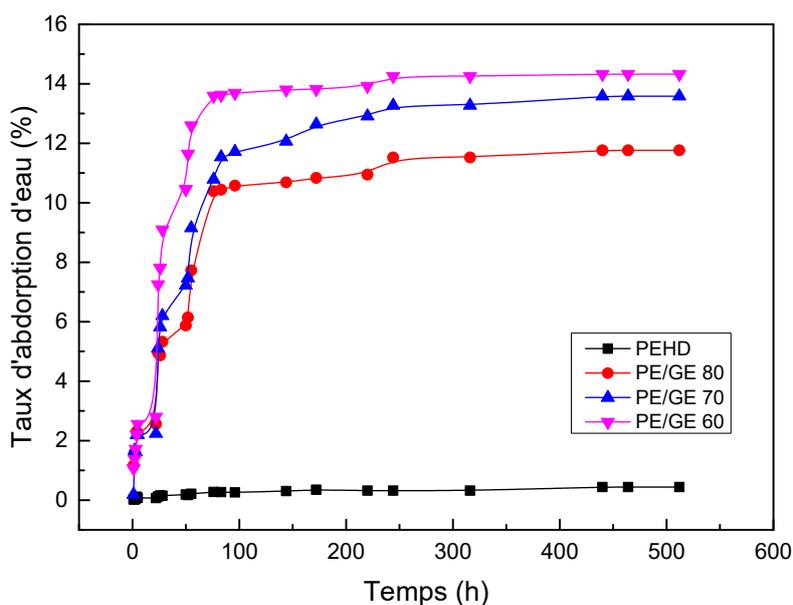
fibres sous l'influence de l'humidité et la température, indiquant ainsi une présence des contraintes internes en raison du gonflement du matériau par absorption d'eau [245-250].

Ce qui favorise davantage l'absorption de l'eau dans les composites plastiques fibres végétales, est la faible interaction des deux éléments (polymère et particules de fibre). Ceci conduit en fait à un nombre élevé d'espaces vides et de pores autour des particules de fibres permettant ainsi une diffusion massive d'eau via ces discontinuités [217,226,249,251].

Pour le PEHD, ce polymère n'absorbe quasiment pas d'eau en raison de sa nature apolaire [217].



**Figure 94.** Effet de la teneur en charge sur les isothermes de sorption des composites PE/GE ( $T_{amb}$ ).



**Figure 95.** Effet de la teneur en charge sur les isothermes de sorption des composites PE/GE ( $T=80^{\circ}\text{C}$ ).

#### II.10.2.2. Effet de la réticulation

Selon les Figures 96 et 97, le comportement d'absorption d'eau du PEHD ne subit aucun changement après modification chimique.

D'après les Figures 98-103, on constate que les composites non réticulés présentent des taux d'absorption d'eau plus élevés que les composites réticulés. En effet, la présence du réticulant diminue l'absorption d'eau du matériau composite. Alternativement, un tel effet pourrait être interprété par le rôle de l'interface charge/matrice. L'interface pourrait être moins hydrophile en raison des liaisons covalentes entre d'une part la fibre et le silane et d'autre part entre les groupes insaturés du silane et la matrice. Cela a entraîné une diminution du volume de l'interface et des liaisons hydrogène pourraient se former entre les groupes hydroxyl de l'eau et du silane [217,226,249,252].

D'après la littérature, la modification chimique des fibres végétales à l'aide de l'additif a permis de réduire le caractère hydrophile de ces derniers et a conduit à une meilleure adhésion à l'interface. Certains auteurs rapportent qu'un traitement chimique à l'aide de l'agent silane permet d'améliorer l'affinité chimique des deux composants (polymère et renforts naturels) et augmenter la stabilité géométrique des composites empêchant ainsi la libération des molécules d'eau des fibres [253].

En effet, le traitement chimique à l'interface à l'aide de silane résulte en une accumulation de silane dans la cellule des parois et dans le lumen des fibres servant ainsi de bouchon contre la pénétration d'eau ceci a permis de réduire le taux d'absorption d'eau.

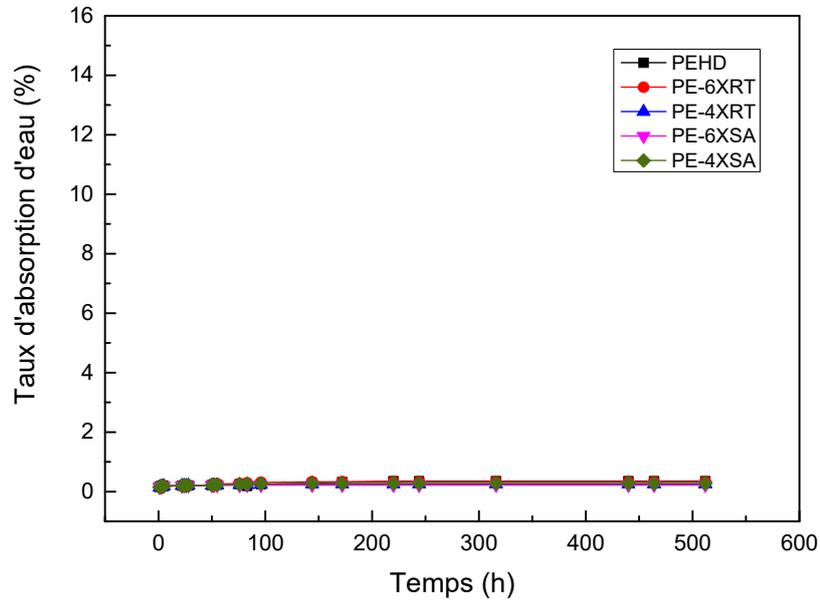


Figure 96. Effet de la réticulation sur les isothermes de sorption du PEHD (T<sub>amb</sub>).

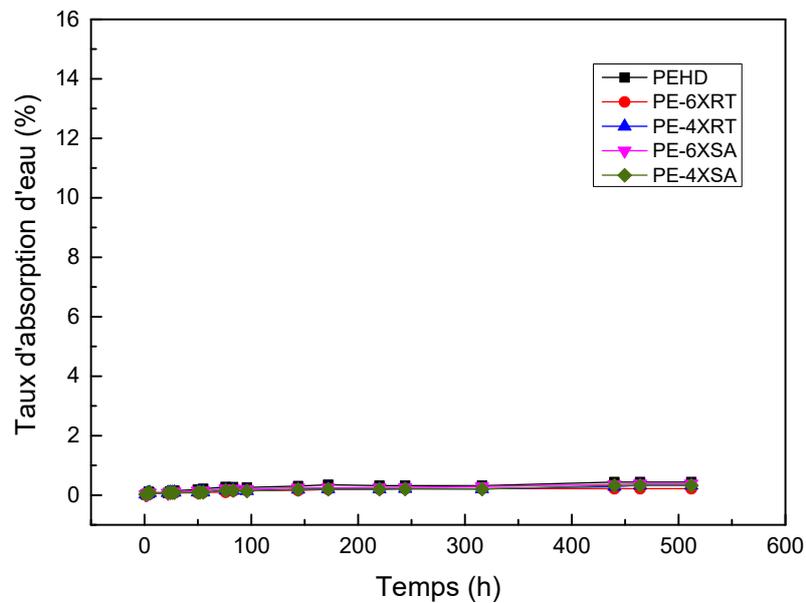


Figure 97. Effet de la réticulation sur les isothermes de sorption du PEHD (T=80°C).

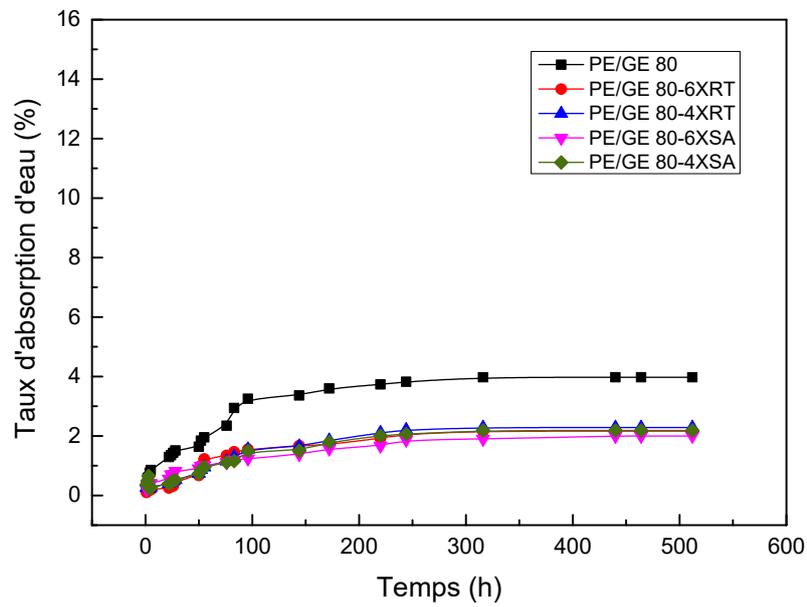


Figure 98. Effet de la réticulation sur les isothermes de sorption des composites PE/GE 80 ( $T_{amb}$ ).

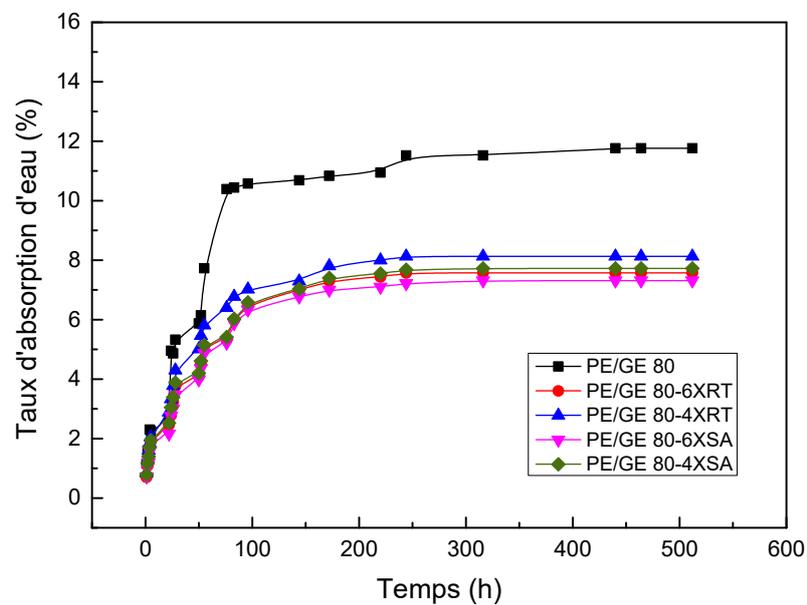
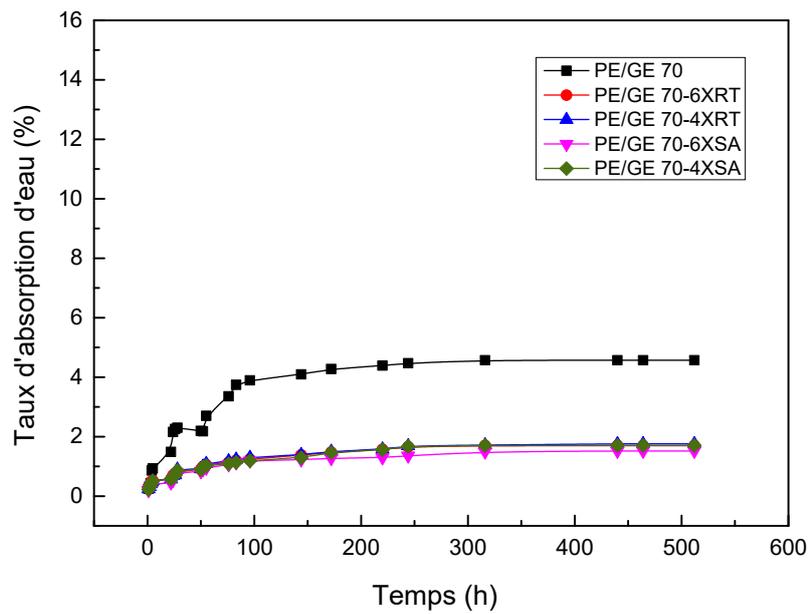
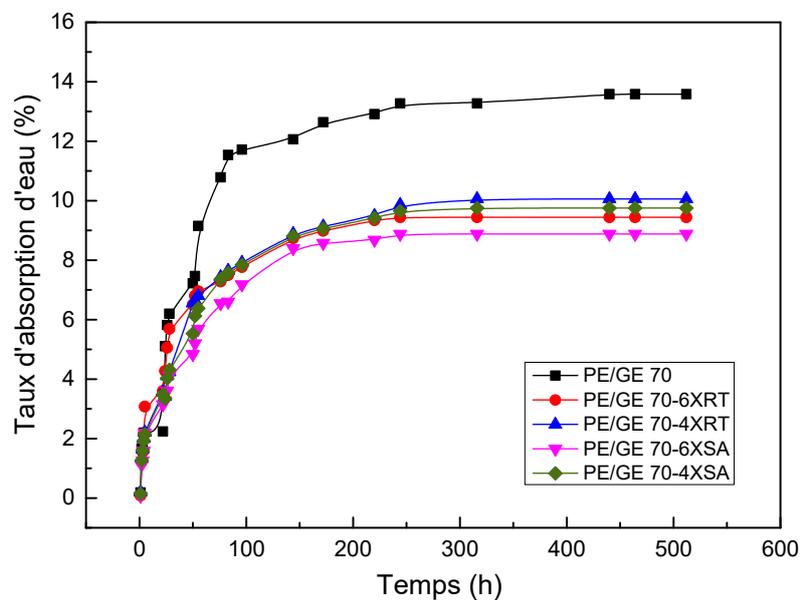


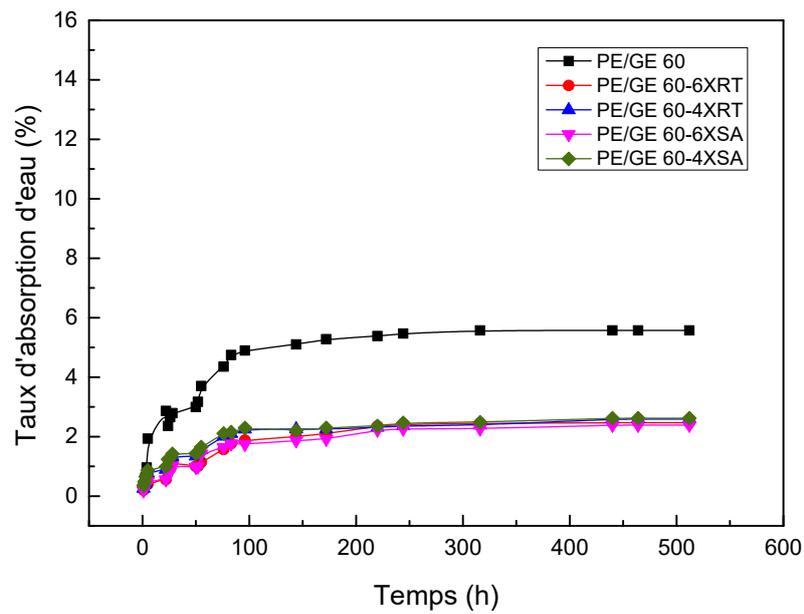
Figure 99. Effet de la réticulation sur les isothermes de sorption des composites PE/GE 80 ( $T=80^{\circ}C$ ).



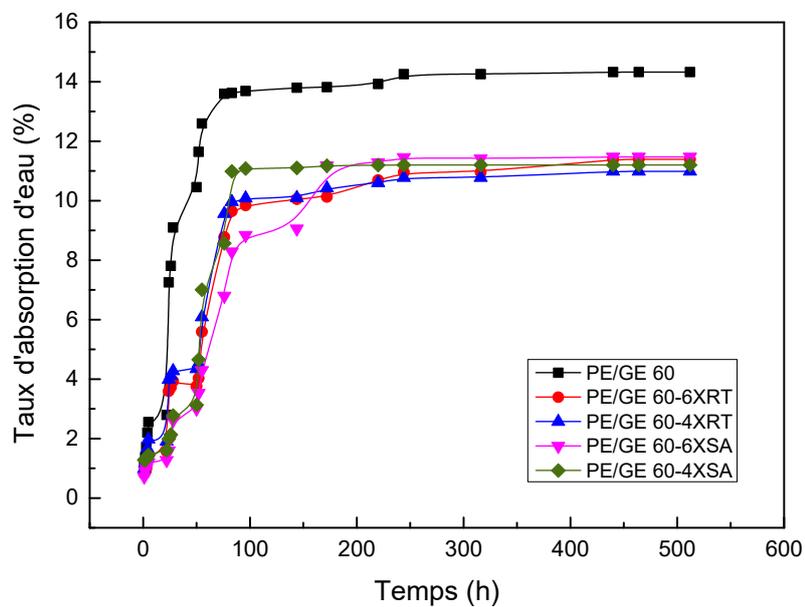
**Figure 100.** Effet de la réticulation sur les isothermes de sorption des composites PE/GE 70 ( $T_{amb}$ ).



**Figure 101.** Effet de la réticulation sur les isothermes de sorption des composites PE/GE 70 ( $T=80^{\circ}C$ ).



**Figure 102.** Effet de la réticulation sur les isothermes de sorption des composites PE/GE 60 ( $T_{amb}$ ).



**Figure 103.** Effet de la réticulation sur les isothermes de sorption des composites PE/GE 60 ( $T=80^{\circ}C$ ).

### II.10.2.3. Effet de la température

Les isothermes de l'absorption sont dépendantes de la température. Une haute température va diminuer l'énergie liante entre les molécules. À cause de l'état d'excitation des molécules, leurs distances mutuelles augmentent tandis que les forces attractives intermoléculaires diminuent. Elles deviennent moins stables et se détachent des sites de liaison avec l'eau des matériaux. Par conséquent, une augmentation de température entraîne une réduction de la teneur en humidité à équilibre à une valeur d'humidité relative spécifique. Ceci est conforme à la thermodynamique d'absorption [254-256].

Par contre, à des hautes températures et humidités (dans l'eau, 100%HR ; c'est notre cas), l'influence de la température sur l'absorption d'eau peut être inversée (Figure 105, 106, 107, 108, 109, 110 et 111). Plus la température augmente, plus la teneur en eau absorbée augmente. Dans ce cas-là, quand la farine est immergée complètement dans l'eau, l'eau libre est remplie et retenue dans les lumens, les vides ou les micropores de la farine par les forces de tension surfacique et les forces capillaires. L'augmentation de la température accélère le processus de diffusion de l'eau dans la farine ainsi augmente la teneur en eau absorbée par le matériau composite conduisant à un affaiblissement de l'adhésion fibre-matrice et à la création de microfissures ou de vides dans le système. Dans notre cas, la matrice est de nature hydrophobe, donc la variation de température affecte largement l'absorption d'eau à travers la farine. Il est important de noter qu'à des températures élevées, l'adhésion charge/matrice diminue et il y a un risque de décollement de la matrice fibreuse menant à une absorption **anormale** d'eau. De plus, il existe également une possibilité de dégradation du composite à 80°C par l'absorption excessive d'eau à travers la farine par la formation de microfissures ou de vides [246].

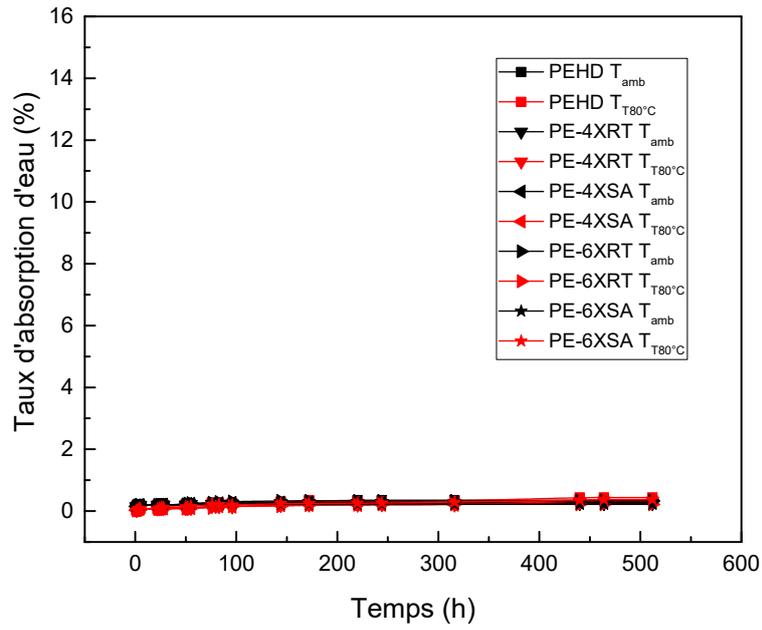


Figure 104. Effet de la température d’immersion sur l’absorption d’eau du PE-NX et PE-X.

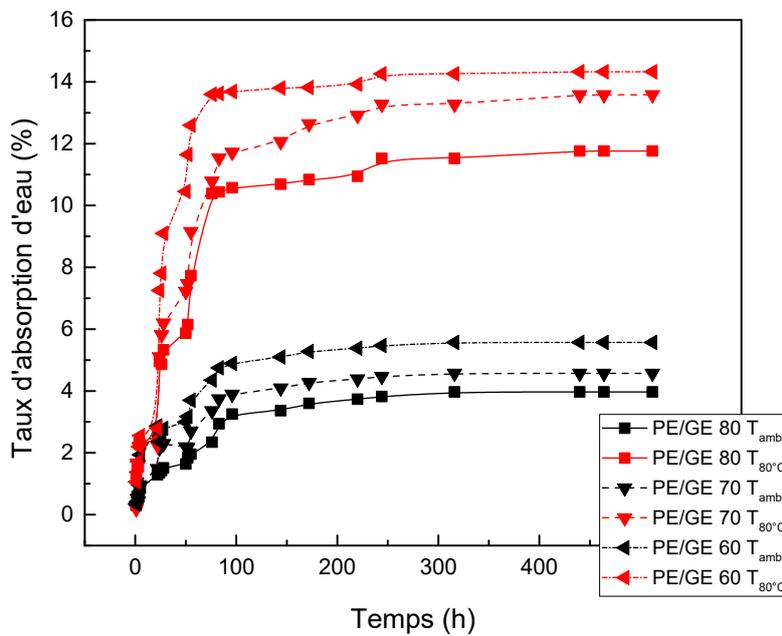
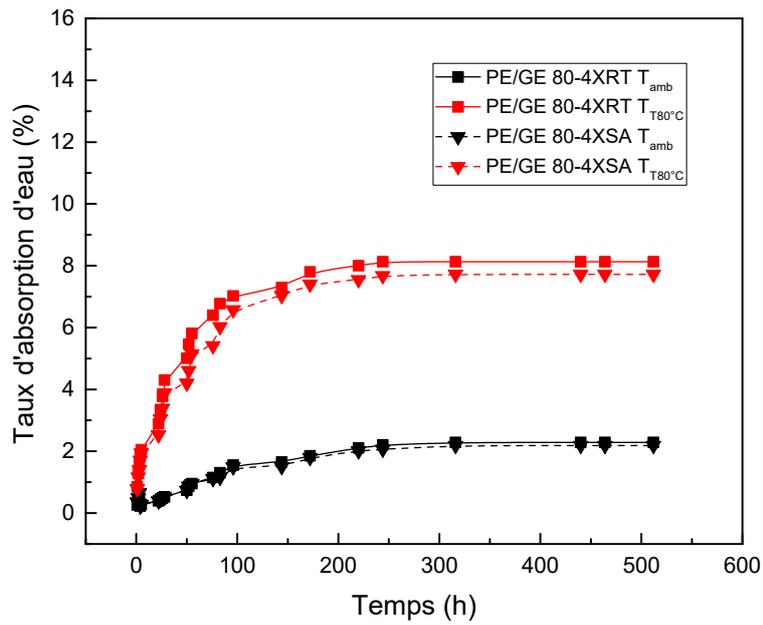
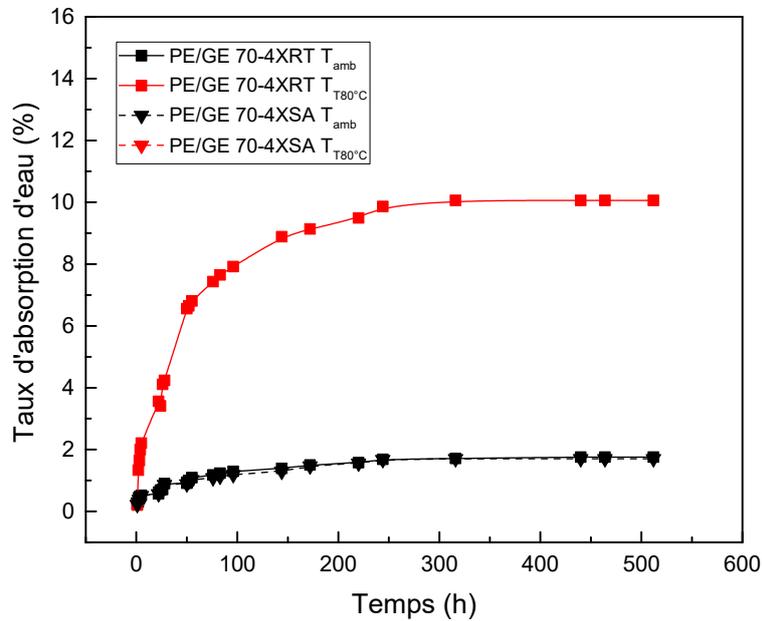


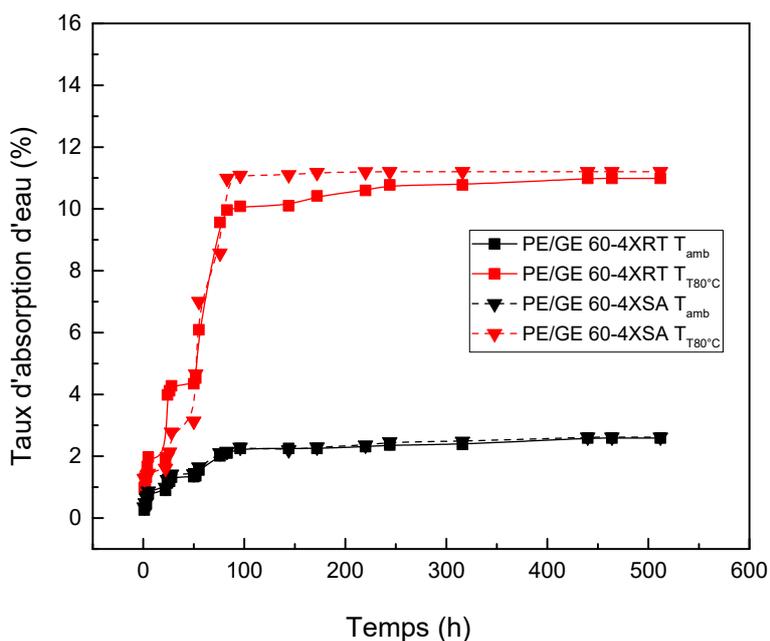
Figure 105. Effet de la température d’immersion sur l’absorption d’eau des composites PE/GE NX.



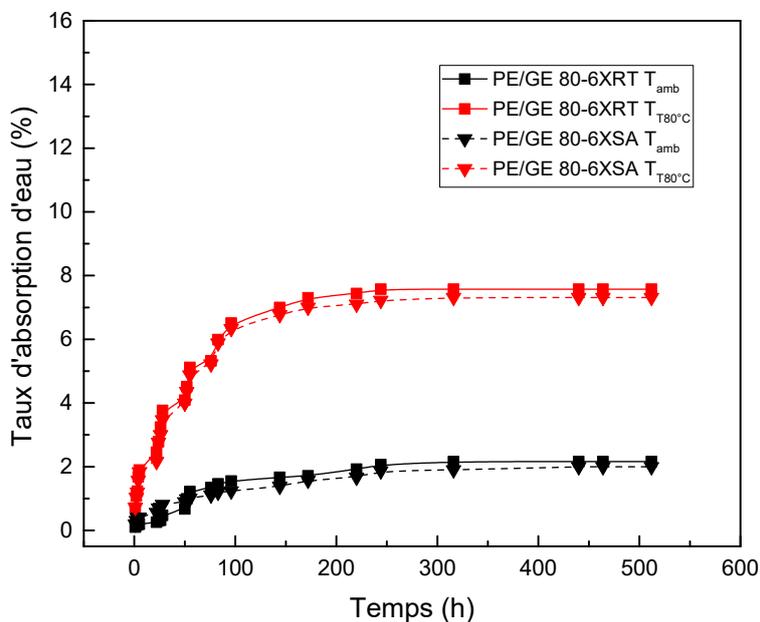
**Figure 106.** Effet de la température d’immersion sur l’absorption d’eau des composites PE/GE 80-4XRT et PE/GE 80-4XSA.



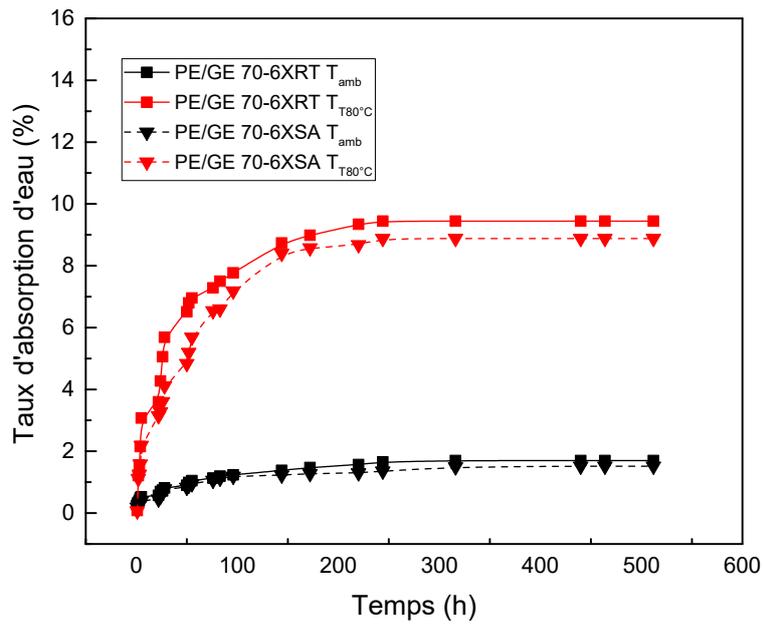
**Figure 107.** Effet de la température d’immersion sur l’absorption d’eau des composites PE/GE 70-4XRT et PE/GE 70-4XSA.



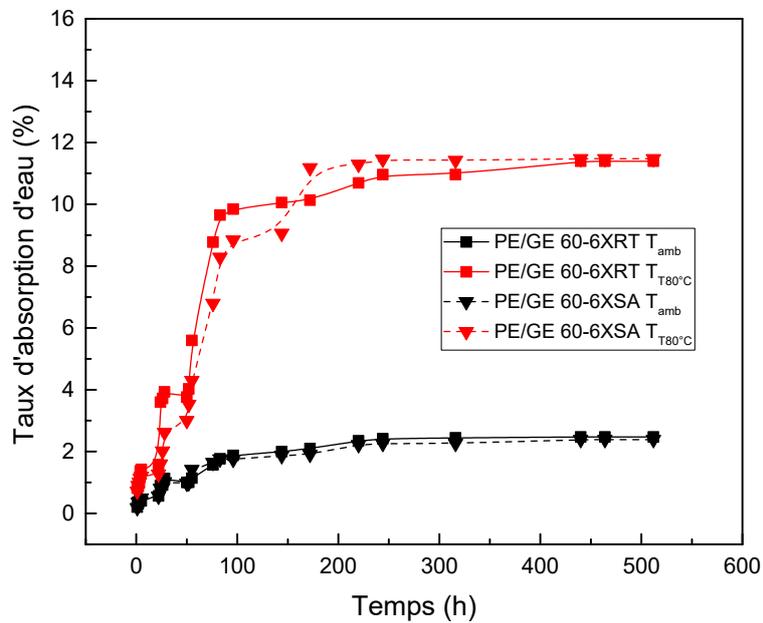
**Figure 108.** Effet de la température d’immersion sur l’absorption d’eau des composite PE/GE 60-4XRT et PE/GE 60-4XSA.



**Figure 109.** Effet de la température d’immersion sur l’absorption d’eau des composites PE/GE 80-6XRT et PE/GE 80-6XSA.



**Figure 110.** Effet de la température d’immersion sur l’absorption d’eau des composites PE/GE 70-6XRT et PE/GE 70-6XSA.



**Figure 111.** Effet de la température d’immersion sur l’absorption d’eau des composites PE/GE 60-6XRT et PE/GE 60-6XSA.

### II.10.3. Processus de diffusion

La première façon de comparer l'efficacité des différents composites contre l'humidité a été de peser les éprouvettes au cours du vieillissement afin d'observer l'évolution de la prise d'eau (section précédente). Le gain de poids a ensuite été tracé en fonction du temps dans le but de calculer le coefficient de diffusion de chaque composite. Le coefficient de diffusion représente la rapidité avec laquelle l'eau diffuse dans le composite. Ainsi, plus celui-ci est élevé, plus le composite atteindra son point de saturation rapidement.

Pour trouver le coefficient de diffusion ( $D$ ) des différents composites, la méthode graphique a été utilisée. A l'aide de la pente et du taux d'absorption maximal ( $M_{max}$ ). Le coefficient de diffusion a été calculé en utilisant l'équation [239] :

$$D = \pi \left( \frac{\text{Epaisseur}}{4 M_{max}} \right)^2 (\text{pente}^2) \quad (16)$$

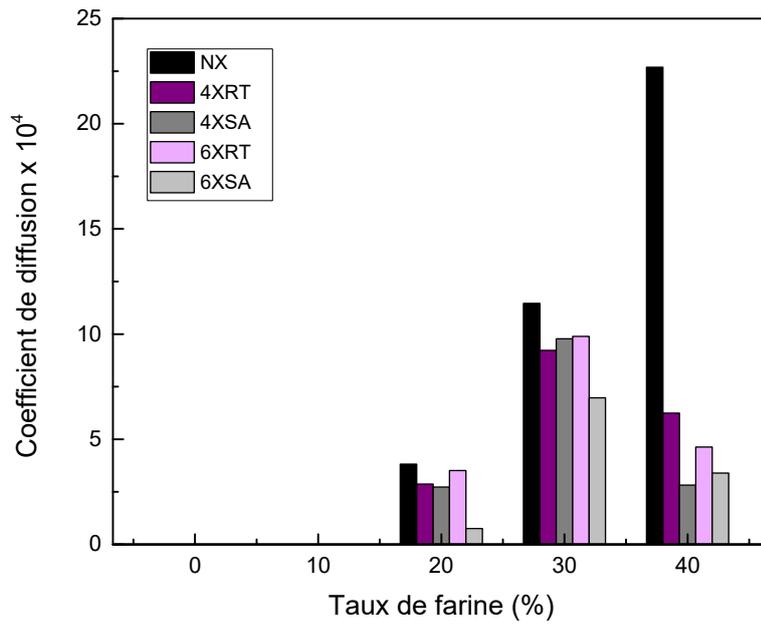
Les Figures 112 à 118 présentent les variations des coefficients de diffusion pour les différents composites. L'épaisseur utilisée dans le calcul est celle mesurée avant le vieillissement pour éviter la surestimation induite par le gonflement exagéré des composites [239].

D'après les résultats, l'augmentation du taux de farine aurait pour conséquence une accélération de l'absorption d'eau des composites élaborés. Par contre, la diffusivité des composites réticulés et non réticulés diminue en fonction de la température.

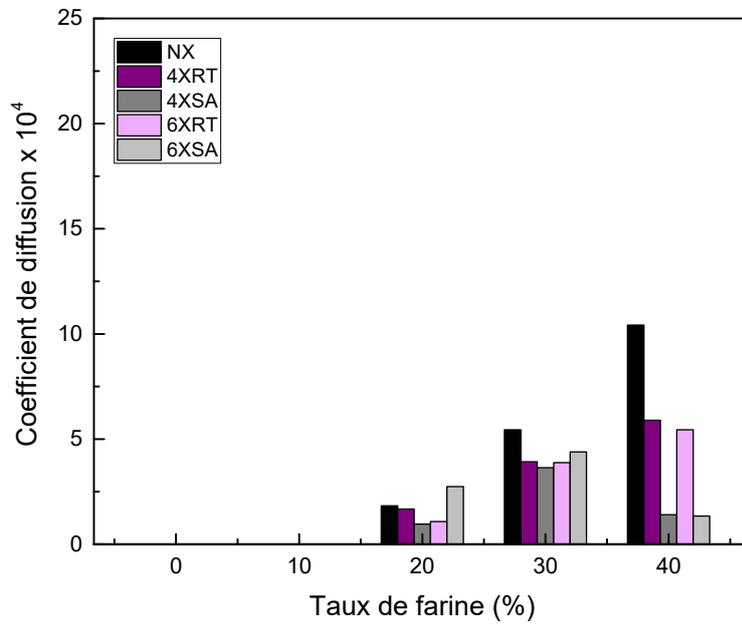
**Lee et Wang [240]** ont rapporté dans leur étude que le taux d'absorption d'eau des composites à base de fibres de bambou croit rapidement lorsqu'ils augmentent la concentration des fibres dans le composite, ceci a été attribué essentiellement au caractère hydrophile des fibres de bambou.

**Joseph et coll. [241]** rapportent également que les valeurs de coefficients de diffusion des composites à base de polyéthylène renforcé de fibres de sisal croient de façon régulière en fonction du pourcentage volumétrique des fibres en raison des teneurs élevées en celluloses des fibres de sisal.

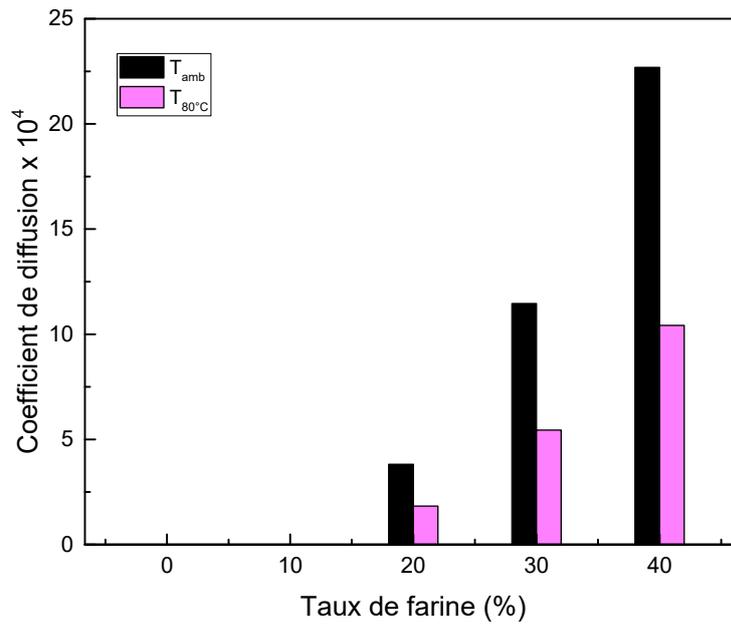
**Tazi [203]** a également démontré que les coefficients de diffusion des composites thermoplastiques (PEHD/bois) croient linéairement avec l'augmentation du taux de bois.



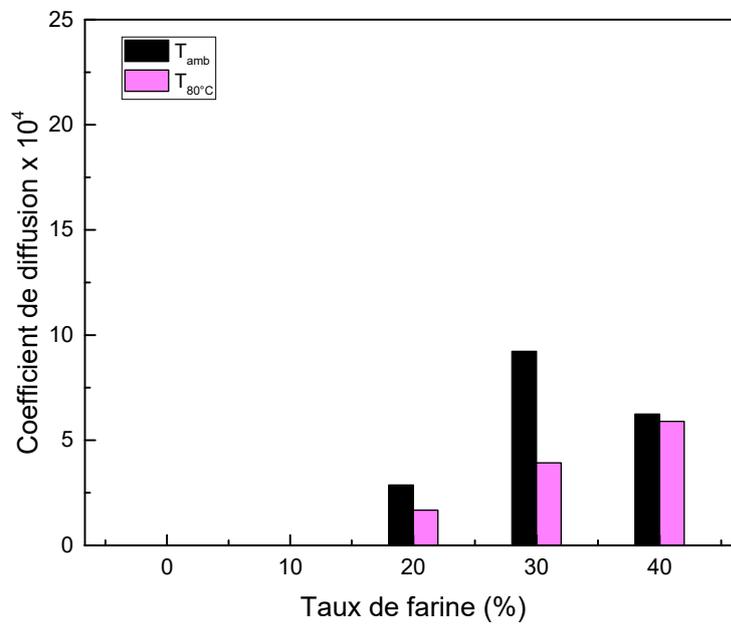
**Figure 112.** Effet de la réticulation sur le coefficient de diffusion ( $T_{amb}$ ) des composites PE/GE.



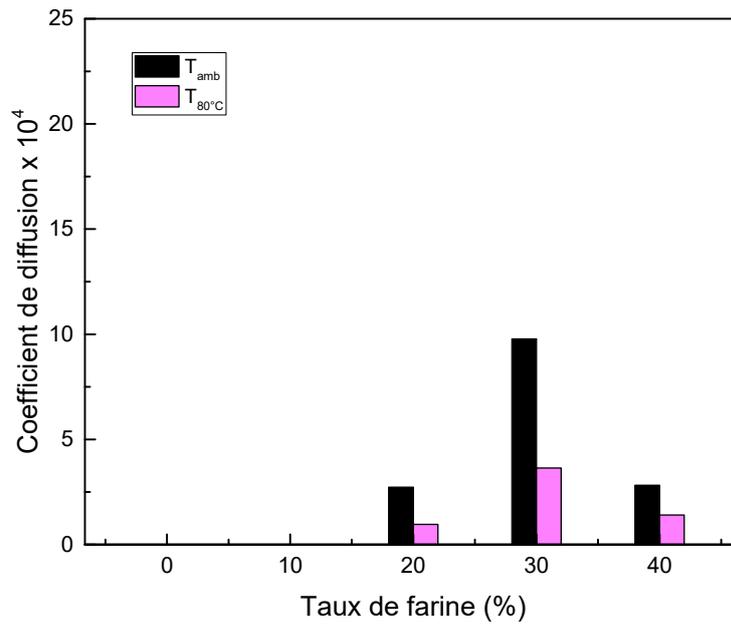
**Figure 113.** Effet de la réticulation sur le coefficient de diffusion ( $T_{80}$ ) des composites PE/GE.



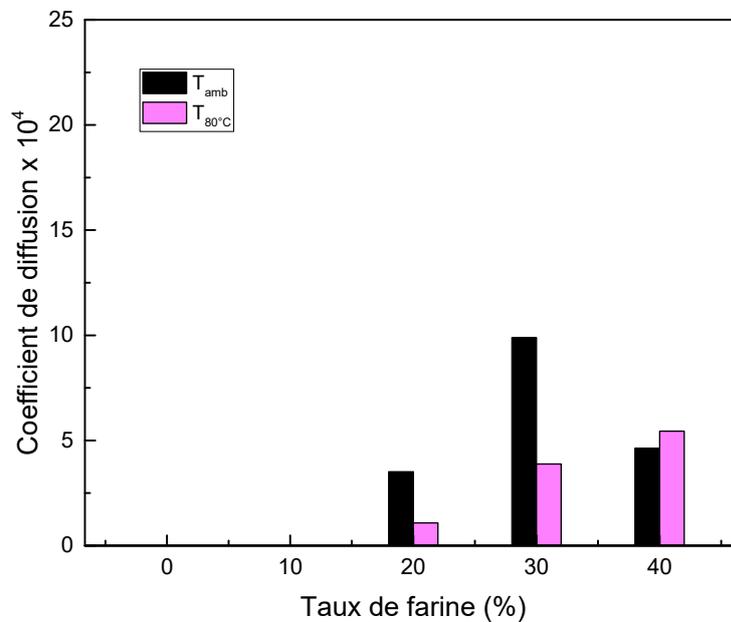
**Figure 114.** Effet de la température d’immersion sur l’évolution du coefficient de diffusion des composites NX.



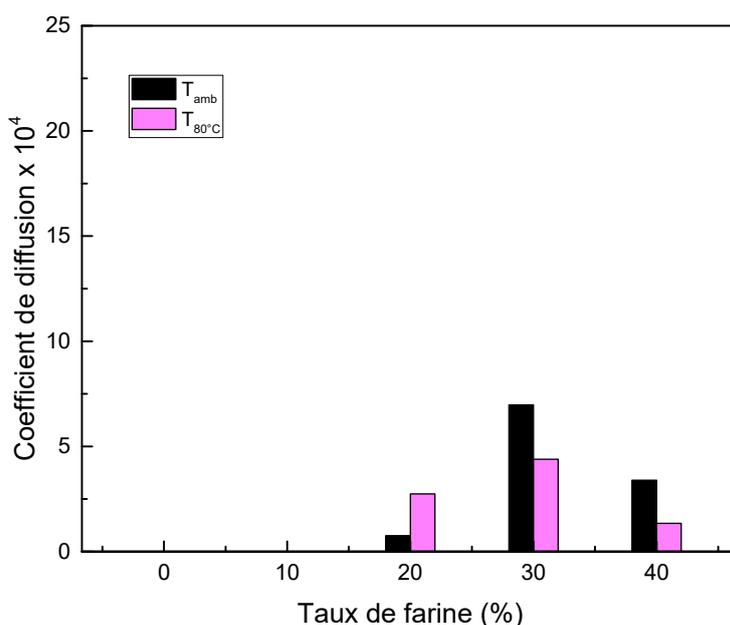
**Figure 115.** Effet de la température d’immersion sur l’évolution du coefficient de diffusion des composites PE/GE-4XRT.



**Figure 116.** Effet de la température d’immersion sur l’évolution du coefficient de diffusion des composites PE/GE-4XSA.



**Figure 117.** Effet de la température d’immersion sur l’évolution du coefficient de diffusion des composites PE/GE-6XRT.

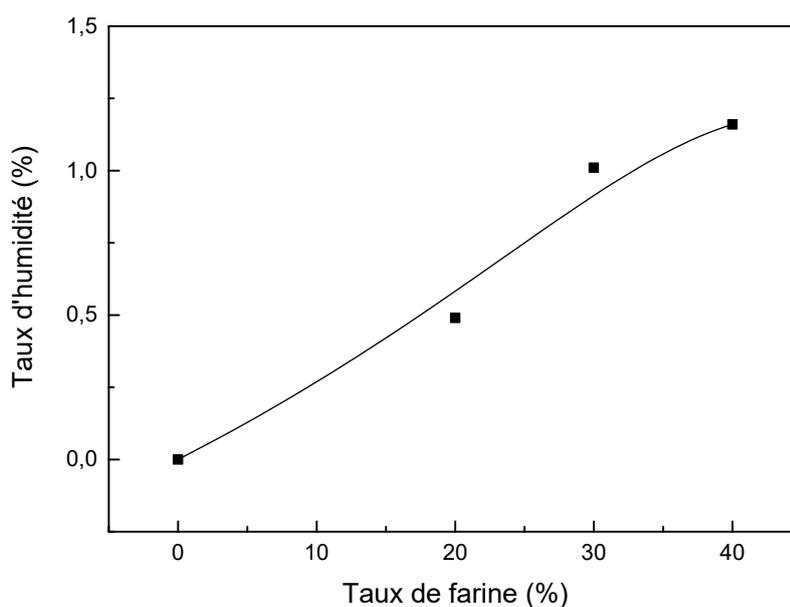


**Figure 118.** Effet de la température d’immersion sur l’évolution du coefficient de diffusion des composites PE/GE-6XSA.

## II.10.4. Taux d’humidité

### II.10.4.1. Effet de la proportion de charge introduite

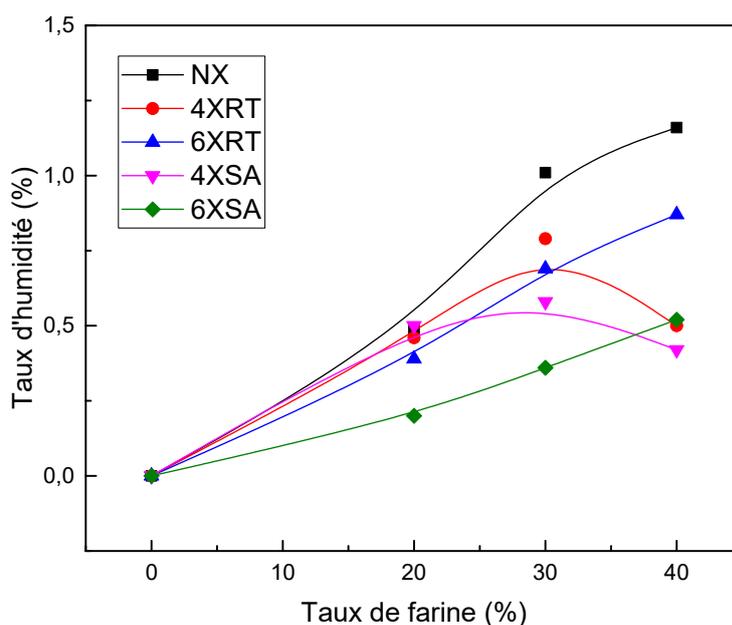
D’après la Figure 119 qui montre l’évolution de la teneur en humidité absorbée des composites PE/GE en fonction de la teneur en farine, on constate que le taux d’humidité augmente considérablement avec l’accroissement du taux de farine. Ceci est attribué au caractère hydrophilique de la farine de Genêt d’Espagne qui est responsable de l’absorption d’humidité dans les composites. La structure macromoléculaire et en particulier les groupes hydroxyles des polysaccharides, fortement hydrophiles, peuvent également accueillir des molécules d’eau liées par des liaisons hydrogène.



**Figure 119.** Effet de la teneur en farine de GE sur la variation du taux d'humidité des composites PE/GE.

#### II.10.4.2. Effet de la réticulation

La Figure 120 illustre l'effet de la réticulation sur la teneur en humidité des composites PEHD/GE. On voit clairement que les composites réticulés exhibent un comportement moins hydrophile par rapport aux composites non réticulés. Cette diminution importante du taux d'humidité peut être expliquée par l'effet de la réticulation qui conduit à une diminution des groupements hydroxyles et une stabilisation morphologique et par conséquent l'amélioration des propriétés des composites.



**Figure 120.** Effet de la réticulation sur le taux d'humidité des composites PE/GE.

### II.10.5. Effet de l'absorption d'eau sur les propriétés mécaniques

Les fibres lignocellulosiques sont de nature hygroscopique imposée par la présence des groupements hydroxyles des polymères organiques de la paroi cellulaire. Les hémicelluloses sont les principaux responsables de l'hygroscopie des fibres, en raison de leurs courtes chaînes ramifiées, de leur structure ouverte et de leur emplacement à la surface de microfibrilles, augmentant ainsi la disponibilité des groupements (-OH). Bien que la cellulose soit riche en (-OH), la présence de liaisons inter et intra-moléculaires à l'intérieur des microfibrilles empêche l'absorption de l'humidité dans les zones cristallines de la cellulose. Quant à la lignine, elle a un caractère hydrophobe [257].

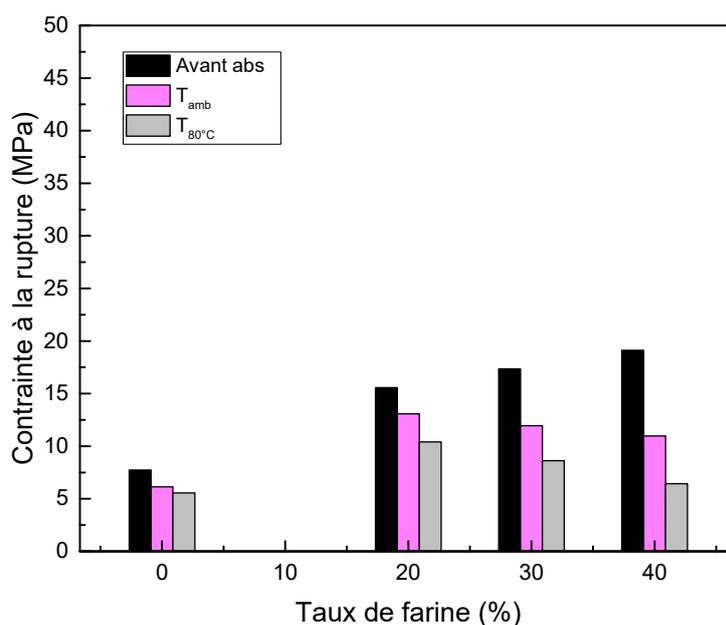
La présence des groupements hydroxyles libres et des molécules d'eau, en particulier dans les régions amorphes, réduit l'affinité des fibres pour les polymères hydrophobes donnant naissance à une zone interfaciale fragile et sensible aux sollicitations mécaniques. En outre, l'eau peut s'évaporer au cours du procédé de mise en œuvre des composites, créant ainsi une structure poreuse sensible aux climats humides ; milieu favorable pour un vieillissement accéléré des composites [258].

### II.10.5.1. Effet de l'absorption d'eau sur les propriétés en traction

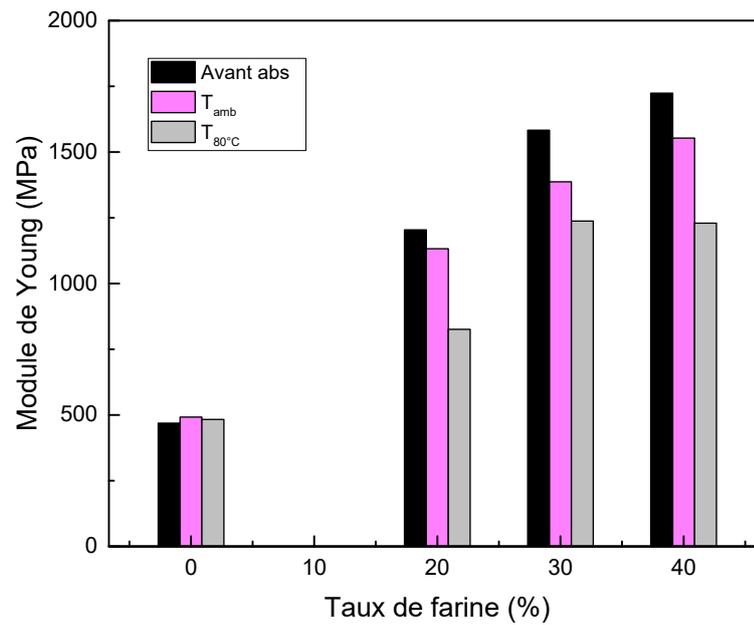
D'après les Figures 121 à 127 on constate que la contrainte à la rupture et le module d'élasticité des composites réticulés et non réticulés diminuent après absorption d'eau tandis que l'élongation à la rupture augmente (Figures 123, 128 et 129).

La diminution du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture des composites après absorption d'eau est probablement causée par la formation des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et la farine cellulosique. La farine de GE est hydrophilique avec plusieurs groupes hydroxyles (-OH) dans leur structure. Les molécules d'eau absorbée forment un grand nombre des liaisons hydrogène entre les macromolécules de la cellulose.

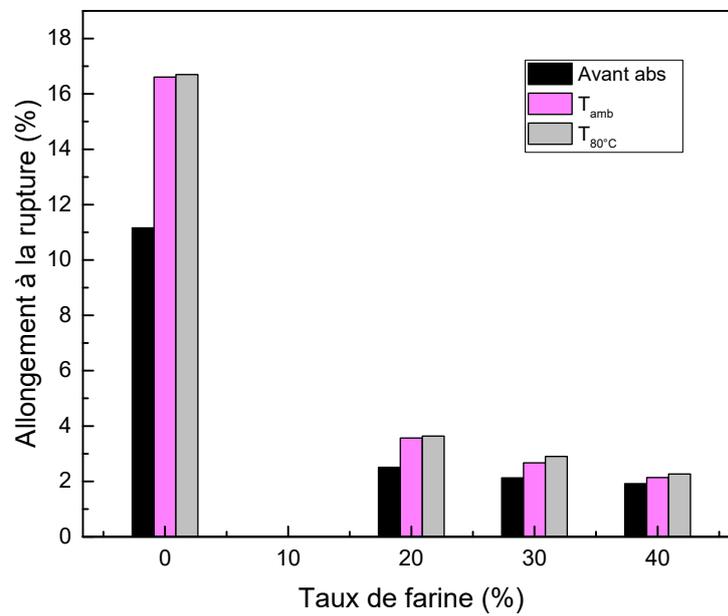
**Chua et coll. [259]** ont expliqué ce phénomène comme suit : lors d'une exposition à l'eau, l'interface fibres-matrice subit des dégradations importantes. Celles-ci sont de deux ordres. Une dégradation chimique se produite au niveau de l'adhésion fibres-matrice et une dégradation mécanique est provoquée par la diminution de la pression exercée par la matrice sur les fibres et par le changement du coefficient de friction entre les fibres et la matrice.



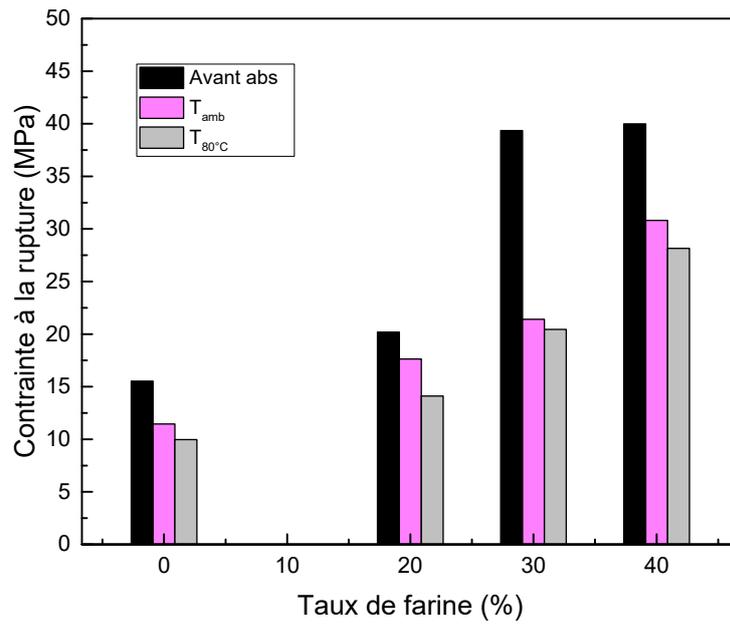
**Figure 121.** Effet d'absorption d'eau sur l'évolution de la contrainte à la rupture des composites NX.



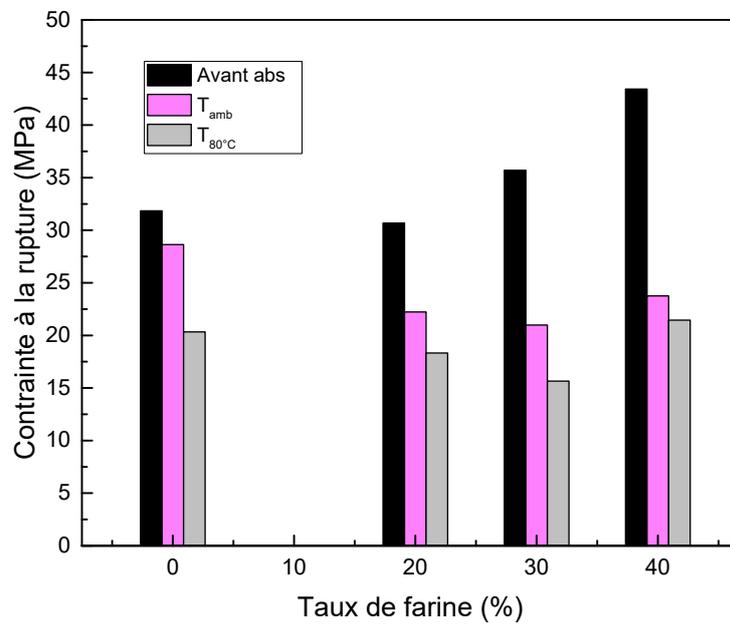
**Figure 122.** Effet d'absorption d'eau sur l'évolution du module d'élasticité des composites NX.



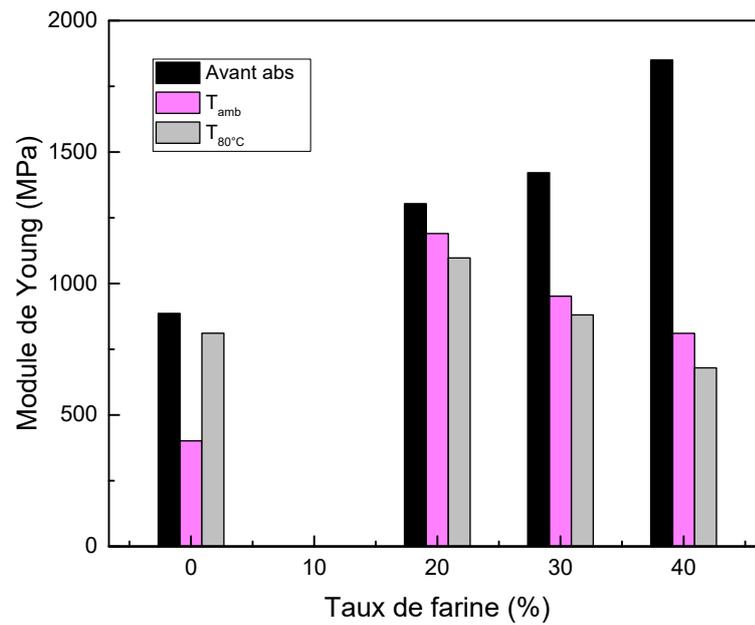
**Figure 123.** Effet d'absorption d'eau sur l'évolution de l'allongement à la rupture des composites NX.



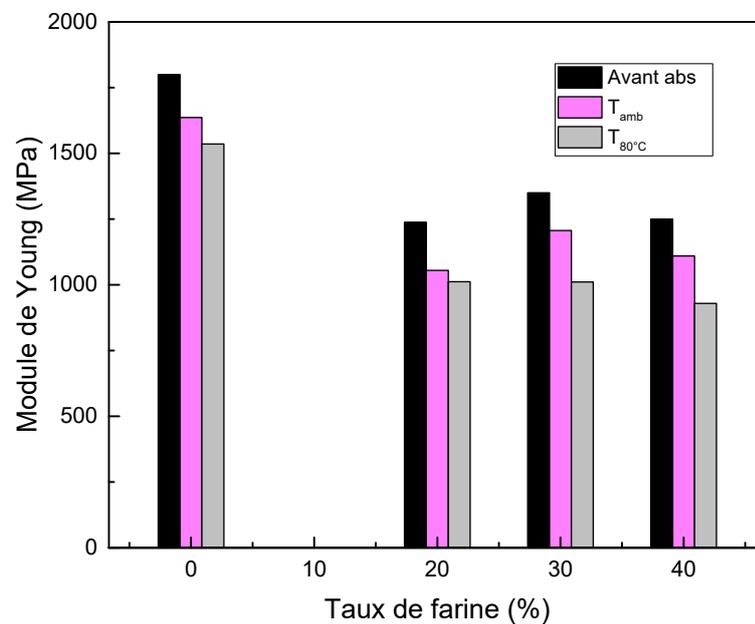
**Figure 124.** Effet d’absorption d’eau sur l’évolution de la contrainte à la rupture des composites PE/GE-4XRT.



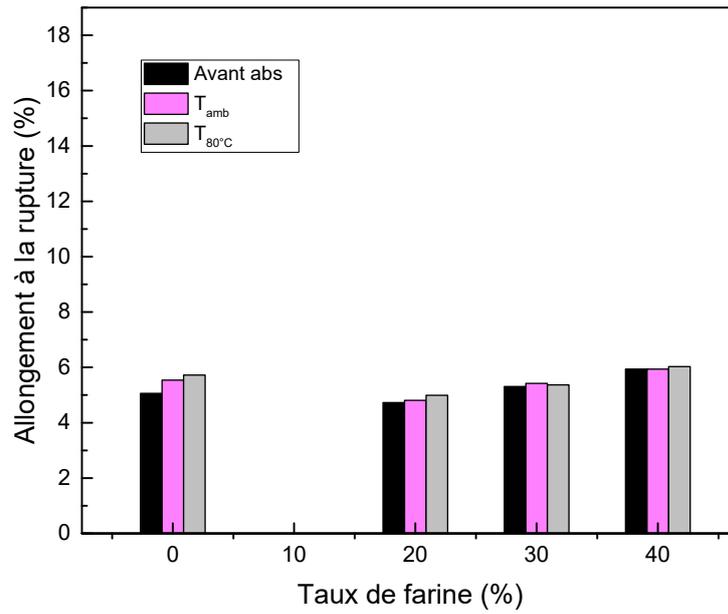
**Figure 125.** Effet d’absorption d’eau sur l’évolution de la contrainte à la rupture des composites PE/GE-6XRT.



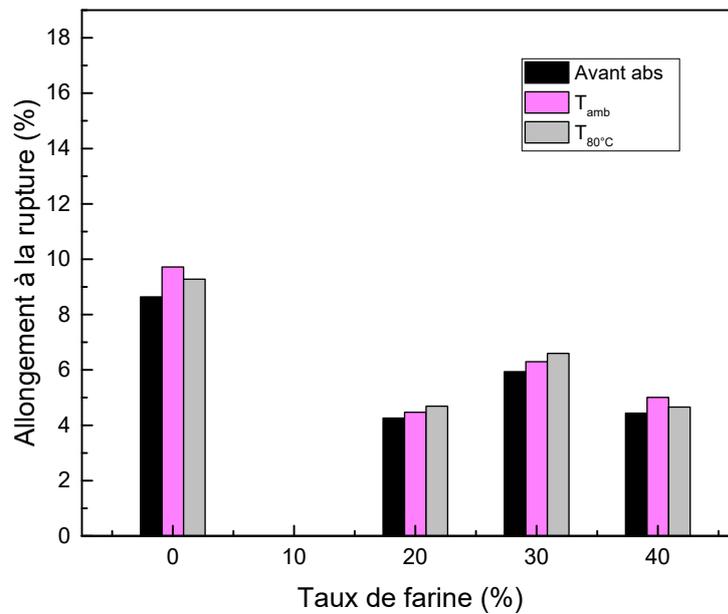
**Figure 126.** Effet d'absorption d'eau sur l'évolution du module d'élasticité des composites PE/GE-4XRT.



**Figure 127.** Effet d'absorption d'eau sur l'évolution du module d'élasticité des composites PE/GE-6XRT.



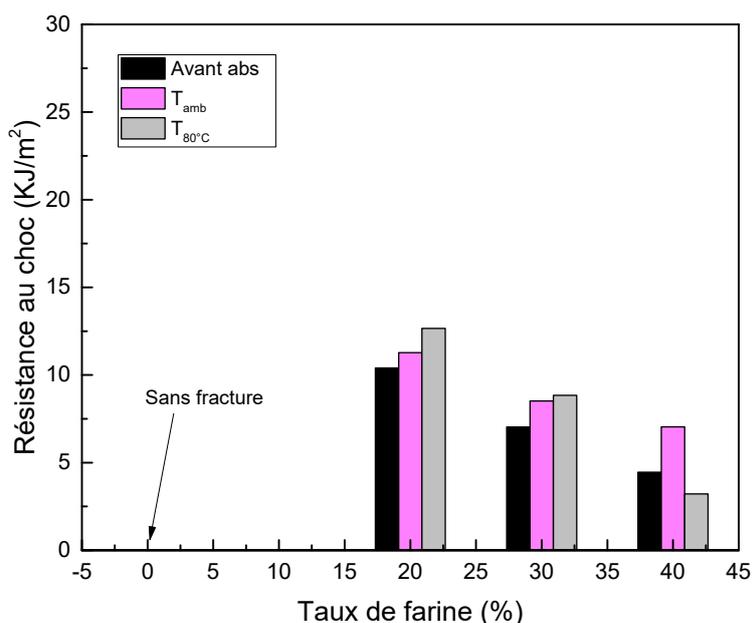
**Figure 128.** Effet d’absorption d’eau sur l’évolution de l’allongement à la rupture des composites PE/GE-4XRT.



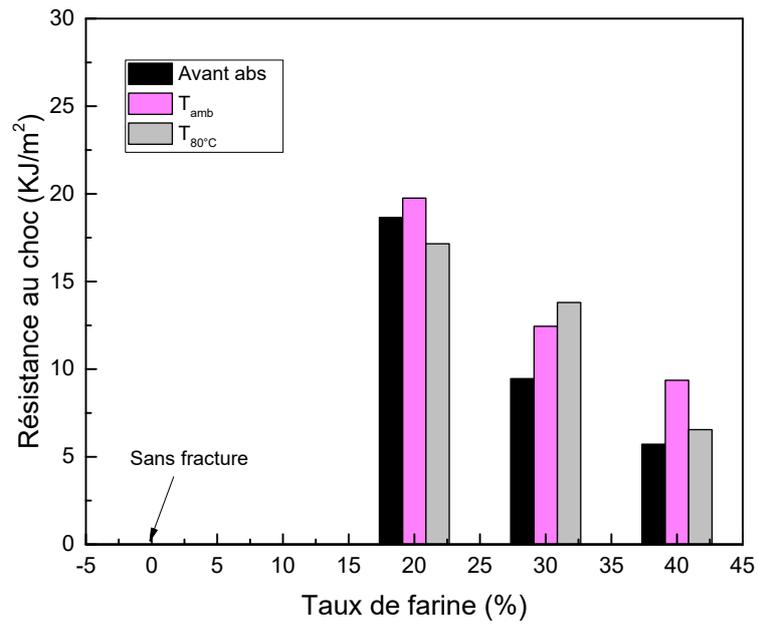
**Figure 129.** Effet d’absorption d’eau sur l’évolution de l’allongement à la rupture des composites PE/GE-6XRT.

### II.10.5.2. Effet de l'absorption d'eau sur la résistance au choc

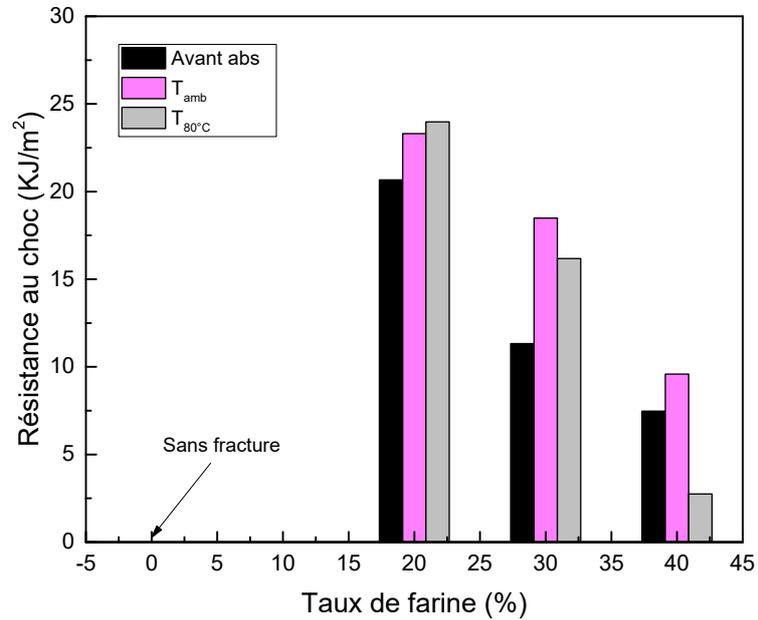
On constate à partir des Figures 130, 131 et 132, que l'absorption d'eau conduit à une augmentation de la résistance au choc des composites réticulés et non réticulés. Ceci s'explique par l'absorption excessive d'eau qui mène à une augmentation de l'eau liée absorbée et une diminution d'eau libre [243]. Dans cette situation, l'eau peut pénétrer dans le réseau de cellulose de la farine, les capillaires, les espaces entre les fibrilles et les secteurs moins attachés des fibrilles. L'eau peut s'attacher en groupe par des liaisons chimiques parmi les molécules de cellulose. La rigidité de la structure de cellulose est détruite par les molécules d'eau incorporées dans la structure du réseau de cellulose où l'eau agit comme un plastifiant. Cela permet aux molécules de cellulose de se déplacer librement. Par conséquent la masse de la cellulose est ramollie et les dimensions de la fibre peuvent changer facilement avec l'application de forces [260,261].



**Figure 130.** Effet d'absorption d'eau sur l'évolution de la résistance au choc des composites PE/GE NX.



**Figure 131.** Effet d’absorption d’eau sur l’évolution de la résistance au choc des composites PE/GE-4XRT.



**Figure 132.** Effet d’absorption d’eau sur l’évolution de la résistance au choc des composites PE/GE-6XRT.

## II.11. Biodégradation

Dans le but de confirmer le caractère biodégradable de ces matériaux élaborés, l'étude de la cinétique de biodégradabilité des composites à base de PEHD/GE était évaluée par deux méthodes : l'enfouissement dans le sol et l'immersion dans l'eau de mer afin de se rapprocher des conditions réelles dans le milieu naturel.

### II.11.1. Simulation d'enfouissement dans le sol

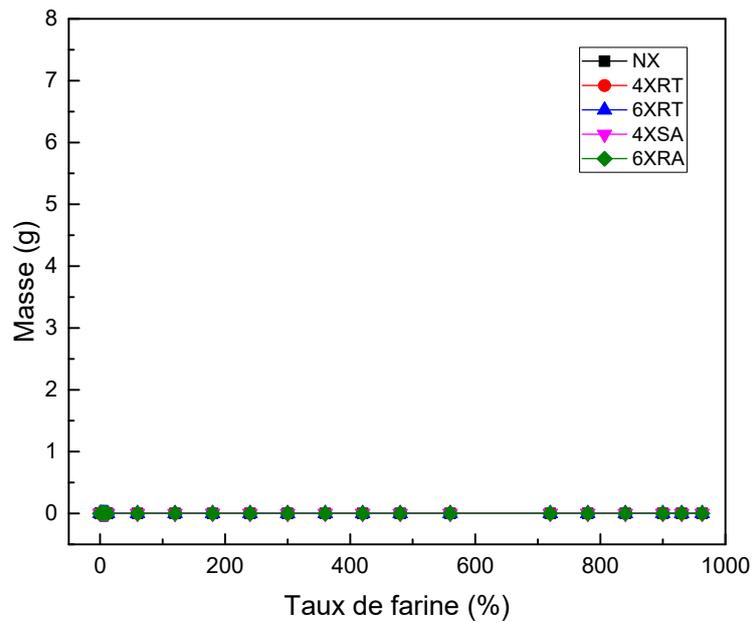
#### II.11.1.1. Mesure de la perte de masse

La mesure de la biodégradabilité par perte de masse est sans doute la méthode la plus simple pour avoir une idée du comportement d'un matériau dans le milieu de dégradation. Cette dégradation se fait essentiellement par hydrolyse. Ce mécanisme consiste en une attaque du matériau par les ions provenant de la dissociation d'une molécule d'eau, ceux-ci provoquant une réorganisation des molécules composant le matériau [262]. Le processus d'hydrolyse est induit par le contact du matériau avec l'eau et dépend fortement de sa perméabilité à l'eau et de sa composition. Finalement les microorganismes assimilent les fragments générés par l'hydrolyse en formant de l'eau, du CO<sub>2</sub> et de l'humus [263].

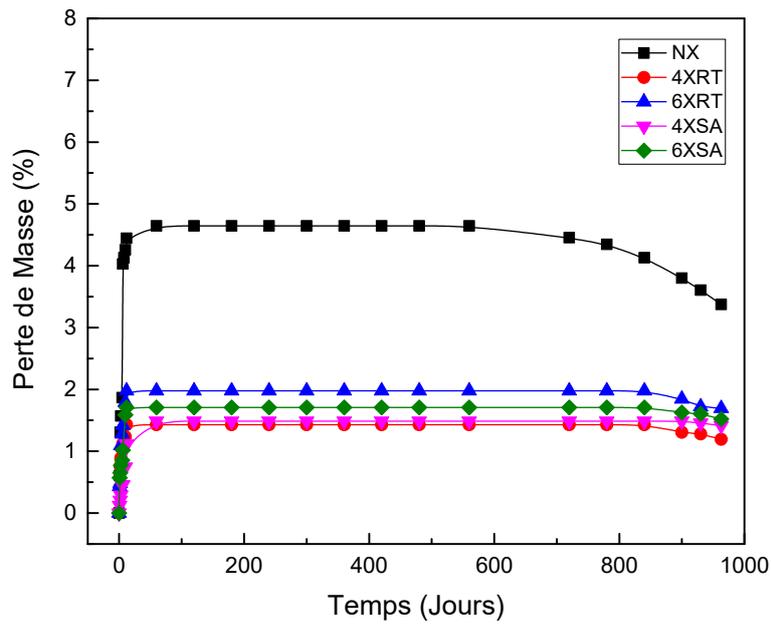
Dans notre cas, les Figures 133, 134, 135 et 136 représentent les résultats de la dégradation obtenue après 963 jours d'enfouissement. Nous remarquons que le PEHD réticulé ou non ne révèle aucune perte de masse à cause de la résistance de ses chaînes principales à l'attaque par les micro-organismes présents dans le sol. La résistance à la biodégradation du PEHD provient de sa structure hydrocarbonée et de l'absence de groupes fonctionnels hydrolysables (Figure 133). Par contre les courbes des composites renforcés par la charge cellulosique montrent deux stades (Figures 134, 135 et 136). Le premier stade est similaire aux courbes d'absorption d'eau ceci est dû à l'absorption d'eau présente dans le sol. A la fin de cette phase (après 930 jours pour les composites réticulés et 720 jours pour les composites non réticulés), nous observons le début de dégradation liée au changement dans la structure, car les microorganismes présents dans le sol interviennent pour poursuivre le processus de dégradation par la transformation des oligomères de faibles masses moléculaires en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et l'eau (en présence d'oxygène) ou méthane (en absence d'oxygène) ce qui explique cette perte de masse.

En comparant la perte de masse des composites réticulés avec celle des composites non réticulés, nous remarquons que l'ajout du réticulant a diminué la cinétique de dégradation précisément pour les composites réticulés au sauna avec 6pcr du réticulant ceci peut être expliqué par la structure des composites qui devient plus stable après modification.

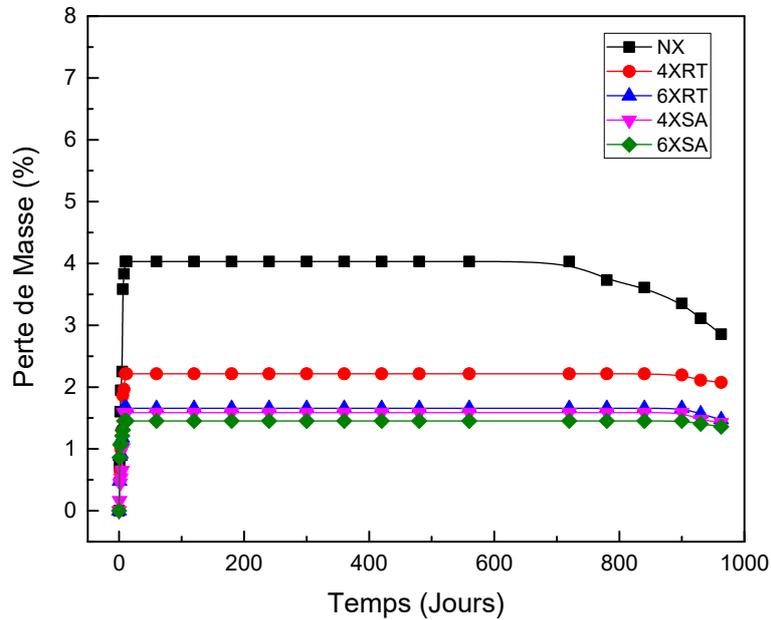
Les travaux de la littérature concernant la biodégradabilité des composites montrent que l'influence des fibres végétales sur la facilité et la vitesse de biodégradabilité des matériaux dépendent de la nature du polymère dans lequel elles sont introduites et aussi de la capacité d'adsorption d'eau [264-266].



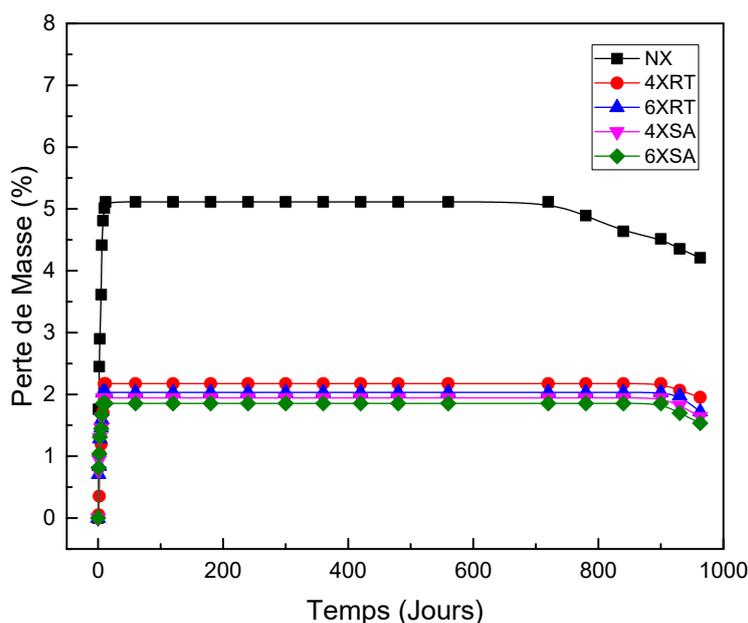
**Figure 133.** Evolution de la perte de masse du PE-NX et PE-X en fonction du temps d'enfouissement.



**Figure 134.** Evolution de la perte de masse des composites PE/GE 80 en fonction du temps d'enfouissement.



**Figure 135.** Evolution de la perte de masse des composites PE/GE 70 en fonction du temps d'enfouissement.



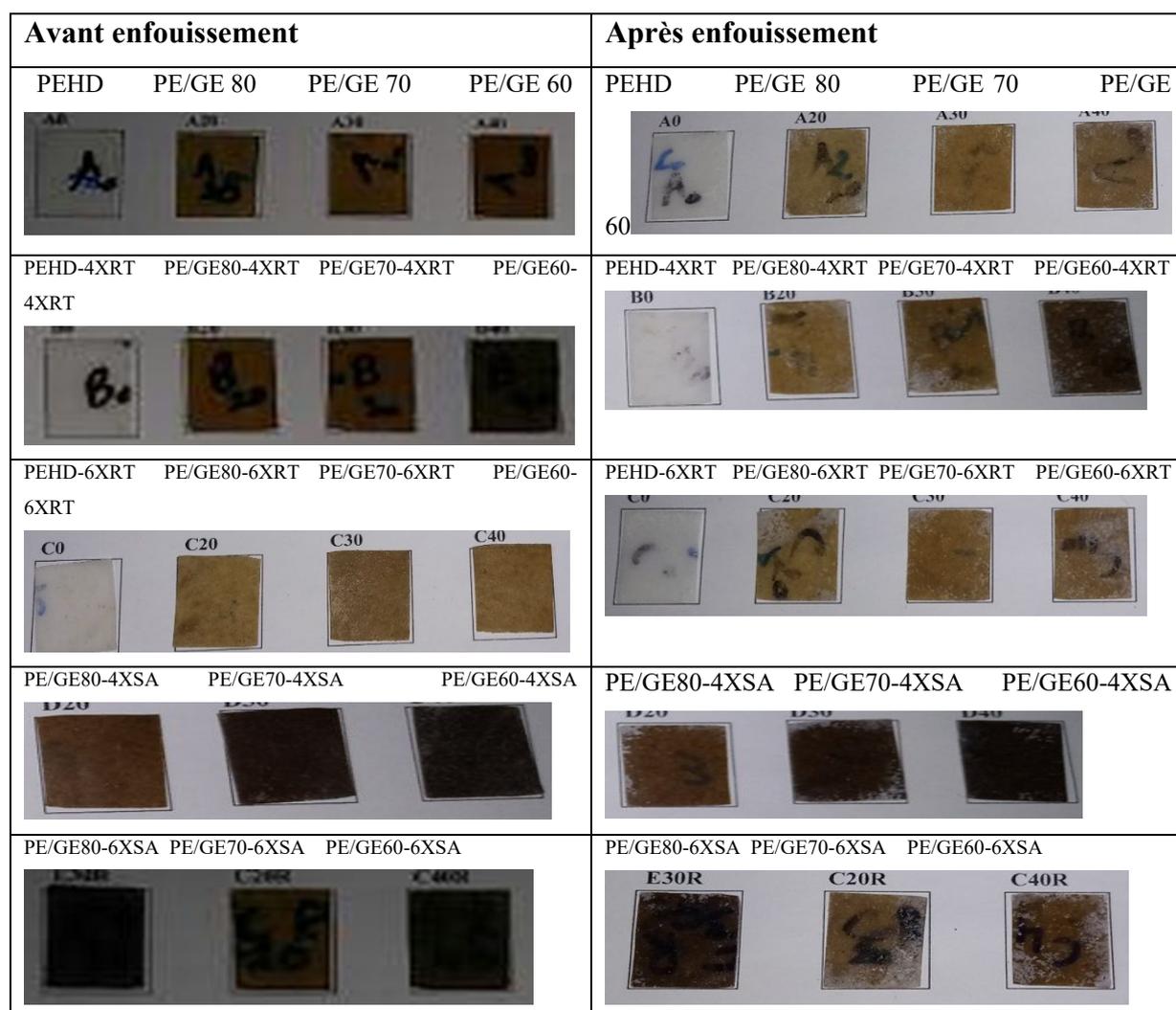
**Figure 136.** Evolution de la perte de masse des composites PE/GE 60 en fonction du temps d'enfouissement.

### II.11.1.2. Analyse d'images

La biodégradation des matériaux élaborés s'accompagne souvent à des changements de forme et de couleur. Ces changements ont été évalués le long de la période d'enfouissement par analyse d'images qui sont présentées dans la Figure 137.

Durant les premiers mois d'incubation, nous n'avons pas remarqué de grands changements, mais après 930 jours d'incubation, les films commencent à changer de couleur. Ces changements visuels indiquent une attaque microbienne qui va accélérer la cinétique de dégradation [267].

Les travaux concernant la biodégradation des matériaux composites montrent que le temps nécessaire à la dégradation est très variable d'une étude à une autre et qui dépend fortement des dimensions des échantillons préparés ainsi que le type, la température et l'humidité du sol [268].



**Figure 137.** La dégradation en surface de différents échantillons élaborés après 963 jours d'enfouissement.

### II.11.2. Dégradation en milieu aqueux

La dégradation des composites élaborés dans le milieu aqueux est évaluée par la mesure de masse le long de la période d'immersion. D'après les Figures 139, 140 et 141, nous remarquons que dès le premier jour d'immersion, les films commencent à absorber l'eau qui se traduit par un gonflement dû un gain de masse.

Après 12 jours d'immersion dans l'eau de mer, la masse les échantillons devient stable, puis entrent dans l'étape de décomposition après 730 jours pour les composites non réticulés tandis que les composites réticulés se commencent à se décomposer après 930 jours ce qui confirme que la modification chimique des composites diminue le processus de dégradation du matériau. [269,270].

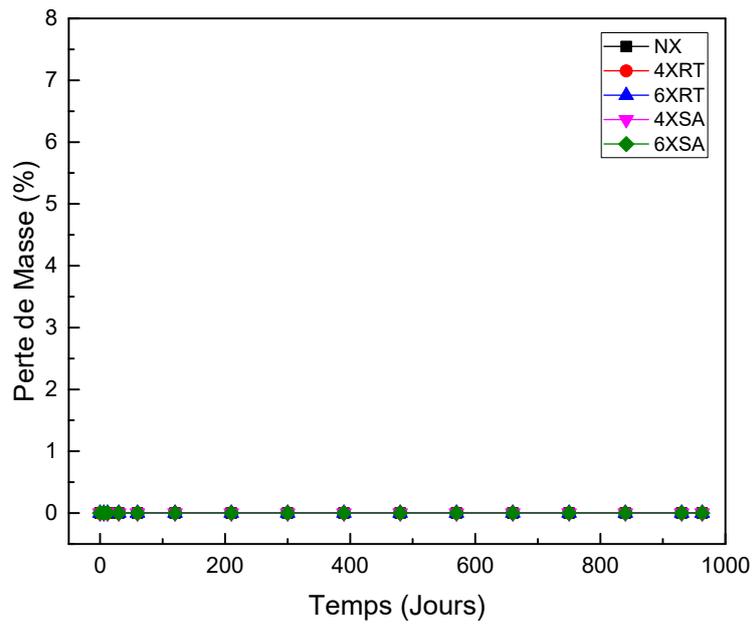


Figure 138. Evolution de la perte de masse du PE-NX et PE-X en fonction du temps d'immersion.

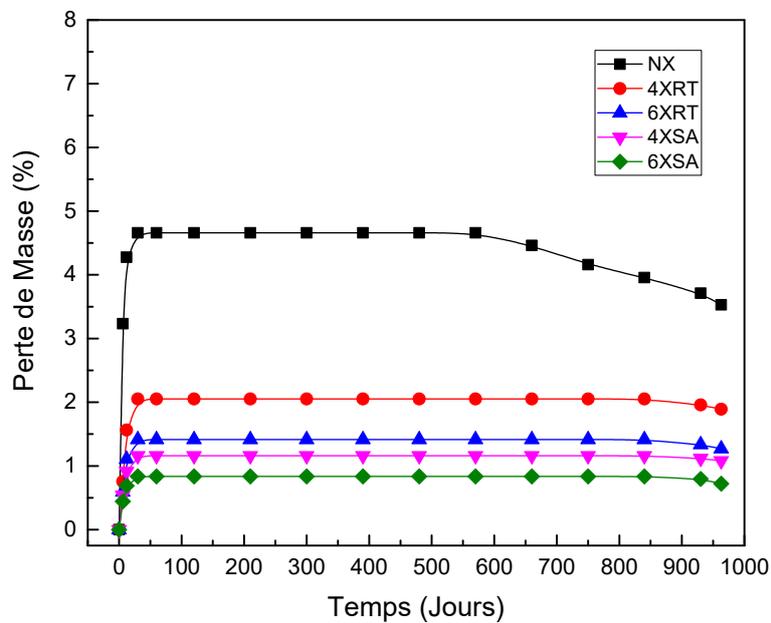
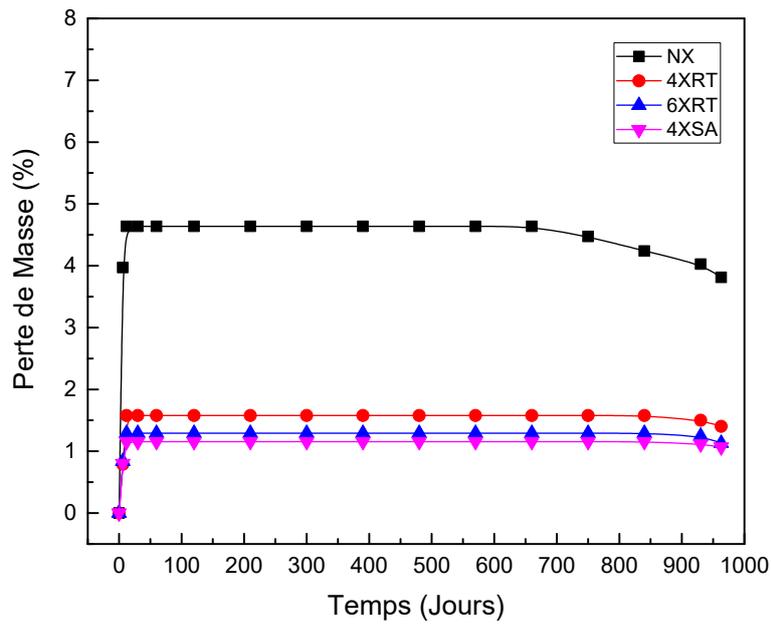
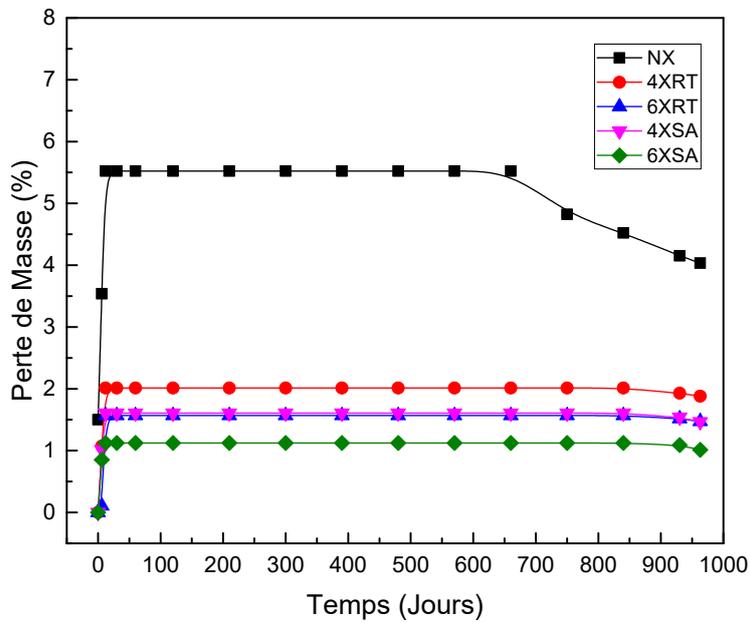


Figure 139. Evolution de la perte de masse des composites PE/GE 80 en fonction du temps d'immersion.



**Figure 140.** Evolution de la perte de masse des composites PE/GE 70 en fonction du temps d'immersion.



**Figure 141.** Evolution de la perte de masse des composites PE/GE 60 en fonction du temps d'immersion.



---

CONTRIBUTION A L'AMELIORATION DE LA  
COMPATIBILITE INTERFACIALE FARINE DE  
GENET D'ESPAGNE/MATRICE  
THERMOPLASTIQUE

---

## *CONCLUSIONS & PERSPECTIVES*

*✍ Le vrai point d'honneur n'est pas d'être toujours dans le vrai. Il est d'oser, de proposer des idées neuves, et ensuite de les vérifier.*

*Pierre Gilles De Gennes*

---



## CONCLUSIONS et PERSPECTIVES

L'objectif principal de cette étude consiste à la recherche de solution sur la problématique liée à la pollution des plastiques en proposant des matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables. Pour cela notre recherche se veut une double contribution : la première s'est portée sur le choix de la farine de Genêt d'Espagne comme une forme de valorisation de cette biomasse abondante locale, mais avant de l'utiliser, il était nécessaire d'étudier profondément leur composition chimique et d'évaluer leurs propriétés structurales, physiques, thermiques, car ces paramètres jouent un rôle important sur le résultat final des composites.

Les analyses de la composition chimique de la farine de Genêt d'Espagne ont révélé la présence majoritaire de cellulose, 47,45 % en masse, de lignines, environ 22% en masse, de pectines, 14,26% en masse, d'hémicelluloses, 9,17 % en masse, et de cires et de graisse, environ 2% en masse. Puis nous nous sommes intéressés à l'analyse structurale de la charge ainsi qu'à leur dégradation thermique.

La seconde contribution consiste à valoriser une famille de biocomposite à matrice thermoplastique (PEHD) renforcée par la charge en question. Le défi surmonté était l'utilisation d'un traitement chimique pour améliorer l'adhésion farine/matrice pour la rendre plus compatible avec la matrice polymérique. Nous avons préféré la modification par réticulation aux autres modifications classiques pour étudier la faisabilité d'une telle modification à améliorer la qualité des produits obtenus. L'originalité de ce travail est de combiner deux techniques de traitement : traitement classique par mercerisation, avec la technique de réticulation.

Les résultats montrent que l'ajout de la farine de GE (entre 0 et 40%) permet de confirmer certains résultats de la littérature comme la diminution de la résistance thermique, de la température de fusion, du taux de cristallinité, de l'élongation à la rupture, de la résistance au choc même à 20% de renfort lignocellulosique tandis que le module d'élasticité et la contrainte à la rupture augmentent avec le taux de renfort.

La caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge IRTF a permis de confirmer la bonne adhérence entre la matrice et le renfort après réticulation par la diminution du pic entre 920 et 1180  $\text{cm}^{-1}$  dû à la formation des liaisons Si-O-C et Si-O-Si. La teneur en gel augmente

significativement avec l'augmentation du taux de farine et varie linéairement avec le rapport de gonflement et la teneur en gel.

D'un point de vue thermique, les résultats DCS confirment que la réticulation a provoqué une diminution de la température et de l'enthalpie de fusion alors que les observations par microscopie à force atomique ont montré que la réticulation des composites assure une très bonne dispersion de particule de farine de Genêt d'Espagne dans la matrice apolaire.

Une amélioration des propriétés thermiques, mécaniques des composites comme la contrainte et de l'allongement à la rupture a pu être obtenue après modification chimique.

Pour l'immersion dans l'eau distillée à deux températures différentes, les composites réticulés ayant montré les meilleures résistances à l'absorption d'eau par rapport aux composites non réticulés. En effet, les niveaux de saturation ainsi que les coefficients de diffusion sont les plus faibles comparés aux autres composites non réticulés. Egalement le taux d'humidité des composites croît avec l'augmentation de la teneur en charge et diminue avec la modification chimique.

Enfin, les tests de biodégradation des composites renforcés par la farine de GE mettent en évidence que la méthode d'enfouissement dans le sol n'est pas la méthode la plus efficace, car elle est très lente et dure plus de deux ans, mais notre but était d'essayer de simuler les conditions naturelles sinon la méthode la plus adéquate pour gérer les déchets en PEHD est le compostage.

D'une manière générale, les résultats obtenus par les différentes techniques utilisées dans la présente étude montrent que la modification chimique conduit à une amélioration des différentes propriétés des composites PE/GE. On peut également conclure que les matériaux composites (PE/GE 30 et PE/GE 40) réticulés par 6 pcr de VTMS/DCP présentent globalement les meilleures propriétés mécaniques, morphologiques, thermiques et une bonne résistance à l'absorption d'eau avec une bonne compatibilité entre leurs constituants. Ceci laisse apparaître de nombreuses perspectives.

En termes de perspectives, il semble être très efficace de mener une étude similaire avec d'autres types de fibres et/ou d'autres matrices. On a étudié dans cette thèse trois différents rapports de masse de charge/matrice, il serait intéressant de voir aussi l'optimum de ce rapport,

et la concentration optimale en réticulant à rajouter pour obtenir des composites de propriétés élevées.

L'utilisation d'autres traitements habituellement utilisés pour les fibres végétales en combinaison avec la réticulation.

Aussi, afin d'aborder les différents aspects de ce travail, il aurait été plus intéressant d'étudier la morphologie des composites obtenus par microscopie électronique à balayage pour mieux appréhender les phénomènes qui se déroulent à l'interface polymère/charge.

Un autre défi sera d'utiliser des plastiques recyclés dans la fabrication des composites avec des propriétés qui respectent les exigences de performance et environnementales. Des investigations plus approfondies sont nécessaires afin d'optimiser les paramètres de mise en forme en fonction des caractéristiques intrinsèques des polymères et des fibres.

Enfin pour l'étude de nos matériaux à leur fin de vie, il serait également important de faire une mise en compostage avec des conditions bien spécifiques et de comparer les résultats avec ceux de la mise en enfouissement.



---

CONTRIBUTION A L'AMELIORATION DE LA  
COMPATIBILITE INTERFACIALE FARINE DE  
GENET D'ESPAGNE/MATRICE  
THERMOPLASTIQUE

---

## *REFERENCES*

## *BIBLIOGRAPHIQUES*

---

*✍ Une personne qui n'a jamais commis  
d'erreurs n'a jamais tenté d'innover.*

*Albert Einstein*

*✍ Une science est un ensemble ordonné de  
paradoxes testables, et d'erreurs rectifiées*

*Pierre Gilles De Gennes*

---



## ☞ REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Boudjema H.L., Bendaikha H. (2015). Studies on the properties of cellulose fibers reinforced thermoplastic starch composites. *Journal of Chemistry and Materials Research*, **3**, 21-25.
- [2] Nattakan S., Nittaya L., Atitaya N., Natthawut Y., Tawee T. (2012). Reinforcing potential of micro- and nano-sized fibers in the starch-based biocomposites. *Composites Science and Technology*, **72**, 845-852.
- [3] Sellami A. (2015). Elaboration des composites cimentaires à base de fibres végétales locales (le diss) : caractérisation, durabilité et application au cas de la maçonnerie. *Thèse de doctorat*, Université Badji Mokhtar Annaba, 152p.
- [4] Costa I.L.M., Alves, A.R.R. Mulinari D.R. (2017). Surface treatment of pinus elliottii fiber and its application in composite materials for reinforcement of polyurethane. *Procedia Engineering*, **200**, 341-348.
- [5] Xiaofei M., Jiugao Y., Kennedy J. (2005). Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydrate Polymers*, **62**, 19-24.
- [6] Boudjema H.L., Bendaikha H. (2015). Composite materials derived from biodegradable starch polymer and atriplex halimus fibers. *e-Polymers*, **15**, 419-426.
- [7] Sbiai A. (2011). Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres. *Thèse de doctorat*, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 250p.
- [8] Sanchez-Garcia M.D., Gimenez E., Lagaron J.M. (2008). Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers*, **71**, 235-244.
- [9] Zainuddin S.Y., Ahmad I., Kargarzadeh H., Abdullah I., Dufresne A. (2013). Potential of using multiscale kenaf fibers as reinforcing filler in cassava starch-kenaf biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, **92**, 2299-2305.
- [10] Cristina G.S., Priscila A.L., Campini, Daniel B.R., Derval S.R. (2019). The influence of treated eucalyptus microfibers on the properties of PLA biocomposites. *Composites Science and Technology*, **179**, 54-62.
- [11] Yongshang L., Lihui W., Xiaodong C. (2006). Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites reinforced plasticized starch biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, **63**, 198-204.
- [12] Nekkaa S., Guessoum G., Benamara R., Haddaoui N. (2013). Influence of surface flour treatment on the thermal, structural and morphological properties of polypropylene/spartium Junceum flour composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **52**, 175-181.
- [13] Nekkaa S., Guessoum M., Grillet A.C., Haddaoui N. (2012). Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with short spartium junceum fibers before and after treatments. *International Journal of Polymeric Materials*, **61**, 1021-1034

- [14] Nouar Y., Nekkaa S., Fernández-García M., López D. (2018). The thermal and thermomechanical behaviors of Spartium junceum flour reinforced polypropylene composites: effects of treatment and flour content. *Composite Interfaces*, **25**, 1067-1089.
- [15] Ikhlef S., Nekkaa S., Guessoum M., Haddaoui N. (2012). Effect of alkaline treatment on the mechanical and rheological properties of low-density polyethylene/spartium junceum flour composite. *International Scholarly Research Network*, 1-7.
- [16] Bouhank S., Nekkaa S., Haddaoui N. (2016). Water absorption, biodegradation, thermal and morphological properties of Spartium Junceum fiber-reinforced polyvinylchloride composites: effects of fibers content and surface modification. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **30**, 1462-1478.
- [17] Panyasart K., Chaiyut N., Amornsakchai T., Santawitee O. (2014). Effect of surface treatment on the properties of pineapple leaf fibers reinforced polyamide 6 composites. *Energy Procedia*, **56**, 406-413.
- [18] Laibi A.B., Poullain P., Leklou N., Gomina M., Sohounhloúé D.K.C. (2018). Influence of the length of kenaf fibers on the mechanical and thermal properties of compressed earth blocks (CEB). *KSCE Journal of Civil Engineering*, **22**, 785-793.
- [19] Laibi B.A., Gomina M., Sagbo E., Agbahoungbata M., Poullain P., *et al.* (2017). Physicochemical and mechanical characterization of benin's kenaf fibers and its effect on the building compressed earth blocks (CEB) mechanical properties. *Research Journal of Chemical*, **7**, 6-15.
- [20] Ben Mabrouk A., Rei Vilar M., Magnin A., Belgacem M.N., Boufi S. (2011). Synthesis and characterization of cellulose whiskers/polymer nanocomposite dispersion by mini-emulsion polymerization. *Journal of colloid and Interface Science*, **363**, 129-136.
- [21] Susheel K., Kaith B.S., Inderjeet K. (2009). Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites: a review. *Polymer Engineering and Science*, **49**, 1253-1272.
- [22] Diquélou Y., Gourlay E., Arnaud L., Kurek B. (2015). Impact of hemp shiv on cement setting and hardening: Influence of the extracted components from the aggregates and study of the interfaces with the inorganic matrix. *Cement and Concrete Composites*, **55**, 112-121.
- [23] Baley C., Le Duigou A., Bourmaud A., Davies P. (2012). Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites. *Composites Part A*, **43**, 1226-1233.
- [24] Bidlack J., Malone M., Benson R. (1992). Molecular structure and component integration of secondary cell walls in plants. *Proceedings of the Oklahoma Academy of Science*, **72**, 51-56.
- [25] Elhamdouni Y., Khabbazi A., Benayad C., Dadi A., Ahmid O.I. (2015). Effect of fiber alfa on thermophysical characteristics of a material based on clay. *Energy Procedia*, **74**, 718-727.
- [26] Bag R., Beaugrand J., Dole P., Kurek B. (2012). Treatment of chenevotte, a co-product of

- industrial hemp fiber, by water or hydrochloric acid: impact on polymer mobility in the lignified cell walls. *Journal of Wood Science*, **58**, 493-50.
- [27] Zeitoun R. (2011). Procédés de fractionnement de matière végétale : application à la production des polysaccharides du son et de la paille de blé. *Thèse de doctorat*, Université de Toulouse, 288p.
- [28] Bouzouita S., Salvia M., Ben Daly H., Dogui A., Forest E. (2010). Effect of fibre treatment on fibre strength and fibre/matrix interface of hemp reinforced polypropylene. *Advanced Materials Research*, **112**, 1-8.
- [29] Dallel M. (2012). Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (*Stipa Tenacissima* L.): caractérisation physico-chimique de la fibre au fil. *Thèse de doctorat*, Université de Haute Alsace, 141p.
- [30] Sedan D., Pagnoux C., Smith A., Chotard T. (2008). Mechanical properties of hemp fibre reinforced cement: influence of the fibre/matrix interaction. *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 183-192.
- [31] Barbat A., Gloaguen V., Moine C., Sainte-Catherine O., Kraemer M., et al. (2008). Structural characterization and cytotoxic properties of a 4-Omethylglucuronoxylan from *castanea sativa* 2. Evidence of a structure-activity relationship. *Journal of Natural Products*, **71**, 1404-1409.
- [32] Roudier A. (2012). Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des fibres de lin. *Thèse de doctorat*, Université Blaise Pascal - Clermont II, 204p.
- [33] Augier L, Sperone G., Vaca-Garcia C., Borredon M.E. (2007). Influence of the wood fibre filler on the internal recycling of poly(vinyl chloride)-based composites. *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 1169-1176.
- [34] Chávez-Montes R.A., Ranocha P., Martinez Y., Minic Z., Jouanin L., et al. (2008). Cell wall modifications in arabidopsis plants with altered alpha-L-arabinofuranosidase activity. *Plant Physiology*, **147**, 63-77.
- [35] Ebringerová A., Hromádková Z., Heinze T. (2005). Hemicellulose. *Advances in Polymer Science*, **186**, 1-67.
- [36] Bledzki A.K., Gassan J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, **24**, 221-274.
- [37] Létourneau D. (2010). Anesthésiques généraux et membranes biologiques. Analyse de la distribution de l'halothane dans deux modèles : la membrane pourpre et les vésicules de phospholipides. *Thèse de doctorat*, Université de Québec à Chicoutimi, 90p.
- [38] Rogge E. (2010). Extraction et étude des propriétés physiques et mécaniques des fibres d'alfa (*Esparto grass*) en vue d'applications textiles. *Mémoire M.Sc.* Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud-Alsace, 76p.
- [39] Ragoubi M., Bienaimé D., Molina S., George B., Merlin A. (2010). Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof. *Industrial Crops and Products*, **31**, 344-349.

- [40] Tingaut P., Weigenand O., Mai C., Militz H., Sèbe G. (2006). Chemical reaction of alkoxy silane molecules in wood modified with silanol groups. *Holzforschung*, **60**, 271-277.
- [41] Fengel D., Wegener G. (1989). Wood chemistry, ultrastructure, reactions. 2<sup>nd</sup> Edition, *Walter de Gruyter, Berlin*. New York, 613p.
- [42] Sun R.C. Tomkinson J., Ma P.L., Liang S.F. (2000). Comparative study of hemicelluloses from rice straw by alkali and hydrogen peroxide treatments. *Carbohydrate Polymers*, **42**, 111-122.
- [43] Domingos de Sousa F., Holanda-Araújo M.L., Rodrigues de Souza J.R., Miranda R.S., Almeida R.R. *et al.* (2017). Physicochemical properties of edible seed hemicelluloses. *Open Access Library Journal*, **4**, 1-14.
- [44] Lawther J.M., Sun R., Banks W.B. (1995). Extraction, fractionation, and characterization of structural polysaccharides from wheat straw. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **43**, 667-675.
- [45] Kačuráková M., Wellner N., Ebringerova A., Hromadkova Z., Wilson R.H. (1999). Characterisation of xylan-type polysaccharides and associated cell wall components by FT-IR and FT-Raman spectroscopies. *Food Hydrocolloids*, **3**, 35-41.
- [46] Shiiba K., Yamada H., Hara H., Okada K., Nagao S. (1993). Purification and characterization of two arabinoxylans from wheat bran. *Cereal Chemistry*, **70**, 209-214.
- [47] Izydorczyk M.S., Biliaderis C.G. (1995). Cereal arabinoxylans: advances in structure and physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*, **28**, 33-48.
- [48] Bourban P.É., Carlsson L., Mercier J.P., Månson J.A.E. (2004). Matériaux composites à matrice organique: constituants, procédés, propriétés. *Presses polytechniques et universitaires romandes*, Lausanne, 233p.
- [49] Vézeau B. (2010). Caractérisation mécanique de composites LMDPE/bois en vue d'une application en rotomoulage. *Mémoire M.Sc.* Université Laval, 152p.
- [50] Bourai K. (2010). Étude du comportement thermique d'un composite bois-polymère pour une application en rotomoulage. *Mémoire M.Sc.* Université Laval, 128p.
- [51] Prundus G.C. (2009). Résines époxydes renforcées avec des fibres naturelles. *Mémoire M.Sc.* Université Laval, 121p.
- [52] Mahfoudh A. (2013). Étude de la production et de la caractérisation de composites bois-plastiques. *Mémoire M.Sc.* Université Laval, 101p.
- [53] Campbell F.C. (2010). Structural composite materials. *ASM International, Materials Park*, Ohio, 573p.
- [54] Gutiérrez T.J., Alvarez V.A. (2017). Cellulosic materials as natural fillers in starch-containing matrix-based films: a review. *Polymer Bulletin*, **74**, 2401-2430.
- [55] Ameri E., Laperrière L., Lebrun G. (2016). Mechanical characterization and optimization of a new unidirectional flax/paper/epoxy composite. *Composites Part B*, **97**, 282-291.
- [56] Jabbar A., Militky J., Wiener J., Kale B.M., Rwawiire S, *et al.* (2017). Nanocellulose

- coated woven jute/green epoxy composites: characterization of mechanical and dynamic mechanical behavior. *Composites Structures*, **161**, 340-349.
- [57] Ashik K.P., Sharma R.S. (2015). A review on mechanical properties of natural fiber reinforced hybrid polymer composites. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, **3**, 420-426.
- [58] Bhattacharyya D., Bowis M., Jayaraman K. (2003). Thermoforming wood fibre-polypropylene composite sheets. *Composites Science and Technology*, **63**, 353-365.
- [59] Devi R.R., Ali I., Maji T.K. (2003). Chemical modification of rubber wood with styrene in combination with a crosslinker: effect on dimensional stability and strength property. *Bioresource Technology*, **88**, 185-188.
- [60] Lundquist L., Marque B., Hagsrand P.O., Leterrier Y., Manson J.A.E. (2003). Novel pulp fibre reinforced thermoplastic composites. *Composites Science and Technology*, **63**, 137-152.
- [61] Jerbane M. (2009). Fonctionnalisation chimique du bois par transesterification des esters d'enol. *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux 1, 141p.
- [62] Koichi K., Victor V.N., Mikhail F.N., Masashi M., Yoshito I. *et al.* (1999). Surface oxidation of cellulose fibers by vacuum ultraviolet irradiation. *Journal of Polymer Science Part A*, **37**, 357-361.
- [63] Benhadi S. (2010). Greffage de cyclodextrines modifiées par traitement Corona sur matériaux cellulose. *Thèse de doctorat*, Université Henri Poincaré Nancy, 155p.
- [64] Merlin J., Vigier G. (1980). Résistivité des solutions solides en cours de décomposition. *Physica Status Solidi (a)*, **58**, 571-584.
- [65] Gassan J., Gutowski V.S. (2000). Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites. *Composites Science and Technology*, **60**, 2857-2863.
- [66] Lee K.Y., Delille A., Bismarck A. (2011). Cellulose fibers: Bio- and nanopolymer composites. *Springer-Verlag Heidelberg*, 155-178.
- [67] Bouzouita S. (2011). Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel. *Thèse de doctorat*, École Centrale de Lyon, 179p.
- [68] Yuan X., Jayaraman K., Bhattacharyya D. (2004). Effects of plasma treatment in enhancing the performance of wood fibre-polypropylene composites. *Composites Part A*, **35**, 1363-1374.
- [69] Seki Y., Sever K., Sarikanat M., Güleç H.A., Tavman I.H. (2009). The influence of oxygen plasma treatment of jute fibers on mechanical properties of jute fiber reinforced thermoplastic composites. *5<sup>th</sup> International Advanced Technologies Symposium (IATS'09)*, Karabuk, Turkey.
- [70] El Hadji-Babacar L.Y. (2008). Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose. *Thèse de doctorat*, Institut national polytechnique de Grenoble,

218p.

- [71] Ragoubi M., George B., Molina S., Bienaimé D., Merlin A., *et al.* (2012). Effect of corona discharge treatment on mechanical and thermal properties of composites based on miscanthus fibres and polylactic acid or polypropylene matrix. *Composites Part A*, **43**, 675-685.
- [72] Taybi A. (2007). Obtention de papiers composites à partir d'une cellulose d'origines différentes et de macromolécules synthétiques polystyrène et polyacrylamide. *Thèse de magister*, Université Mentouri, 80p.
- [73] Cristóvão L. (2013). Machining properties of wood: tool wear, cutting force and tensioning of blades, *Doctoral thesis*, Luleå University of Technology, 144p.
- [74] Garcia R.A., Cloutier A., Riedl B. (2005). Dimensional stability of MDF panels produced from fibers treated with maleated polypropylene wax. *Wood Science and Technology*, **39**, 630-650.
- [75] Bouafif H., Koubaa A., Perré P., Cloutier A. (2009). Effects of fiber characteristics on physical and mechanical properties of wood plastic composites. *Composites Part A*, **41**, 131-137.
- [76] Hill C.A.S., Forster S.C., Farahani M.R.M., Hale M.D.C., Ormondroyd G.A. *et al.* (2005). An investigation of cell wall micropore blocking as a possible mechanism for the decay resistance of anhydride modified wood. *International Biodeterioration and Biodegradation*, **55**, 69-76.
- [77] Chang H.T., Chang S.T. (2002). Moisture excluding efficiency and dimensional stability of wood improved by acylation. *Bioresource Technology*. **85**, 201-204.
- [78] Sawpan M.A., Pickering K.L., Fernyhough A. (2011). Effect of fibre treatments on interfacial shear strength of hemp fibre reinforced polylactide and unsaturated polyester composites. *Composites Part A*, **42**, 1189-1196.
- [79] Cetin N.S., Hill C.A.S. (1999). An investigation of the reaction of epoxides with wood. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **19**, 247-264.
- [80] Arrakhiz F.Z., El Achaby M., Malha M., Bensalah M.O., Fassi-Fehri O., *et al.* (2013). Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene. *Materials and Design*, **43**, 200-205.
- [81] Pire M. (2011). Caoutchouc naturel époxydé et réticulation par les acides dicarboxyliques: chimie, cinétique et propriétés mécaniques. *Thèse de doctorat*, Université de Pierre et Marie Curie, 218p.
- [82] Boukezzi L. (2007). Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du Polyéthylène Réticulé Chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension. *Thèse de doctorat*, Ecole Nationale Polytechnique, 147p.
- [83] Chauray E. (2003). Amélioration de la ténacité de matrices organiques réticulées sous rayonnement ionisant, par incorporation d'un thermoplastique. *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux 1, 216p.

- [84] Rahman W.A.W.A. (2006). Design of silane crosslinkable high-density polyethylene compounds for automotive fuel tank application. *Doctoral thesis*, University of Technology, 197p.
- [85] Baquey G. (2004). Etude de la décomposition de peroxydes dans des siloxanes : approche de la réticulation radicalaire des polydimethylsiloxanes. *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux 1, 225p.
- [86] Felix J., Gatenholm P. (1991). The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, **42**, 609-620.
- [87] Maldas D., Kokta B.V. (1994). Role of coupling agents on the performance of wood flour-filled polypropylene composites. *International Journal of Polymeric Materials*, **27**, 77-88.
- [88] Kazayawoko M., Balatinecz J.J., Matuana L.M. (1999). Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites. *Journal of Materials Science*, **34**, 6189-6199.
- [89] Lai S.M., Yeh F.C., Wang Y., Chan H.C., Shen H.F. (2003). Comparative study of maleated polyolefins as compatibilizers for polyethylene/wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **87**, 487-496.
- [90] Kuan H.C., Huang J.M., Ma C.C.M., Wang F.Y. (2003). Processability, morphology and mechanical properties of wood reinforced high-density polyethylene composites. *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications*, **2**, 122-126.
- [91] Raj R.G., Kokta B.V., Maldas D., Daneault C. (1989). Use of wood fibers in thermoplastics: the effect of coupling agents in polyethylene-wood fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **37**, 1089-1103.
- [92] Sain M.M., Imbert C., Kokta B. (1994). Structure-property relationships of wood fiber-filled polypropylene composite. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, **33**, 89-104.
- [93] Oksman K., Clemons C. (1998). Mechanical properties and morphology of impact modified polypropylene-wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **67**, 1503-1513.
- [94] Nogellova Z., Kokta B.V., Chodak I. (1998). A composite LDPE/wood flour crosslinked by peroxide. *Pure and Applied Chemistry*, **35**, 1067-1077.
- [95] Janigova I., Lednický F., Nogellova Z., Kokta B.V., Chodak I. (2001). The effect of crosslinking on properties of low-density polyethylene filled with organic filler. *Macromolecular Symposium*, **169**, 149-158.
- [96] Bengtsson M., Oksman K. (2006). The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites. *Composites Part A*, **37**, 752-765.
- [97] Bengtsson M., Oksman K. (2006). Silane crosslinked wood plastic composites: Processing and properties. *Composites Science and Technology*, **66**, 2177-2186.
- [98] Bengtsson M., Oksman K., Stark N.M. (2006). Profile extrusion and mechanical properties

- of crosslinked wood–thermoplastic composites. *Polymer Composites*, **27**, 184-194.
- [99] Grubbström G. (2013). Processing and properties of silane crosslinked wood-polyethylene composites. *Doctoral thesis*, Luleå University of Technology, 170p.
- [100] Lazar M., Rado R., Rychly J. (1990). Crosslinking of polyolefins. *Advances in Polymer Science*, **95**, 149-197.
- [101] Chodak I., Nogellova Z., Kokta B.V. (1998). The effect of crosslinking on mechanical properties of LDPE filled with organic fillers. *Macromolecular Symposium*, **129**, 151-161.
- [102] Cameron R., Lien K., Lorigan P. (1990). Advances in silane crosslinkable polyethylene. *Wire Journal International*, **23**, 56-58.
- [103] Bengtsson M., Gatenholm P., Oksman K. (2005). The effect of crosslinking on the properties of polyethylene/wood flour composites. *Composites Science and Technology*, **65**, 1468-1479.
- [104] Geng Y.U., Laborie M.P. (2010). The impact of silane chemistry conditions on the properties of wood plastic composites with low-density polyethylene and high wood content. *Polymer Composites*, **31**, 897-905.
- [105] Clemons C.M., Sabo R.C., Hirth K.C. (2011). The effects of different silane crosslinking approaches on composites of polyethylene blends and wood flour. *Journal of Applied Polymer Science*, **120**, 2292-2303.
- [106] Kuan C.F., Kuan H.C., Ma C.C.M., Huang C.M. (2006). Mechanical, thermal and morphological properties of water-crosslinked wood flour reinforced linear low-density polyethylene composites. *Composites Part A*, **37**, 1696-1707.
- [107] Saadi Z. (2008). Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation Etude de l'écotoxicité de ces polymères. *Thèse de doctorat*, Université du Maine, 186p.
- [108] Sanojlovic-Davidovic A. (2006). Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles - application à l'emballage alimentaire. *Thèse de doctorat*, Université du Sud Toulon-Var, 196p.
- [109] Dufour P. (1982). Influence des conditions de milieu sur la biodégradation des matières organiques dans une lagune tropicale. *Oceanologica Acta*, **5**, 355-363.
- [110] Calmon A., Guillaume S., Bellon-Maurel V., Silvestre F. (1999). Evaluation of the biodegradability of materials in real conditions. Development of a burying and analysis methodology by numerical vision. *Journal of Polymers and the Environment*, **7**, 157-166.
- [111] Calmon-Decriaud A., Bellon-Maurel V., Silvestre F. (1998). Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials. *Advances in Polymer Science*, **135**, 207-226.
- [112] Adamcová D., Vaverková M. (2014). Biodegradation of degradable/biodegradable plastic material in controlled composting environment. *Polish Journal of Environmental Studies*, **23**, 1465-1474.

- [113] Cheng J.J. (2008). Mechanical and chemical properties of high-density polyethylene: effects of microstructure on creep characteristics. *Doctoral Thesis*, University of Waterloo, 283p.
- [114] Vidal T. (2006). Procédé de traitement d'alcoxysilanes à l'aide d'un composé organometallique, en particulier pour préparer des organomonoalcoxy (ou monohydroxy) silanes. *Brevet N° EP052671*.
- [115] Kruželák J., Sýkora R., Hudec I. (2017). Vulcanization of rubber compounds with peroxide curing systems. *Rubber Chemistry and Technology*, **90**, 60-88.
- [116] Kruželák J., Sýkora R., Hudec I. (2014). Peroxide vulcanization of natural rubber. Part I: effect of temperature and peroxide concentration. *Journal of Polymer Engineering*, **34**, 617-624.
- [117] ISO. (2009). Cereals. Determination of bulk density, called mass per hectolitre - Part 2. ISO 7971-2, 8p.
- [118] ISO. (2008). Cereals and cereal products. Determination of moisture content. ISO 712:2009, 8p.
- [119] ISO. (2002). Aliments des animaux. Détermination des cendres brutes. ISO 5984:2002, 3p.
- [120] ISO. (1984). Water quality - Determination of calcium content - EDTA titrimetric method. ISO 6058:1984, 3p.
- [121] NA. (2007). Détermination de la teneur en phosphore total (Méthode spectrométrique). NA 657 N° 07.96.14, 3p.
- [122] ISO. (2000). Animal feeding stuffs. Determination of crude fibre content - Method with intermediate filtration. ISO 6865:2000, 10p.
- [123] Carpita N.C. (1984). Fractionation of hemicelluloses from maize cell walls with increasing concentrations of alkali. *Phytochemistry*, **23**, 1089-1093.
- [124] Schwanninger M., Hinterstoisser B. (2002). Klason lignin: modifications to improve the precision of the standardized determination. *Holzforschung*, **56**, 161-166.
- [125] Musha Y., Goring D.A.I. (1974). Klason and acid-soluble lignin content of hardwoods. *Wood Sciences*, **7**, 133-134.
- [126] Le Troedec M. (2009). Caractérisation des interactions physico-chimiques dans un matériau composite à base de phyllosilicates, de chaux et de fibres cellulosiques. *Thèse de doctorat*, Université de Limoges, 156p.
- [127] ISO. (1982). Cereals and cereal products. Determination of total fat content. ISO 7302:1983, 4p.
- [128] ISO. (1979). Détermination de la teneur en azote en vue du calcul de la teneur en protéines brutes. ISO 5983:1979, 4p.
- [129] Thomas M.G, Abraham E, Jyotishkumar P, Maria H.J, Pothan L.A, *et al.* (2015). Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber: Preparation

- and characterization. *International Journal of Biological Macromolecules*, **81**, 768-777.
- [130] El Oudiani Ben Sghaier A., Chaabouni Y., Msahli S., Sakli F. (2012). Morphological and crystalline characterization of NaOH and NaOCl treated *Agave americana* L. fiber. *Industrial Crops and Products*, **36**, 257-266.
- [131] Le Troedec M., Sedan D., Peyratout C., Bonnet J.P., Smith A., *et al.* (2008). Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. *Composites Part A*, **39**, 514-522.
- [132] ASTM. (2001). Standard test methods for determination of gel content and swell ratio of crosslinked ethylene plastics. ASTM D2765-01, 8p.
- [133] Harpell G.A., Walrod D.H. (1973). Organic peroxides for cure of ethylene-propylene rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*, **46**, 1007-1018.
- [134] Bouhelal S., Cagiao M.E., Benachour D, Balta Calleja F.J. (2007). Structure modification of isotactic polypropylene through chemical crosslinking: toughening mechanism. *Journal of Applied Polymer Science*, **103**, 2968-2976.
- [135] ISO. (1995). Détermination des propriétés en traction. EN ISO 527-3:1995 F, 17p.
- [136] ISO. (1996). Plastiques renforcés de fibres - Détermination de l'absorption de l'eau par immersion. EN 2378:1996, 16p.
- [137] Spinacé M.A.S., Lambert C.S., Feroselli K.K.G., De Paoli M.A. (2009). Characterization of lignocellulosic curaua fibres. *Carbohydrate Polymers*, **77**, 47-53.
- [138] Bessadok A., Marais S., Gouanvé F., Colasse L., Zimmerlin I., *et al.* (2007). Effect of chemical treatments of alfa (*stipa tenacissima*) fibers on water-sorption properties. *Composites Sciences and Technology*, **67**, 685-697.
- [139] Baley C. (2002). Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Composites Part A*, **33**, 939-948.
- [140] Hamza S., Saad H., Charrier B., Ayed N., Charrier-El Bouhtoury F. (2013). Physico-chemical characterization of tunisian plant fibers and its utilization as reinforcement for plaster based composites. *Industrial Crops and Products*, **49**, 357-365.
- [141] Saad H. (2013). Développement de bio-composites à base de fibre végétale et de colles écologique. *Thèse de doctorat*, Institut Universitaire de Technologie des Pays de l'Adour à Mont de Marsan, 388p.
- [142] Jacquemin L., Zeitoun R., Sablayrolles C., Pontalier P.Y., Rigal L. (2011). Evaluation of the technical and environmental performances of extraction and purification processes of arabinoxylans from wheat straw and bran. *Process Biochemistry*, **47**, 373-380.
- [143] Marrakchi Z., Khiari R., Oueslati H., Mauret E., Mhenni F. (2011). Pulping and papermaking properties of tunisian alfa stems (*Stipa tenacissima*)-Effects of refining process. *Industrial Crops and Products*, **34**, 1572-1582.
- [144] Paiva M.C., Ammar I., Campos A.R., Cheikh R.B., Cunha A.M. (2007). Alfa fibres: mechanical, morphological and interfacial characterization. *Composites Science and*

- Technology*, **67**, 1132-1138.
- [145] Bendahou A., Dufresne A., Kaddami H., Habibi Y. (2007). Isolation and structural characterization of hemicelluloses from palm of Phoenix dactylifera L. *Carbohydrate Polymers*, **68**, 601-608.
- [146] Khiari R., Mhenni M.F., Belgacem M.N., Mauret E. (2010). Chemical composition and pulping of date palm rachis and posidonia oceanica--a comparison with other wood and non-wood fibre sources. *Bioresource Technology*, **101**, 775-780.
- [147] Teaca C.A., Tanasa F., Zanoaga M. (2018). Multi-component polymer systems comprising wood as bio-based component and thermoplastic polymer matrices- an overview. *Bio Resources*, **13**, 4728-4769.
- [148] Savastano H., Agopyan V., Nolasco A.M., Pimentel L. (1999). Plant fibre reinforced cement components for roofing. *Construction and Building Materials*, **13**, 433-438.
- [149] Simonsen J., Jacobsen R., Rowell R. (1998). Wood-fiber reinforcement of styrene-maleic anhydride copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, **68**, 1567-1573.
- [150] Reyne M. (1990). Technologie des composites. 3<sup>ème</sup> éd, Hermès: lieu, 198p.
- [151] Ganan P., Mondragon I. (2002). Surface modification of fique fibers. Effect on their physico-mechanical properties. *Polymer Composites*, **23**, 383-393.
- [152] Ramakrishna G., Sundararajan T. (2005). Impact strength of a few natural fibre reinforced cement mortar slabs: a comparative study. *Cement and Concrete Composites*, **27**, 547-553
- [153] Tanmoy A., Alum M., Islam M., Farzana T., Khan H. (2014). Jute (Corchorus olitorius var. O-72) stem lignin: variation in content with age. *Bangladesh Journal of Botany*, **43**, 309-314.
- [154] Maceda A., Soto-Hernández M., Peña-Valdivia C.B., Terrazas T. (2018). Chemical composition of cacti wood and comparison with the wood of other taxonomic groups. *Chemistry and Biodiversity*, **15**.
- [155] Khalil H.D., Rozman N.N., Ahmad H., Ismail H. (2000). Acetylated plant-fiber-reinforced polyester composites: a study of mechanical, hygrothermal, and aging characteristics. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **39**, 757-781.
- [156] Sedan D., Pagnoux C., Smith A., Chotard T. (2007). Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite. 18<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique, Grenoble, 7p.
- [157] Nurul Fazita M.R., Jayaraman K., Bhattacharyya D., Mohamad Haafiz M.K., Saurabh C.K., et al. (2016). Green composites made of bamboo fabric and poly (Lactic) acid for packaging applications: a review. *Materials*, **9**, 435-464.
- [158] El Boustani M., Brouillette F., Lebrun G., Belfkira A. (2016). Solvent-free acetylation of lignocellulosic fibers at room temperature: Effect on fiber structure and surface properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **132**.

- [159] Hao M., Wu H., Qiu F., Wang X. (2018). Interface bond improvement of sisal fibre reinforced polylactide composites with added epoxy oligomer. *Materials*, **11**, 398-420.
- [160] Rio J.C., Rencoret J., Marques G., LI J., Gellerstedt. G. *et al.* (2009). Structural characterization of the lignin from jute (*corchorus capsularis*) fibers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **57**, 10271-10281.
- [161] Mc Dougall G.J., Morrison I.M., Stewart D., Weyers J.D.B., Hillman J.R. (1993). Plant fibres: Botany, chemistry and processing for industrial use. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **62**, 1-20.
- [162] Gutierrez A., Rodriguez I.M., Rio J.C. (2006). Chemical characterization of lignin and lipid fractions in industrial hemp bast fibers used for manufacturing high-quality paper pulps. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54**, 2138-2144.
- [163] Boustingorry P., Grosseau P., Guyonnet R., Guilhot B. (2005). The influence of wood aqueous extractives on the hydration kinetics of plaster. *Cement Concrete Research*, **35**, 2081-2086.
- [164] Shebani A.N., Van Reenen A.J., Meincken M. (2008). The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. *Thermochimica Acta*, **471**, 43-50.
- [165] Mankowski J. (2003). The effect of some agronomic factors on the amount and quality of homomorphic fibre. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, **11**, 20-25.
- [166] Ardanuy M., Antunes M., Velasco J.I. (2012). Vegetable fibres from agricultural residues as thermo-mechanical reinforcement in recycled polypropylene-based green foams. *Waste Management*, **32**, 256-263.
- [167] Bessadok A., Roudesli S., Marais S., Follain N., Lebrun L. (2009). Alfa fibres for unsaturated polyester composites reinforcement: Effects of chemical treatments on mechanical and permeation properties. *Composites Part A*, **40**, 184-195.
- [168] Gutierrez M.C., De Paoli M.A., Felisberti M.I. (2012). Biocomposites based on cellulose acetate and short curauá fibers: effect of plasticizers and chemical treatments of the fibers. *Composites Part A*, **43**, 1338-1346.
- [169] Mohan T.P., Kanny K. (2012). Chemical treatment of sisal fiber using alkali and clay method. *Composites Part A*, **43**, 1989-1998.
- [170] Saiful-Islam M., Hamdan S., Jusoh I., Rahman M.R., Ahmed A.S. (2012). The effect of alkali pretreatment on mechanical and morphological properties of tropical wood polymer composites. *Materials and Design*, **33**, 419-424.
- [171] Bessadok A., Langevin D., Gouanvé F., Chappey C., Roudesli S., *et al.* (2009). Study of water sorption on modified agave fibres. *Carbohydrate Polymers*, **76**, 74-85.
- [172] Jacob-John M., Bellmann C., Anandjiwala R.D. (2010). Kenaf-polypropylene composites: effect of amphiphilic coupling agent on surface properties of fibres and composites. *Carbohydrate Polymers*, **82**, 549-554.
- [173] Arrakhiz F.Z., El Achaby M., Benmoussa K., Bouhfid R., Essassi E.M., *et al.* (2012).

- Evaluation of mechanical and thermal properties of pinecone fibers reinforced compatibilized polypropylene. *Materials and Design*, **40**, 528-535.
- [174] Grubbström G., Holmgren A., Oksman K. (2010). Silane-crosslinking of recycled low-density polyethylene/wood composites. *Composites Part A*, **41**, 678-683.
- [175] Arrakhiz F.Z., Elachaby M., Bouhfid R., Vaudreuil S., Essassi M., *et al.* (2012). Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with alfa fiber under different chemical treatment. *Materials and Design*, **35**, 318-322.
- [176] Szolnoki B., Bocz K., Sóti P.L., Bodzay B., Zimonyi E., *et al.* (2015). Development of natural fibre reinforced flame retarded epoxy resin composites. *Polymer Degradation and Stability*, **119**, 68-76.
- [177] Martin N., Mouret N., Davies P., Baley C. (2013). Influence of the degree of retting of flax fibers on the tensile properties of single fibers and short fiber/polypropylene composites. *Industrial Crops and Products*, **49**, 755-767.
- [178] Melo J.D.D., Carvalho L.F.M., Medeiros A.M., Souto C.R.O., Paskocimas C.A. (2012). A biodegradable composite material based on polyhydroxybutyrate (PHB) and carnauba fibers. *Composites Part B*, **43**, 2827-2835.
- [179] Fan L.T., Lee Y.H., Beardmore D.H. (1980). Mechanism of the enzymatic hydrolysis of cellulose: effects of major structural features of cellulose on enzymatic hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering*, **22**, 177-199.
- [180] Mwaikambo L.Y., Ansell M.P. (1999). The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **272**, 108-116.
- [181] Van De Weyenberg I., Chi Truong T., Vangrimde B., Verpoest, I. (2006). Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment. *Composites Part A*, **37**, 1368-1376.
- [182] Sugiyama J., Vuong R., Chanzy H. (1991). Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall. *Macromolecules*, **24**, 4168-4175.
- [183] Ouajai S., Shanks R.A. (2009). Preparation, structure and mechanical properties of all-hemp cellulose biocomposites. *Composites Science and Technology*, **69**, 2119-2126.
- [184] Tserki V., Zafeiropoulos N.E., Simon F., Panayiotou C.A. (2005). A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Composites Part A*, **36**, 1110-1118.
- [185] Iman M., Maji T.K. (2012). Effect of crosslinker and nanoclay on starch and jute fabric based green nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, **89**, 290-297.
- [186] Barreto A.C.H., Rosa D.S., Fachine P.B.A., Mazzetto S.E. (2011). Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites. *Composites Part A*, **42**, 492-500.
- [187] Tan B., Qu J., Liu L., Feng Y., Hu S., *et al.* (2011). Non-isothermal crystallization kinetics

- and dynamic mechanical thermal properties of poly(butylene succinate) composites reinforced with cotton stalk bast fibers. *Thermochimica Acta*, **525**, 141-149.
- [188] Sreenivasan V.S., Ravindran D., Manikandan V., Narayanasamy R. (2012). Influence of fibre treatments on mechanical properties of short sansevieria cylindrica/polyester composites. *Materials and Design*, **37**, 111-121.
- [189] Rahman W.A.W.A., Adenan N., Rasit-Ali R., Sulaiman H. (2009). Effet of silane crosslinker on the thermal properties of rice straw/HDPE biocomposite. *Journal of Applied Sciences*, **9**, 3041-3047.
- [190] Ahmad E.E.M., Luyt A.S. (2012). Effects of organic peroxide and polymer chain structure on morphology and thermal properties of sisal fibre reinforced polyethylene composites. *Composites Part A*, **43**, 703-710.
- [191] Bengtsson M., Stark N.M., Oksman K. (2007). Durability and mechanical properties of silane cross-linked wood thermoplastic composites. *Composites Science and Technology*, **67**, 2728-2738.
- [192] Araujo J.R., Mano B., Teixeira G.M., Spinacé M.A.S., De Paoli M.A. (2010). Biomicrofibrillar composites of high density polyethylene reinforced with Curauá fibers: mechanical, interfacial and morphological properties. *Composites Science and Technology*, **70**, 1637-1644.
- [193] Oksman K., Mathew A.P., Langström R., Nyström B., Joseph K. (2009). The influence of fibre microstructure on fibre breakage and mechanical properties of natural fibre reinforced polypropylene. *Composites Science and Technology*, **69**, 1847-1853.
- [194] Dányádi L., Janecska T., Szabó Z., Nagy G., Móczóand J., *et al.* (2007). Wood flour filled PP composites: compatibilization and adhesion. *Composites Science and Technology*, **67**, 2838-2846.
- [195] Demir H., Atikler U., Balkose D., Tihminlioglu F. (2006). The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene-luffa fiber composites. *Composites Part A*, **37**, 447-456.
- [196] Isaca S., George K.E. (2005). Silane grafting of polyethylenes. *International Journal of Polymeric Materials*, **54**, 397-413.
- [197] Arrakhiz F.Z., El Achaby M., Malha M, Bensalah M.O., Fassi-Fehri O., *et al.* (2013). Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: doum/low density polyethylene. *Materials and Design*, **43**, 200-205.
- [198] Yu T., Ren J., Li S., Yuan H., Li Y. (2010). Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly(lactic acid)/ramie composites. *Composites Part A*, **41**, 499-505.
- [199] Singha A.S., Rana A.K., Jarial R.K. (2013). Mechanical, dielectric and thermal properties of grewia optiva fibers reinforced unsaturated polyester matrix based composites. *Materials and Design*, **51**, 924-934.
- [200] Lu N., Oza S. (2012). Thermal stability and thermo-mechanical properties of hemp-high density polyethylene composites: effect of two different chemical modifications.

- Composites Part B*, **44**, 484-490.
- [201] Kuan C.F., Ma C.C.M., Kuan H.C., Wu H.L., Liao Y.M. (2006). Preparation and characterization of the novel water-crosslinked cellulose reinforced poly(butylene succinate) composites. *Composites Science and Technology*, **66**, 2231-2241.
- [202] Wu C.S. (2013). Preparation, characterization and biodegradability of crosslinked tea plant-fibre-reinforced polyhydroxyalkanoate composites. *Polymer Degradation and Stability*, **98**, 1473-1480.
- [203] Tazi M. (2015). Valorisation des sciures de bois dans des composites thermoplastiques (HDPE-bois) : élaboration, caractérisation et modélisation en soufflage libre. *Thèse de doctorat*, Université du Québec à Chicoutimi. 154p.
- [204] Sirisinha K., Boonkongkaew M., Kositchaiyong S. (2010). The effect of silane carriers on silane grafting of high-density polyethylene and properties of crosslinked products. *Polymer Testing*, **29**, 958-965.
- [205] Al Maadeed M.A., Nógellová Z., Janigová I., Krupa I. (2014). Improved mechanical properties of recycled linear low-density polyethylene composites filled with date palm wood powder. *Materials and Design*, **58**, 209-216.
- [206] Mokhena T.C., Luyt A.S. (2014). Investigation of polyethylene/sisal whiskers nanocomposites prepared under different conditions. *Polymer Composites*, **35**, 221-2233.
- [207] Russel K.E., Hunter B.K., Heyding R.D. (1997). Monoclinic polyethylene revisited. *Polymer*, **38**, 1409-1414.
- [208] Zheng L., Farris R.J., Coughlin E.B. (2001). Novel polyolefin nanocomposites: synthesis and characterizations of metallocene-catalyzed polyolefin polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers. *Macromolecules*, **34**, 8034-8039.
- [209] Pitard D. (2008). Etude de l'organisation à l'état solide et de la dynamique des chaînes polymères dans les nanocomposites polyéthylène/POSS. *Thèse de doctorat*, Université Paris XII-Val de Marne, 249p.
- [210] Saito T., Isogai A. (2004). Tempo-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. *Biomacromolecules*, **5**, 1983-1989.
- [211] Zhong L.X., Fu S.Y., Zhou X.S., Zhan. H.Y. (2011). Effect of surface microfibrillation of sisal fibre on the mechanical properties of sisal/aramid fibre hybrid composites. *Composites Part A*, **42**, 244-252.
- [212] Mylsamy K., Rajendran I. (2011). Influence of alkali treatment and fibre length on mechanical properties of short agave fibre reinforced epoxy composites. *Materials and Design*, **32**, 4629-4640.
- [213] Eronen P. (2011). Adsorption studies on cellulose surfaces by combinations of interfacial techniques. *Doctoral thesis*, Aalto University, 111p.
- [214] Gustafsson J., Ciofica L., Peltonen J. (2002). The ultrastructure of spruce kraft pulps

- studied by atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Polymer*, **44**, 661-670.
- [215] Albano de Moraes J., Gadioli R., De Paoli M.A. (2016). Curaua fiber reinforced high-density polyethylene composites: effect of impact modifier and fiber loading. *Polímeros*, **26**, 115-122.
- [216] Mulinari D.R., Voorwald H.J.C., Cioffi M.O.H., Da Silva M.L.C.P. (2016). Cellulose fiber-reinforced high-density polyethylene composites-mechanical and thermal properties. *Journal of Composite Materials*, **1**, 1-9.
- [217] Abdelmouleh M., Boufi S., Belgacem M.N., Dufresne A. (2007). Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: effect of silane coupling agents and fibres loading. *Composites Science and Technology*, **67**, 1627-1639.
- [218] Rao K.M., Mohana-Rao K., Ratna-Prasad A.V. (2010). Fabrication and testing of natural fibre composites: vakka, sisal, bamboo and banana. *Materials and Design*, **31**, 508-513.
- [219] Chandra-sekhar M., Veerapratap S., Song J.I., Luo N., Zhang J., *et al.* (2012). Tensile properties of short waste silk fibers/wheat protein isolate green composites. *Materials Letters*, **77**, 86-88.
- [220] Mokhena T.C., Mochane M.J., Motaung T.E., Linganiso L.Z., Thekiso O.M. *et al.* (2018). *Sugarcane bagasse and cellulose polymer composites* **in:** Sugarcane - Technology and Research, Intech Open: London.
- [221] Boudjema H.L., Bendaikha H. (2015). Studies on the properties of cellulose fibers-reinforced thermoplastic starch composites. *Journal of Chemistry and Materials Research*, **3**, 21-25.
- [222] Low J.H., Andenan N., Abdul Rahman W.A.Wan., Rusman R., *et al.* (2017). Evaluation of rice straw as natural filler for injection molded high density polyethylene bio-composite materials. *Chemical Engineering Transactions*, **56**, 1081-1086
- [223] Koschek K. (2015). Design of natural fiber composites utilizing interfacial crystallinity and affinity. *Composites Part A*, **69**, 21-29.
- [224] Wei L., McDonald A.G., Freitag C., Morrell J.J. (2013). Effects of wood fiber esterification on properties, weatherability and biodurability of wood plastic composites. *Polymer Degradation and Stability*, **98**, 1348-1361.
- [225] Mibuník M., Omastová M., Nógellová Z., Fedorko P., Olejníková K. *et al.* (2006). Effect of crosslinking on the properties of composites based on LDPE and conducting organic filler. *European Polymer Journal*, **42**, 2379-2388.
- [226] Rachini A., Mougin G., Delalande S., Charneau J.Y., Barrès C., *et al.* (2012). Hemp fibers/polypropylene composites by reactive compounding: Improvement of physical properties promoted by selective coupling chemistry. *Polymer Degradation and Stability*, **97**, 1988-1995.
- [227] Migneault S., Koubaa A., Erchiqui F., Chaala A., Englund K., *et al.* (2009). Effects of processing method and fiber size on the structure and properties of wood-plastic

- composites. *Composites Part A*, **40**, 80-85.
- [228] Idicula M., Boudenne A., Umadevi L., Ibos L., Candau Y., *et al.* (2006). Thermophysical properties of natural fibre reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology*, **66**, 2719-2725.
- [229] Kaddami, H., Dufresne, A., Khelifi, B., Bendahou, A., Taourirte, M., *et al.* (2006). Short palm tree fibers - thermoset matrices composites. *Composites Part A*, **37**, 1413-1422.
- [230] Mathot, V., Pijpers, M. (2003). Molecular structure, melting behavior, and crystallinity of 1-octene-based low density polyethylenes (VLDPEs) as studied by fractionation and heat capacity measurements with DSC. *Journal of Applied Polymer Science*, **39**, 979-994.
- [231] John M.J., Anandjiwala R.D. (2009). Chemical modification of flax reinforced polypropylene composites. *Composites Part A*, **40**, 442-448.
- [232] Sommerhuber P.F., Welling J., Krause A. (2015). Substitution potentials of recycled HDPE and wood particles from post-consumer packaging waste in wood-plastic composites. *Waste Management*, **46**, 76-85.
- [233] Doan T.T.L., Gao S.L., Maäder E. (2006). Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification. *Composites Science and Technology*, **66**, 952-963.
- [234] Da Silva C.G., De Oliveira F., Frollini E. (2018). Sugarcane bagasse fibers treated and untreated: performance as reinforcement in phenolic-type matrices based on lignosulfonates. *Waste and Biomass Valorization*, **9**, 1-10.
- [235] Nishitani Y., Kajiyama T., Yamanaka T. (2017). Effect of silane coupling agent on tribological properties of hemp fiber-reinforced plant-derived polyamide 1010 biomass composites. *Materials*, **10**, 1040-1060.
- [236] Wang J., Li L., He Y., Song H., Chen X., *et al.* (2018). The effect of thermo-oxidative ageing on crystallization, dynamic and static mechanical properties of long glass fibre-reinforced polyamide 10T composites. *Royal Society Open Science*, **20**, 1-15.
- [237] Morton W.E., Hearle J.W.S. (1975). Physical properties of textile fibres. *2<sup>nd</sup> ed*, London: *Heinemann*, 660p.
- [238] Navi P., Heger F. (2005). Comportement thermo-hydrromécanique du bois. *Press polytechniques et universitaires romandes*, 298p.
- [239] Thu-Nga H.T. (2008). Etude de l'influence de la température et de l'humidité sur les propriétés mécaniques en traction des fibres de chanvre et de coco. *Thèse de doctorat*, Université du Québec à Chicoutimi, 234p.
- [240] Lee S.H., Wang S. (2006). Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Composites Part A*, **37**, 80-91.
- [241] Joseph P., Rabello M.S., Mattoso L., Joseph K., Thomas S. (2002). Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, **62**, 1357-1372.
- [242] Sreekala M.S., Thomas S. (2003). Effect of fibre surface modification on water-sorption

- characteristics of oil palm fibres. *Composites Science and Technology*, **63**, 861-869.
- [243] Stamboulis A. Baillie C.A., Peijs T. (2001). Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers. *Composites Part A*, **32**, 1105-1115.
- [244] Sreekala M.S., George J., Kumaran M.G., Thomas S. (2001). Water sorption kinetics in oil palm fibers. *Journal of Polymer Science Part B*, **39**, 1215-1223.
- [245] Alhuthali A., Low I.M., Dong C. (2012). Characterization of the water absorption, mechanical and thermal properties of recycled cellulose fibre reinforced vinyl-ester eco-nanocomposites. *Composites Part B*, **43**, 2772-2781.
- [246] Sreekumar P.A., Thomas S.P., Saiter J.M., Joseph K., Unnikrishnan G., *et al.* (2009). Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding. *Composites Part A*, **40**, 1777-1784.
- [247] García-García D., Carbonell, A., Samper M.D., García-Sanoguera D., Balart R. (2015). Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder. *Composites Part B*, **78**, 256-265.
- [248] Deka H., Misra M., Mohanty A. (2013). Renewable resource based all green composites from kenaf biofiber and poly(furfuryl alcohol) bioresin. *Industrial Crops and Products*, **41**, 94-101.
- [249] Alix S., Lebrun L., Morvan C., Marais S. (2011). Study of water behaviour of chemically treated flax fibres-based composites: a way to approach the hydric interface. *Composites Science and Technology*, **71**, 893-899.
- [250] Deka B.K., Maji T.K. (2011). Study on the properties of nanocomposite based on high density polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride and wood. *Composites Part A*, **42**, 686-693.
- [251] Athijayamani A., Thiruchitrabalam M., Natarajan U., Pazhanivel B. (2009). Effect of moisture absorption on the mechanical properties of randomly oriented natural fibers/polyester hybrid composite. *Materials Science and Engineering A*, **517**, 344-353.
- [252] Xu Q., Zhang F., Ma J., Chen T., Zhou J., *et al.* (2015). Facile synthesis of casein-based silica hybrid nano-composite for coatings: effects of silane coupling agent. *Progress in Organic Coatings*, **88**, 1-5.
- [253] Xie Y., Hill C.A., Xiao Z., Militz H., Mai C. (2010). Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: a review. *Composites Part A*, **41**, 806-819.
- [254] Luiza Helena C.D.S., Nehemias C.P., and Curty O. (2001). Equilibrium moisture isotherms of textiles materials. *Acta Scientiarum*, **23**, 1363-1368.
- [255] Khan M.A., Rahman M.S. (2006). Moisture sorption isotherms of wood and wood-plastic composites (WPC). *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **30**, 435-440.
- [256] Tsiapouris A., Linke L. (2000). Water vapor sorption determination of starch based porous packaging materials. *Starch*, **52**, 53-57.

- [257] Bodirlau R., Teaca C.A. (2009). Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydrides *Romanian Journal of Physics*, **54**, 93-104.
- [258] Hill A.S., Jones D., Strickland G., Cetin N.S. (1998). Kinetic and mechanistic aspects of the acetylation of wood with acetic anhydride. *Holzforschung*, **52**, 623-629.
- [259] Chua P.S., Dai S.R., Piggott M.R. (1992). Mechanical properties of the glass fibre-polyester interphase. *Journal of Materials Sciences*, **27**, 919-924.
- [260] Stamboulis A., Baillie C.A., Garkhail S.K., Melick H.G.H., Peijs T. (2000). Environmental durability of flax fibres and their composites based on polypropylene matrix. *Applied Composite Materials*, **7**, 273-294.
- [261] Saddem M. (2017). Etude des effets de la variabilité de la fibre et de la matrice sur les propriétés des composites bois polymère. *Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue*, 210p.
- [262] Gélinas L. (2013). Plastiques biosourcés : étude de leur performance environnementale comparativement aux plastiques pétrochimiques, *Thèse de maîtrise*, Université de Sherbrooke, 99p.
- [263] Li S., McCarthy S. (1999). Further investigations on the hydrolytic degradation of poly(DLlactide). *Biomaterials*, **20**, 35-44.
- [264] Julien J.M. (2012). Développement de polymères et composites alvéolaires bio-sourcés à base de poly(acide lactique). *Thèse de doctorat*, Université de Lille 1-Sciences et technologies, 250p.
- [265] Curveloa A.A.S., de Carvalho A.J.F., Agnelli J.A.M. (2001). Thermoplastic starch cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate Polymers*, **45**, 183-188.
- [266] Zhang W., Yang X., Li C., Liang M., Lu C., Deng Y. (2011). Mechanochemical activation of cellulose and its thermoplastic polyvinyl alcohol ecomposites with enhanced physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*, **83**, 257-263.
- [267] Torres F.G., Troncoso O.P., Torres C., Díaz D.A., Amaya E. (2011). Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. *International Journal of Biological Macromolecules*, **48**, 603-606.
- [268] Mostafa H.M., Sourell H., Bockisch F.J. (2010). The mechanical properties of some bioplastics under different soil types for use as a biodegradable drip tubes. *CIGR Journal*, **12**, 12-21.
- [269] Nattakan S., Nittaya L., Atitaya N., Natthawut Y., Tawee T. (2012). Reinforcing potential of micro and nano-sized fibers in the starch-based biocomposites. *Composites Science and Technology*, **72**, 845-852.
- [270] Bodirlau R., Teaca C.A., Spiridon I. (2013). Influence of natural fillers on the properties of starchbased biocomposite films. *Composites Part B*, **44**, 575-583.

## Résumé

L'objectif de ce travail était l'étude la réticulation au silane des composites farine de Genêt d'Espagne (GE) polyéthylène haute densité et son effet sur les propriétés des composites. Les composites ont été préparés en une seule étape par mélange à l'état fondu dans une chambre d'un plastographe. Le degré de réticulation, les propriétés structurales, mécaniques, thermiques, morphologiques et l'absorption d'eau ont été étudiés pour comprendre la relation entre la structure et les propriétés des composites.

Le degré de réticulation a augmenté avec l'augmentation de la concentration en (VTMS/DCP). L'analyse mécanique des composites réticulés a montré une augmentation de la résistance à la traction avec l'incorporation de farine de GE. La stabilité thermique du composite est améliorée par la réaction de réticulation. Les résultats DSC ont montré une diminution du taux de cristallinité après réticulation. Les composites réticulés stockés au sauna présentent les meilleures propriétés par rapport aux composites stockés des conditions ambiantes dû au degré de réticulation le plus élevé. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a indiqué la formation de ponts de silane entre la farine et le polyéthylène, améliorant en conséquence l'adhérence interfaciale entre la farine et le PEHD.

**Mots clés :** biocomposites, fibres naturelles, réticulation, biodégradabilité.

### « Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale farine de Genêt d'Espagne/matrice thermoplastique »

#### Abstract

The aim of this work was to study silane-crosslinking of high-density polyethylene *Spartium Junceum* (SJ) flour composites and its effect on composite properties. The composites were produced in a one-step via melt mixing in mixing chamber of a Plastograph. The degree of crosslinking, structural, mechanical, thermal, morphological properties and water uptake were studied to understand the relationship between composite structure and properties.

The degree of crosslinking increased with an increase in (VTMS/DCP) concentration. Mechanical analysis of the crosslinked composites showed an increased in tensile strength with increasing amount of GE flour. The thermal stability of composites is improved by crosslinking reaction. Differential scanning calorimetry measurements of the composites showed a lower crystallinity in the crosslinked samples than in the non-crosslinked ones. The crosslinked composites stored in a sauna showed the highest properties whereas storage under room conditions resulted in a higher degree of crosslinking. The Fourier transform infrared spectroscopy indicated formation of silane-bridges between flour and polyethylene, accordingly improving the interfacial adhesion between the flour and HDPE.

**Key words:** biocomposites, natural fibers, crosslinking, biodegradability

### « Contribution to the improvement of interfacial *Spartium junceum* flour / thermoplastic matrix »

#### ملخص

كان الهدف من هذا العمل هو دراسة التشابك بواسطة السيلان لمركبات دقيق الطرطاق مع البولي إيثيلين عالي الكثافة وتأثيره على خواص المركبات. تم تحضير المركبات في خطوة واحدة عن طريق غرفة بلاستوغراف. تمت دراسة درجة الترابط والخصائص البنوية، الميكانيكية، الحرارية، المورفولوجية وامتصاص الماء لفهم العلاقة بين البنية وخصائص المركبات.

تزداد درجة التشابك مع زيادة تركيز (VTMS / DCP). أظهر التحليل الميكانيكي للمركبات المتشابكة زيادة في قوة الشد مع دمج دقيق GE. يتم تحسين الاستقرار الحراري للمركب من خلال تفاعل تشابك. تظهر نتائج DSC انخفاضاً في درجة التبلور بعد التشابك. تحتوي المركبات المركبة المخزنة بالساونة على أفضل الخصائص مقارنة بالمركبات المركبة المخزنة في الظروف المحيطة بسبب درجة التشابك العالية. أشار التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء إلى تشكيل جسور سيلانية بين الدقيق والبولي إيثيلين ، مما يحسن العلاقة البنوية بين الدقيق و HDPE.

**كلمات مفتاحية:** مركبات حيوية ، ألياف طبيعية ، تشابك ، قابلية التحلل البيولوجي

### « المساهمة في تحسين التجانس البنيوي بين طحين الطرطاق / بوليمر تارموبلاستيكي »