

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1**

**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**

**THÈSE**

**Présentée au Département de Génie des Procédés**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT**

**Domaine : Sciences et Technologie**

**Filière: Génie des Procédés**

**Option: Matériaux Polymères**

**Par**

**MESSAOUDI Khaoula**

**THÈME**

**Mise en œuvre et caractérisation de micro-nanocomposites à base de farines végétales (Genêt d'Espagne et Bois) et de silicate lamellaire nanométrique**

**Soutenue le 09/12/2020 devant le Jury:**

<b>HADDAOUI Nacerddine</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Président</b>
<b>NEKKA Sorya</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Directrice de thèse</b>
<b>GUESSOUM Melia</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Co-Directrice</b>
<b>HELLATI 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>
<b>DOUBI Abdelmalek</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Membre invité</b>



## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail que j'espère utile:*

*A mes très chers parents Mon père et Ma mère qui m'ont apporté leur amour, leur amitié, leur attention, leurs encouragements, leur appui et leur assistance pour que je puisse mener à réaliser tous mes objectifs.*

*A toute ma famille en particulier Mon marie sans oublier mon petit ange Mohamed Anes.*

*A mes très chères sœurs Amat Allah, Selma et son fils A. El-Rahim.*

*A mes très chers frères surtout Fateh.*

*A ma très chère grande mère Zouina que Dieu la garde.*

*Et enfin à tous mes chères amies et mes collègues en particulier Meriem et Nora qui ont travaillé avec moi et pour tous les moments de bonheurs passé ensemble.*

*Khaoula*

## *Remerciements*

Avant tout, je remercie Allah le tout puissant, pour m'avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

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 *NEKKA Sorya* et Mme *GUESSOUM Melia*.

Ma gratitude sincère et profonde est adressée à ma directrice de thèse Mme le Professeur *NEKKA Sorya*, pour la confiance qu'elle m'a témoigné, pour ses conseils utiles, sa supervision, ses encouragements, son appui, sa gentillesse, ses suggestions, sa patience, son aide et son encadrement efficace pour que je puisse accomplir mes travaux de recherche.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à ma co-directrice de thèse Mme le Professeur *GUESSOUM Melia* pour son aide, sa grande disponibilité et ses remarques qui m'ont été très précieuses pendant toute la réalisation de cette thèse.

Je remercie tous les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail avec bienveillance :

J'adresse mes plus sincères remerciements au Professeur *HADDAOUI Nacerddine* de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1 qui a accepté de présider à ce jury de thèse.

J'aimerais remercier Monsieur *HELLATI Abdelhak*, Maître de conférences à l'université de Bordj Bou-Arreidj, d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

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.

Je voudrais remercier également tous les enseignants que j'ai rencontrés durant mon parcours des études et à tous ceux qui ont contribué de proche ou de loin à la réalisation de ce travail en particulier Mr le Professeur *DOUIBI Abdelmalek*.

J'associe à ces remerciements les techniciens du laboratoire:

Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères M<sup>elle</sup> *SARROUB Ibtissem* et du Laboratoire du Hall de Polymères Mr. *BENMEKIDECHE Hakim*, pour avoir mis à ma disposition tous les appareillages dont j'avais besoin.

Laboratoire de l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement de l'université M'Hamed Bougara de Boumerdès de m'avoir permis de réaliser le test DRX.

Ce travail n'aurait pas pu se faire sans l'aide de toutes les personnes qui ont pris de leur temps pour analyser mes échantillons. Je remercie donc Mr *LAHCEN Noredine* et M<sup>elle</sup> *HABACHI Sara* de m'avoir bien accueillie au sein de leur laboratoire à l'unité *Halimi Plast*, de m'avoir permis de réaliser les tests de DSC et M<sup>elle</sup> *ZOUAOUI Samia* de m'avoir bien accueillie au sein de son laboratoire à *GK-PLAST*.

Enfin, je voudrais également exprimer ma gratitude à toute ma famille surtout *mes parents* et *mon marié* pour leur soutien et leurs encouragements.

## *Sommaire*

<i>Sommaire</i>	<i>Pages</i>
Dédicaces .....	i
Remerciements .....	ii
Sommaire .....	iv
Liste des figures .....	viii
Liste des tableaux .....	xi
<b>Introduction générale</b> .....	01
Références bibliographiques .....	04

## *Chapitre I*

### *Synthèse bibliographique*

<b>I.1. Fibres végétales</b> .....	05
I.1.1. Structure et composition chimique .....	07
I.1.2. Avantages et inconvénients des fibres végétales .....	10
I.1.3. Modification de surface des fibres végétales .....	11
<b>I.2. Les argiles</b> .....	16
I.2.1. Structure des argiles .....	16
I.2.2. Classification des argiles .....	17
I.2.3. Modification des argiles .....	19
<b>I.3. Matrices polymères</b> .....	19
I.3.1. Thermodurcissables .....	19
I.3.2. Thermoplastiques .....	20
<b>I.4. Composites polymère/fibre végétale</b> .....	21
I.4.1. Facteurs influant sur les propriétés des composites polymère/fibre végétale...	21
I.4.2. Procédés de mise en œuvre des composites .....	24
I.4.3. Domaines d'utilisation des composites .....	24
<b>I.5. Nanocomposites polymères/argile</b> .....	25
I.5.1. Structure des nanocomposites .....	25
I.5.2. Procédés de mise en œuvre des nanocomposites .....	26
I.5.3. Applications des nanocomposites .....	27
<b>I.6. Composites polymère/fibre végétale/argile</b> .....	27
<b>Références bibliographiques</b> .....	29

## *Chapitre II*

### *Matériaux utilisés et techniques expérimentales*

<b>II.1. Objectif</b> .....	38
<b>II.2. Matériaux utilisés</b> .....	38
II.2.1. Polypropylène (PP) .....	38
II.2.2. Les charges végétales .....	39
II.2.3. La montmorillonite organophile .....	39
II.2.4. Produits chimiques utilisés .....	39
II.2.4.1. Les sels .....	39

II.2.4.2. Toluène .....	39
II.2.4.3. Ethanol .....	40
II.2.4.4. Acide acétique .....	40
II.2.4.5. Anhydride maléique (AM) .....	40
II.2.4.6. Silane .....	40
II.2.4.7. Peroxyde de dicumyle (DCP) .....	41
<b>II.3. Organigramme .....</b>	<b>42</b>
<b>II.4. Elaboration des composites .....</b>	<b>44</b>
II.4.1. Préparation des farines .....	44
II.4.1.1. Récolte .....	44
II.4.1.2. Lavage .....	44
II.4.1.3. Séchage et broyage .....	44
II.4.1.4. Tamisage .....	44
II.4.2. Prétraitement des farines .....	44
II.4.3. Traitement des farines .....	44
II.4.3.1. L'anhydride maléique .....	45
II.4.3.2. Le silane .....	45
II.4.4. Préparation de PP-g-AM .....	45
II.4.5. Préparation des composites .....	45
II.4.6. Préparation des échantillons (éprouvettes et films) .....	45
<b>II.5. Techniques expérimentales .....</b>	<b>46</b>
II.5.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	46
II.5.2. Microscope électronique à balayage MEB .....	46
II.5.3. Diffraction des rayons X DRX .....	46
II.5.4. Microscopie à force atomique (AFM) .....	47
II.5.5. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) .....	47
II.5.6. Densité .....	48
II.5.7. Essais rhéologiques .....	48
II.5.7.1. Indice de fluidité .....	48
II.5.7.2. Gonflement du jonc .....	48
II.5.8. Essai de choc Izod .....	49
II.5.9. Absorption d'eau .....	49
II.5.10. Absorption d'humidité .....	49
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>51</b>

### *Chapitre III*

#### *Caractérisations des charges végétales*

<b>III.1 Analyse structurale par IRTF .....</b>	<b>52</b>
<b>III.2. Observations de la microstructure par MEB .....</b>	<b>54</b>
<b>III.3. Analyse morphologique par DRX .....</b>	<b>55</b>
<b>III.4. Analyse thermique des fibres avant et après traitements .....</b>	<b>56</b>
<b>III.5. Evaluation du taux d'humidité .....</b>	<b>57</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>59</b>

---

## *Chapitre IV*

### *Caractérisations des composites PP/PpF et PP/SjF*

<b>IV.1. Analyse structurale par IRTF</b> .....	62
<b>IV.2. Analyse morphologique par DRX</b> .....	63
<b>IV.3. Caractérisations rhéologiques</b> .....	64
IV.3.1. Mesure de l'indice de fluidité .....	64
IV.3.1.1. Effet du taux de charge .....	64
IV.3.1.2. Effet du traitement des charges .....	65
IV.3.2. Gonflement au jonc .....	65
<b>IV.4. Evaluation de la viscosité par la mesure du couple de malaxage</b> .....	67
IV.4.1. Effet du taux de charges .....	67
IV.4.2. Effet du traitement des charges .....	68
<b>IV.5. Mesure de la densité des composites</b> .....	68
IV.5.1. Effet du taux de charges .....	68
IV.5.2. Effet du traitement des charges .....	69
<b>IV.6. Comportement au choc</b> .....	70
IV.6.1. Effet du taux de charges .....	70
IV.6.2. Effet du traitement des charges .....	71
<b>IV.7. Propriétés thermiques</b> .....	72
IV.7.1. Effet du taux de charges .....	72
IV.7.2. Effet du traitement des charges .....	75
<b>IV.8. Observations de la morphologie des composites</b> .....	78
<b>IV.9. Caractérisation des composites par AFM</b> .....	79
<b>IV.10. Evaluation du taux d'absorption d'eau</b> .....	81
IV.10.1. Effet du taux de charges .....	81
IV.10.2. Effet du traitement des charges .....	82
<b>IV.11. Evaluation du taux d'humidité</b> .....	83
IV.11.1. Effet du taux de charges .....	83
IV.11.2. Effet du traitement des charges .....	84
<b>Références bibliographiques</b> .....	86

## *Chapitre V*

### *Propriétés des composites PP/PpF/MMTO et PP/SjF/MMTO*

<b>V.1. Analyse structurale par IRTF</b> .....	90
<b>V.2. Analyse morphologique par DRX</b> .....	91
<b>V.3. Caractérisation rhéologique</b> .....	92
V.3.1. Mesure de l'indice de fluidité .....	92
V.3.2. Gonflement au jonc .....	93
<b>V.4. Evaluation de la viscosité par la mesure du couple de malaxage</b> .....	94
<b>V.5. Mesure de la densité</b> .....	96
<b>V.6. Comportement au choc</b> .....	96
<b>V.7. Propriétés thermiques</b> .....	97

<b>V.8. Observations de la morphologie des composites</b> .....	100
<b>V.9. Caractérisation de la morphologie par AFM</b> .....	100
<b>V.10. Evaluation du taux d'absorption d'eau</b> .....	101
<b>V.11. Evaluation du taux d'absorption d'humidité</b> .....	103
<b>Références bibliographiques</b> .....	105
<b>Conclusion générale</b> .....	106
<b>Perspectives</b> .....	108

<i>Liste des figures</i>	<i>Pages</i>
<b><i>Chapitre I</i></b>	
<b>Figure I.1.</b> Classification des fibres végétales .....	05
<b>Figure I.2.</b> Le Genêt d'Espagne .....	06
<b>Figure I.3.</b> Image de pomme de pin dans la forêt .....	07
<b>Figure I.4.</b> Structure des fibres végétales .....	07
<b>Figure I.5.</b> Angle des microfibrilles d'une fibre végétale .....	08
<b>Figure I.6.</b> Molécule de la cellulose .....	09
<b>Figure I.7.</b> Molécule l'hémicellulose .....	09
<b>Figure I.8.</b> Constituants de la lignine .....	09
<b>Figure I.9.</b> Structure de la pectine .....	10
<b>Figure I.10.</b> Schéma de la réaction entre la fibre végétale et NaOH .....	11
<b>Figure I.11.</b> Schéma de la réaction entre la fibre et le permanganate de potassium ...	12
<b>Figure I.12.</b> Schéma de la réaction entre la fibre végétale et le silane .....	13
<b>Figure I.13.</b> Schéma de la réaction entre la fibre et l'anhydride maléique .....	15
<b>Figure I.14.</b> Structure tétraédrique et octaédrique des couches d'argile .....	17
<b>Figure I.15.</b> Structure cristalline de la montmorillonite .....	18
<b>Figure I.16.</b> Structure multi-échelle de la montmorillonite .....	18
<b>Figure I.17.</b> Les différentes morphologies possibles de nanocomposites argile/polymère .....	26
<b><i>Chapitre II</i></b>	
<b>Figure II.1.</b> Structure chimique du Héxadécyltriéthoxysilane .....	40
<b>Figure II.2.</b> Structure chimique du peroxyde de dicumyl .....	41
<b>Figure II.3.</b> Plan de travail expérimental partie A .....	42
<b>Figure II.4.</b> Plan de travail expérimental partie B .....	43
<b><i>Chapitre III</i></b>	
<b>Figure III.1.</b> Spectres IRTF des farines traitées et non traitées .....	53
<b>Figure III.2.</b> Micrographies MEB de la farine de pomme de pin traitée et non traitée, (a) : PpF-NT, (b) : PpF-AM et (c) : PpF-Si .....	54
<b>Figure III.3.</b> Micrographies MEB de la farine de Genêt d'Espagne traitée et non traitée, (a) : SjF-NT et (b) : SjF-AM .....	54
<b>Figure III.4.</b> Diffractogrammes RX de PpF et SjF .....	55
<b>Figure III.5.</b> Thermogrammes DSC des farines de PpF et SjF traitées et non traitées .....	57
<b>Figure III.6.</b> Variations du taux d'humidité des farines en fonction du traitement ...	58
<b><i>Chapitre IV</i></b>	
<b>Figure IV.1.</b> Spectres IRTF du PP et du PP-g-AM .....	62
<b>Figure IV.2.</b> Diffractogrammes RX du PP et des composites PP/30PpF et PP/30SjF à farines non traitées et traitées .....	63
<b>Figure IV.3.</b> Variations de l'indice de fluidité des composites PP/PpF et PP/SjF en	

fonction du taux de farines non traitées .....	64
<b>Figure IV.4.</b> Variations de l'indice de fluidité des composites PP/30PpF et PP/30SjF en fonction des traitements .....	65
<b>Figure IV.5.</b> Variations du gonflement au jonc des composites PP/PpF et PP/SjF en fonction du taux de farines non traitées .....	66
<b>Figure IV.6.</b> Variations du gonflement au jonc des composites PP/30PpF et PP/30SjF en fonction du type de traitement .....	66
<b>Figure IV.7.</b> Variations du couple de malaxage du PP et des composites PP/PpF et PP/SjF à farines non traitées en fonction du temps .....	67
<b>Figure IV.8.</b> Variations du couple de malaxage des composites PP/30PpF et PP/30SjF en fonction du type de traitement .....	68
<b>Figure IV.9.</b> Variation de la densité des composites PP/PpF et PP/SjF en fonction du taux de farines non traitées .....	69
<b>Figure IV.10.</b> Variations de la densité des composites PP/30PpF et PP/30SjF en fonction du type de traitement .....	70
<b>Figure IV.11.</b> Variations de la résilience des composites PP/PpF et PP/SjF en fonction du taux des farines non traitées .....	71
<b>Figure IV.12.</b> Variations de la résilience des composites PP/30PpF et PP/30SjF en fonction du type de traitement .....	72
<b>Figure IV.13.</b> Thermogrammes DSC du PP et des composites PP/PpF et PP/SjF à farines non traitées (a) : 1 <sup>er</sup> cycle de chauffage, (b) : refroidissement et (c) : 2 <sup>ème</sup> cycle de chauffage .....	74
<b>Figure IV.14.</b> Thermogrammes DSC des composites PP/30PpF et PP/30SjF à farines non traitées et traitées (a) : 1 <sup>er</sup> cycle de chauffage, (b) : refroidissement et (c) : 2 <sup>ème</sup> cycle de chauffage .....	77
<b>Figure IV.15.</b> Micrographies MEB des composites (a) : PP/30PpF-NT, (b) : PP/30PpF-AM et (c) : PP/30PpF-Si/PP-g-AM .....	78
<b>Figure IV.16.</b> Micrographies MEB des composites (a) : PP/30SjF-NT et (b) : PP/30SjF-AM .....	79
<b>Figure IV.17.</b> Images AFM des composites ; (a) : PP/30PpF-NT, (b) : PP/30PpF-AM, (c) : PP/30PpF-Si/PP-g-AM, (d) : PP/30PpF-Si et (e) : PP/30SjF-AM .....	80
<b>Figure IV.18.</b> Variations du taux d'absorption d'eau par les composites PP/PpF et PP/SjF à farines non traitées en fonction du temps .....	82
<b>Figure IV.19.</b> Variations du taux d'absorption d'eau par les composites PP/30PpF et PP/30SjF à farines traitées et non traitées en fonction du temps .....	83
<b>Figure IV.20.</b> Variations du taux d'absorption d'humidité par le PP et les composites PP/PpF et PP/SjF en fonction des taux de farines et d'humidité .....	84
<b>Figure IV.21.</b> Variations du taux d'absorption d'humidité par les composites PP/30PpF et PP/30SjF à farines non traitées et traitées en fonction du taux d'humidité et du type de traitement .....	85

Chapitre V

<b>Figure V.1.</b> Spectre IRTF de la montmorillonite organophile Nanomer 1.31PS .....	90
<b>Figure V.2.</b> Diagramme RX de la montmorillonite organophile Nanomer 1.31PS ....	91
<b>Figure V.3.</b> Diagrammes RX des composites PP/30SjF-AM/MMTO et PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO .....	92
<b>Figure V.4.</b> Variations de l'indice de fluidité des composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et PP/30SjF-AM/MMTO en fonction du taux de MMTO .....	93
<b>Figure V.5.</b> Variations du gonflement au jonc des composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et PP/30SjF-AM/MMTO en fonction du taux de MMTO .....	94
<b>Figure V.6.</b> Variations du couple de malaxage des composites PP/30PpF/MMTO à différents taux de MMTO en fonction du temps .....	95
<b>Figure V.7.</b> Variations du couple de malaxage des composites PP/30SjF/MMTO à différents taux de MMTO en fonction du temps .....	95
<b>Figure V.8.</b> Variations de la densité des composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et PP/SjF-AM/MMTO en fonction du taux de MMTO .....	96
<b>Figure V.9.</b> Variations de la résilience des composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et PP/30SjF-AM/MMTO en fonction du taux de MMTO .....	97
<b>Figure V.10.</b> Thermogrammes DSC des composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et PP/30SjF-AM/MMTO, (a) : 1 <sup>er</sup> cycle de chauffage, (b) : Cycle de refroidissement et (c) : 2 <sup>ème</sup> cycle de chauffage .....	99
<b>Figure V.11.</b> Micrographies MEB des composites (a): PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et (b) : PP/30PpF-Si/PP-g-AM/3MMTO .....	100
<b>Figure V.12.</b> Images AFM des composites a): PP/30PpF-Si/PP-g-AM et (b) : PP/30PpF-Si/PP-g-AM/3MMTO .....	101
<b>Figure V.13.</b> Variations du taux d'absorption d'eau des composites PP/30PpF-AM/MMTO et PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO en fonction du temps .....	102
<b>Figure V.14.</b> Variations du taux d'absorption d'eau des composites PP/30SjF-AM/MMTO en fonction du temps .....	103
<b>Figure V.15.</b> Variations de l'absorption d'humidité des composites PP/30PpF-AM/MMTO et PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO en fonction des taux de MMTO et d'humidité .....	104
<b>Figure V.16.</b> Variations de l'absorption d'humidité des composites PP/30SjF-AM/MMTO en fonction des taux de MMTO et d'humidité .....	104

<i>Liste des tableaux</i>	<i>Pages</i>
<b><i>Chapitre I</i></b>	
<b>Tableau I.1.</b> Composition chimique de quelques fibres végétales .....	08
<b>Tableau I.2.</b> Avantages et inconvénients des traitements chimiques des fibres végétales .....	16
<b>Tableau I.3.</b> Propriétés de certains thermoplastiques .....	20
<b><i>Chapitre II</i></b>	
<b>Tableau II.1.</b> Caractéristiques du PP Marlex HGZ-120SP .....	38
<b>Tableau II.2.</b> Quelques caractéristiques du <i>Pp</i> et du <i>Sj</i> .....	39
<b><i>Chapitre III</i></b>	
<b>Tableau III.1.</b> Valeurs de l'indice de cristallinité et de la taille des cristallites de <i>PpF</i> et <i>SjF</i> traitées et non traitées .....	56
<b><i>Chapitre IV</i></b>	
<b>Tableau IV.1.</b> Propriétés thermiques du PP et des composites PP/ <i>PpF</i> et PP/ <i>SjF</i> à farines non traitées et traitées .....	77
<b><i>Chapitre V</i></b>	
<b>Tableau V.1.</b> Propriétés thermiques des composites PP/30 <i>PpF</i> -AM/MMTO, PP/30 <i>PpF</i> -Si/PP-g-AM/MMTO et PP/30 <i>SjF</i> -AM/MMTO .....	99

## *Introduction générale*

### *Introduction générale*

Au cours des dernières décennies, un souci de protection de l'environnement tend à intégrer les matériaux naturels dans différentes applications importantes. Les fibres végétales ont des origines variables telles que le bois, le coton, les écorces, les coques de noix, la bagasse, les déchets de maïs, le bambou, la paille de céréales et les végétaux (par exemple, lin, jute, chanvre, sisal, ramie, lin, kenaf, abaca, pomme de pin et genêt d'Espagne) [1]. Ces fibres sont principalement constituées de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine, de pectine et d'une faible quantité extractive [2,3]. La cellulose est un polysaccharide semi-cristallin responsable de la nature hydrophile des fibres alors que l'hémicellulose est un polysaccharide amorphe de faible poids moléculaire par rapport à la cellulose [4]. Le coût des fibres synthétiques continue à augmenter, tandis que les fibres naturelles sont peu coûteuses et ne provoquent pas des réactions allergiques dans le corps humain. Ces fibres présentent, en effet, des avantages significatifs tels que la disponibilité, le faible coût, la rigidité relativement élevée, la faible densité, la recyclabilité, la biodégradation, la durabilité et la facilité de mise en œuvre. Ceci en fait un substitut pour les fibres synthétiques qui sont potentiellement toxiques [5].

Les fibres végétales présentent une surface polaire due aux groupes hydroxyle des unités anhydroglucose. Cette fonction est responsable du caractère fortement hydrophile et provoque une faible liaison à l'interface avec les matrices polymériques, à caractère hydrophobe, lors de l'élaboration des composites [6]. Pour pallier à ce problème et améliorer l'adhésion à l'interface fibre/polymère, plusieurs modifications chimiques qui visent à augmenter la rugosité et aussi le nombre de sites d'accrochage à la surface des fibres cellulosiques ont été développées. Dans ce contexte, de nombreux traitements chimiques des fibres par, notamment, la soude, le permanganate de potassium, les anhydrides et les silanes sont actuellement utilisés [1]. Aussi, beaucoup de travaux de recherche ont été fait jusqu'à présent sur les composites à matrices thermoplastiques renforcées par des fibres végétales et ont prouvé le succès de leur applicabilité dans divers domaines d'applications techniques. En effet, les thermoplastiques tels que le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS) ont été mélangés avec diverses fibres végétales (telles que le bois, le kénaf, le lin, le chanvre, le coton, le sisal, le jute, le genêt d'Espagne, la pomme de pin ...etc.) pour fabriquer des composites [7].

Les composites à base de matrices polymères comme le PP, le PE et le PVC renforcés par des fibres de genêt d'Espagne ont été développés. Les résultats ont montré que les fibres de genêt traitées avec un agent de couplage de type silane ou par des solutions alcalines telles

que la soude et le permanganate de potassium ont augmenté sensiblement les propriétés des composites. Les fibres de Genêt d'Espagne se sont également révélées être des agents de nucléation efficaces pour le PP [7-9]. La pomme de pin est aussi une source importante de cellulose et est très répandue en zone méditerranéenne. Son abondance en fait une biomasse d'intérêt qui pourrait être valorisée en tant qu'agent de renforcement pour les matrices thermoplastiques.

De nombreuses études ont déjà été réalisées sur les nanocomposites classiques. Généralement l'incorporation de nanocharges dans un polymère conduit à des propriétés mécaniques élevées et à une résistance à l'humidité et au feu accrue par rapport aux composites fibreux. On peut donc supposer qu'en alliant un microrenfort (les fibres) à un nanorenfort (l'argile), les propriétés apportées par les deux renforts se combineront dans le matériau et créeront éventuellement une synergie. Cette idée commence à apparaître depuis ces dernières années mais peu de littérature existe sur ce sujet et encore moins sur les composites à fibres végétales [10].

Ce travail de thèse concerne l'élaboration et la caractérisation des matériaux composites à base de polypropylène renforcé par deux types de charges végétales : la pomme de pin (*PpF*) et le genêt d'Espagne (*SjF*). On sait que l'adhésion entre la matrice polymérique et les fibres végétales reste à améliorer. Pour résoudre ce problème, une opération de lavage des *PpF* et *SjF* par l'eau salée (NaCl) a été envisagée, avant de procéder aux traitements chimiques. Ainsi, les charges végétales ont été traitées par l'anhydride maléique et par un agent de couplage du type silane. L'adhésion fibres/matrice a également été améliorée par l'agent compatibilisant qui est le polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-AM). Des taux variables de montmorillonite organophile ont été aussi incorporés pour induire des modifications sur les propriétés globales des matériaux composites. Au terme de leur élaboration, les composites ont été soumis à plusieurs techniques de caractérisation à savoir structurale, mécanique, rhéologique, morphologique, thermique et environnementale.

La thèse est répartie en cinq principaux chapitres. Le premier chapitre est consacré à une analyse bibliographique sur les renforts végétaux et comporte une présentation sur les fibres végétales, leurs compositions chimiques, leurs structures et les différentes méthodes de leurs traitements de surface ainsi que leurs avantages et inconvénients. Ce chapitre expose aussi les caractéristiques des charges nanométriques ainsi que des généralités sur les composites et les nanocomposites à matrice polymérique à renfort végétal et nanométrique, notamment leurs intérêt, leurs procédés de mise en œuvre et leurs applications. Le deuxième chapitre présente, en premier lieu, les matériaux utilisés, ensuite les techniques d'analyses et

les conditions des essais de caractérisation ont été soigneusement décrites. Les résultats de caractérisations des charges végétales *PpF* et *SjF* avant et après le traitement sont présentés dans le troisième chapitre. Le quatrième chapitre de la thèse traite les résultats de la caractérisation des composites *PP/PpF* et *PP/SjF*. Le cinquième chapitre décrit l'effet de l'incorporation de la nanocharge sur les propriétés des composites. Enfin, le manuscrit s'achève par une conclusion générale et la présentation des principales perspectives inspirées de ce travail.

## **Références Bibliographiques**

- [1] A. K. Sinha, H. K. Narang, S. Bhattacha. Effect of alkali treatment on surface morphology of abaca fibre. *Mater. Today. Proc.* 2017; 4 (8): 8993–8996.
- [2] R. Alfredo, N. Sena, M. A. M. Araujo. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. *Ind. Crops. Prod.* 2013; 43 (1): 529–537.
- [3] A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview. *Compos. Interfaces.* 2001; 8 (5): 313–343.
- [4] J. M. Faulstich de Paiva, E. Frollini. Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: thermal analyses of fibers and composites. *Macromol. Mater. Eng.* 2006; 291 (4): 409–417.
- [5] Y. F. Shih, J. X. Cai, C. S. Kuan, et al. Plant fibers and wasted fiber/epoxy green composites. *Compos. Part. B-Eng.* 2012; 43 (7): 2817-2821.
- [6] G. Goncalves, P. A. A. P. Marques, R. J. B. Pinto, et al. Surface modification of cellulosic fibres for multi-purpose TiO<sub>2</sub> based nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 2009; 69 (7-8): 1051-1056.
- [7] S. Ikhlef, S. Nekkaa, M. Guessoum, et al. Effect of alkaline treatment on the mechanical and rheological properties of low-density polyethylene/spartium junceum flour composite. *ISRN. Polym. Sci.* 2012; 2012: 7 p.
- [8] S. Nekkaa, M. Guessoum, R. Benamara, et al. Influence of surface flour treatment on the thermal, structural and morphological properties of polypropylene/spartium Junceum flour composites. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2013; 52 (2): 175–181.
- [9] S. Bouhank, S. Nekkaa. Effects of chemical treatments on the structural, mechanical and morphological properties of poly(vinyl chloride)/Spartium junceum fiber composites. *Cell. Chem. Technol.* 2015; 49 (3): 375–385.
- [10] R. M. Shahose, M. R. Ishak, M. S. Salit, et al. Effect of organo-modified nanoclay on the mechanical properties of sugar palm fiber-reinforced polyester composites. *Bioresources.* 2018; 13 (4): 7430-7444.

*Chapitre I*  
*Synthèse Bibliographique*

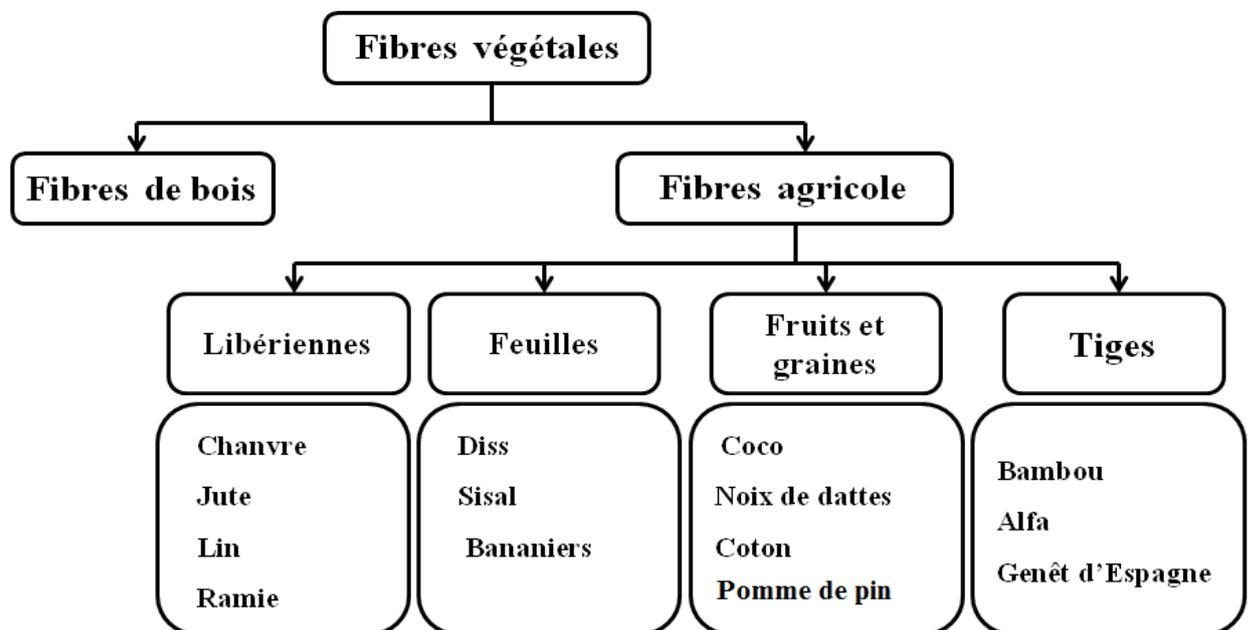
## Chapitre I

### Synthèse Bibliographique

Dans cette synthèse bibliographique, nous nous sommes essentiellement focalisées sur les composites matrice thermoplastique/fibres végétale/argile, et avons donné les caractéristiques ainsi que certaines définitions structurales des fibres végétales, des argiles et de la matrice polypropylène.

#### I.1. Fibres végétales

Les fibres végétales sont de plus en plus étudiées afin d'être employées comme renfort dans les matériaux composites et ce raison de leur biodégradabilité ainsi que leur abondance. Ces fibres peuvent être classées selon leur provenance et leur forme. Les principales catégories sont : les fibres libériennes extraites du liber des plantes (lin, chanvre, jute, ramie), les fibres issues de graines et des fruits (coton, noix de coco), les fibres issues de feuilles (sisal, bananiers) et les fibres dures extraites des tiges des plantes (bambou, alfa, Genêt d'Espagne) (figure I.1). Dans plusieurs applications, il existe une grande variété de fibres végétales qui peuvent être utilisées pour le renforcement ou comme charges [1-3].



**Figure I.1.** Classification des fibres végétales [4, 5]

L'Algérie a une grande richesse en fibres végétales ; il existe de nombreux types des fibres naturelles telles que l'Alfa, le Genêt d'Espagne, le pin, le Diss, la paille de blé et les fibres de palmier dattier qui peuvent être utilisées comme renfort de matériaux composites. Malheureusement, ces fibres restent presque inexploitées comme c'est le cas de celles des

pommes de pin, des noix de datte...etc.. Pour optimiser le profit environnemental, il est nécessaire de les exploiter comme charges pour développer les propriétés des matériaux biocomposites [6]. On présente ci-après les caractéristiques générales des fibres végétales qui sont étudiées dans cette thèse.

➤ **Genêt d’Espagne**

Le Genêt d’Espagne « *Spartium Junceum L.* » appartient à la famille Fabacées (ou Papilionacées), se trouvant dans les régions méditerranéennes, plus particulièrement en Europe et en Afrique du Nord et aussi en Asie occidentale. C’est un arbrisseau ou petit arbuste aux fleurs jaune-vif ayant des tiges cylindrasses qui restent vertes une bonne partie de l’année. Il supporte des feuilles peu nombreuses à disposition éparses de 2 à 3 cm de long, linéaires oblongues, sessiles et étroites qui tombent au milieu de l’été. Les fleurs apparaissent de mai à juin en grappes au sommet des rameaux. L’arbrisseau peut atteindre 2 à 3 mètres de haut. Les tiges de Genêt d’Espagne sont utilisées en vannerie et produisent des fibres pour la fabrication des cordages et toiles grossières (figure I.2). En Algérie, il est connu sous le nom de « Tertak » [7-9].



**Figure I.2.** Le Genêt d’Espagne [8].

➤ **Pomme de pin**

Les Pinus appartiennent à la famille des Pinaceae « *Pinus pinea L.* », répartie dans le monde entier et essentiellement autour des côtes méditerranéennes [10], plus particulièrement en Afrique du nord et en Espagne. En Algérie, les Pinus font partis de la richesse floristique à cause de la nature du climat et du sol qui s’y prête bien. Ce sont des arbres persistants, souvent penchés et peu droits. La cime est assez écrasée, irrégulière et clair monoïques, Les

feuilles sont des aiguilles par deux, fines, aiguës souples, de 6 à 10 cm, appliquées le long des pousses et surtout groupées en pinceaux à l'extrémité des rameaux [11, 12]. Les Pinus sont connus localement sous le nom vernaculaire de : « Senouber » [13].

La pomme de pin est le fruit de pin. Elle a une forme ovoïde-conique aiguë, pointue et incurvée, et est formée d'écaillés dures et épaisses faites de bois (figure I.3). Elle met quatre ans à murir. Les pommes de pin ont les dimensions 6-8 cm de long et 2-4 cm de large et sont souvent isolées ou groupées par deux ou trois. Le cône est de couleur rouge-brune et est une ressource renouvelable et de grandes quantités sont produites annuellement [14, 15].



Figure I.3. Image de pomme de pin [16].

### I.1.1. Structure et composition chimique

Les fibres végétales sont des matériaux multicouches qui forment la lamelle mitoyenne, la paroi primaire et la paroi secondaire. La paroi secondaire contient une grande proportion de microfibrilles de cellulose, et est composée de trois couches (S1, S2, S3) (figure I.4).

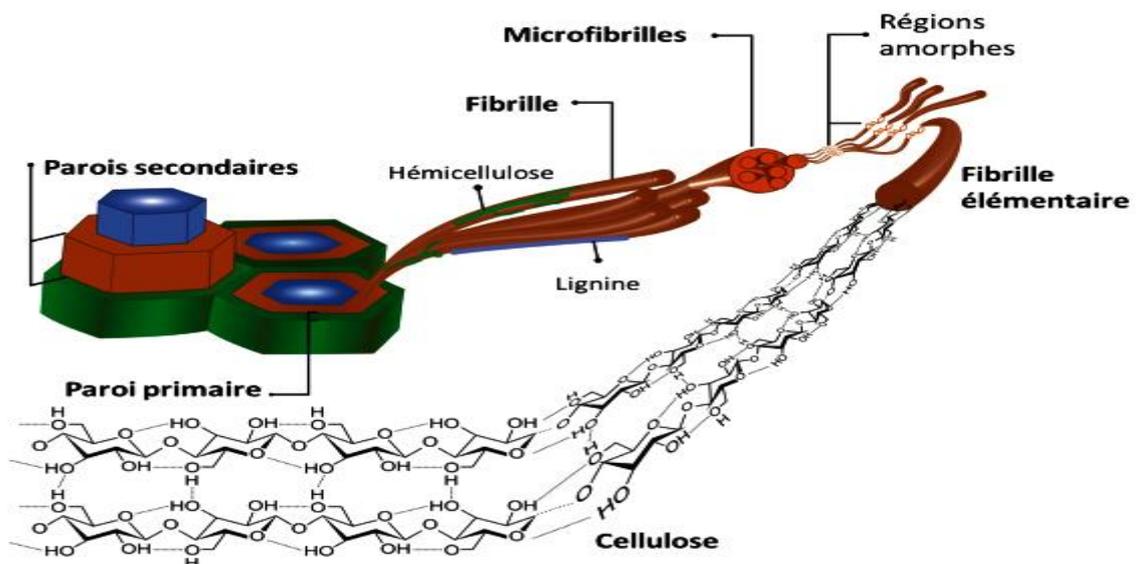


Figure I.4. Structure des fibres végétales [17].

Les microfibrilles sont enroulées en spirales hélicoïdales autour de l'axe de la fibre, formant par rapport à celui-ci ainsi un angle  $\theta$  appelé angle microfibrillaire (figure I.5). L'orientation des microfibrilles par rapport à l'axe de la cellule joue un grand rôle dans les propriétés mécaniques (le module d'Young, le coefficient de Poisson et la résistance à la traction) [18].

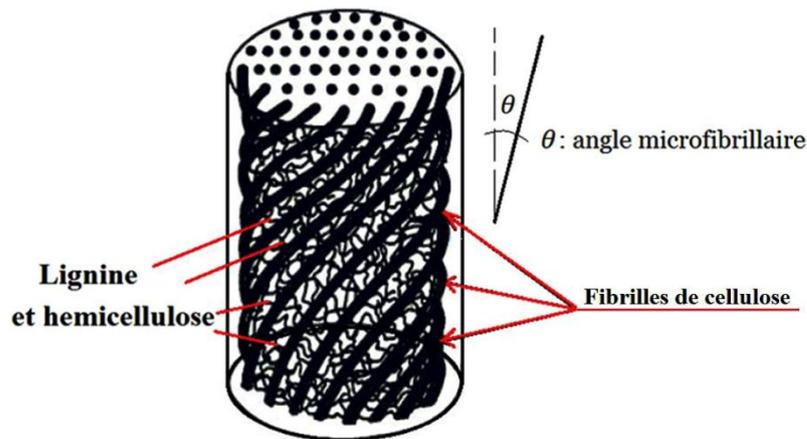


Figure I.5. Angle des microfibrilles d'une fibre végétale [19].

Les fibres végétales sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine en proportions différentes. Le tableau I.1 donne le pourcentage des constituants pour quelques fibres courantes. Ces pourcentages peuvent changer selon les conditions climatiques, l'âge et la nature de la fibre et des conditions de croissance [20].

Tableau I.1. Composition chimique de quelques fibres végétales [21-26].

	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Pectine	Autres
<b>Alfa</b>	45	-	23	25	7
<b>Jute</b>	58-63	20-24	12-15	-	-
<b>Sisal</b>	65-68	10-12	9,9-14	-	-
<b>Palmier de datte</b>	32-35,8	24,4-29,1	26,7-28,1	-	7
<b>Genêt d'Espagne</b>	44,5 ±0,2	16,3 ±0,1	18,5 ±0,3	13,3 ±0,1	4,0 ±0,2
<b>Pomme de pin</b>	43,8 ±2,0	27,2 ±0,1	22,1 ±1,3	-	0,4 ±0,1

➤ **La cellulose** est le biopolymère le plus abondant sur terre et est constituée d'un homopolysaccharide linéaire dont le motif répétitif est le cellobiose (figure I.6). Ce dernier est constitué d'unités D-glucopyranose, reliées entre elles par des liaisons  $\beta$ -1,4 [27]. Les chaînes de cellulose sont liées par des ponts hydrogènes intra- et intermoléculaires et des liaisons de type Van der Waals [28]. La cellulose a des régions cristallines et amorphes, la région

cristalline est considérée comme une micro-fibrille. Elle forme l'unité structurale de base des fibres végétales.

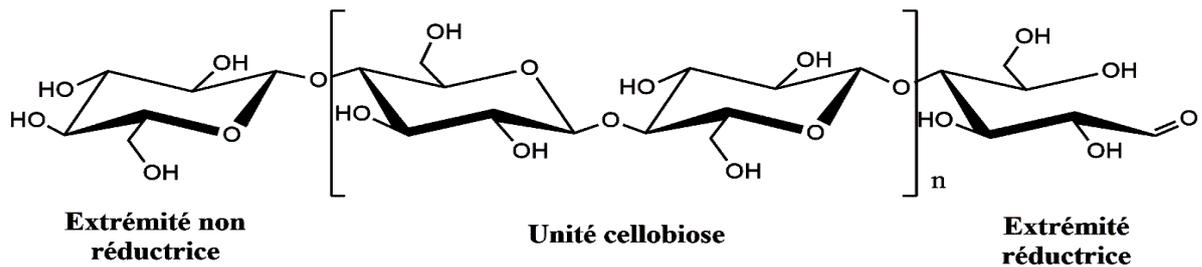


Figure I.6. Molécule de la cellulose [29].

➤ Les **hémicelluloses** qui sont également des polysaccharides, ont une structure ramifiée. Ils sont constitués d'une chaîne principale composée d'unités glucose liées en  $\beta$  (1-4) et de courtes chaînes latérales composées de xylose, galactose et fructose (figure I.7). les hémicelluloses jouent le rôle de compatibilisant à l'interface entre ces deux éléments [19].

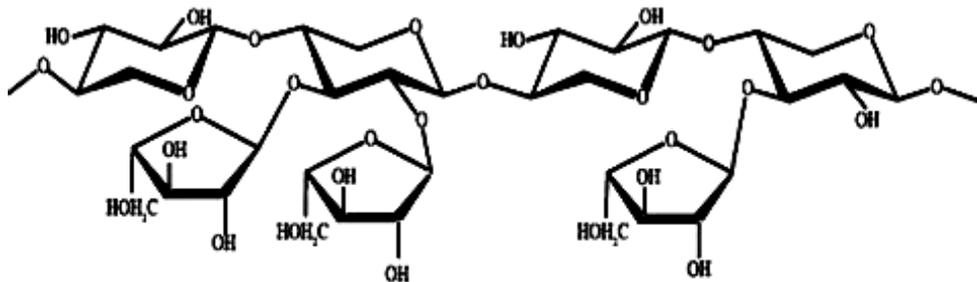


Figure I.7. Molécule d'hémicellulose [19].

➤ La **lignine** est constituée d'un réseau tridimensionnel d'unités de phényle propane provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropénoïques (l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique) (figure I.8). La lignine joue le rôle d'une matrice enrobant la cellulose, qui est une structure très rigide apporte de la rigidité, de l'hydrophobie et une bonne résistance à la décomposition [6].

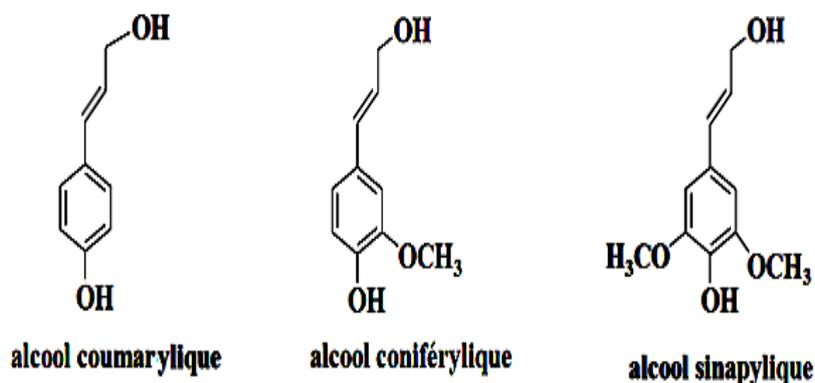


Figure I.8. Constituants de la lignine [30].

➤ Les **pectines** sont une famille de polysaccharides complexes qui contiennent un enchaînement d'unités d'acide  $\alpha$ -D-galacturonique liées entre elles par des liaisons  $\alpha$  (1-4), interrompues par la présence d'unités L-rhamnopyranose (figure I.9). Les pectines portent aussi des substances non sucrées, essentiellement le méthanol, l'acide acétique, l'acide phénolique et parfois des groupes amides [30].

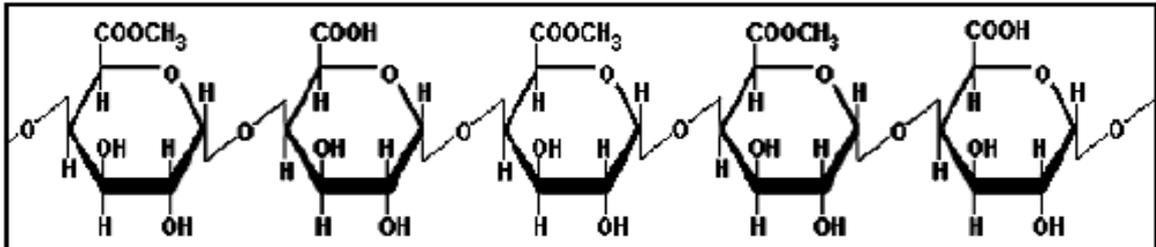


Figure I.9. Structure de la pectine [30]

### I.1.2. Avantages et inconvénients des fibres végétales

Les fibres naturelles 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. Les matériaux composites à base des fibres végétales présentent plusieurs avantages dont on peut citer [31] :

- Faible coût;
- Propriétés mécaniques élevée (Résistance et rigidité);
- Biodégradabilité;
- Non abrasif pour les outillages;
- Neutre pour l'émission de CO<sub>2</sub>;
- Faible consommation d'énergie pour leur production;
- Pas de résidu après incinération;
- Non irritant lors de la manipulation des fibres;
- Bonne isolation thermique et acoustique;
- Faible densité.

Mais aussi, ils présentent des inconvénients:

- Fort comportement hydrophile;
- Faible stabilité dimensionnelle;
- Faible tenue thermique (200 à 230°C);
- Comportement anisotrope ;
- Valorisation de la qualité dépendant des conditions de croissance de la plante;
- Demande un contrôle pour une application industrielle;
- Renfort discontinu.

### I.1.3. Modification de surface des fibres végétales

Les composants principaux des fibres végétales, à savoir la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, possèdent un grand nombre de groupes hydroxyles les rendant particulièrement hydrophiles. Ces fibres sont donc incompatibles avec les polymères qui sont hydrophobes et apolaires. Cette incompatibilité rend l'obtention d'une interface cohésive difficile et par conséquent les composites s'en trouvent fragilisés. La qualité de l'interface fibre-matrice est importante pour obtenir des matériaux composites performants. Pour cette raison-là, il est donc très souvent nécessaire de modifier la surface des fibres [32, 33, 23].

Dans la bibliographie on trouve plusieurs méthodes de modification des fibres végétales ; les méthodes physiques (corona, plasma, rayon gamma...etc.) permettent d'améliorer la mouillabilité des fibres [34, 35], alors que les méthodes chimiques (mercerisation, estérification, agent de couplage...etc.) visent essentiellement à réduire la polarité des fibres ainsi que d'augmenter le taux massique de cellulose, de favoriser la séparation des fibres élémentaires et la distribution des fibres dans la matrice [36-38, 32].

#### ➤ Traitement alcalin

Le traitement alcalin des fibres végétales, appelé aussi mercerisage, est la méthode la plus largement utilisée. La définition standard du mercerisage proposée par la norme ASTM D 1965 est la suivante: procédé qui consiste à soumettre une fibre textile à une interaction avec une solution aqueuse concentrée d'une base forte, dans le but de provoquer un gonflement important résultant en des changements dans la structure fine, la dimension, la morphologie et les propriétés mécaniques. Il est souvent utilisé pour éliminer la lignine, l'hémicellulose et de supprimer les impuretés résiduelles de la fibre (figure I.10). En plus, après le traitement à la soude (NaOH), beaucoup de groupes -OH sont présents sur la surface des fibres et on peut donc traiter les fibres facilement avec d'autres constituants chimiques comme par les silanes, l'acide acétique..... [33,39].



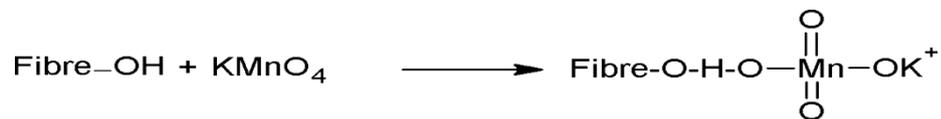
**Figure I.10.** Schéma de la réaction entre la fibre végétale et NaOH [40].

**Ren et al.** [41] ont étudié l'effet du traitement alcalin sur les propriétés, mécaniques de la fibre de kéraf. Les fibres ont été traitées par NaOH à différentes concentrations de 1, 2 et 3%. Les résultats ont mis en évidence une augmentation de la rugosité et la résistance à la traction après le traitement. **Senthamarai Kannan et al.** [42] ont étudié les effets du traitement alcalin des fibres d'Acacia sur les propriétés structurales et thermiques. Les fibres ont été

traitées par une solution de NaOH à différentes concentrations (2% et 5%) pendant 30 min. Les résultats ont montré que le traitement a diminué la partie amorphe et amélioré l'indice de cristallinité et la stabilité thermique de la fibre. L'indice de cristallinité de la fibre non traitée, traitée par 2 et 5% de NaOH a été estimé de 65,38%, 69,94% et 74,76%, respectivement. La stabilité thermique de la fibre traitée était meilleure que celle de la fibre non traitée.

#### ➤ Permanganate de potassium

Le traitement par le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) est reporté comme étant l'une des meilleures méthodes pour améliorer la liaison à l'interface fibre/polymère. Le principe est basé sur l'immersion des fibres dans une solution de  $\text{KMnO}_4$  à différentes concentrations dans l'acétone pour un temps de traitement de 1 à 3 min, après prétraitement alcalin. Une réduction du caractère hydrophilique des fibres et du taux d'absorption d'eau des composite à fibres traitées avec l'augmentation de la concentration du  $\text{KMnO}_4$  (figure I.11) [43].



**Figure I.11.** Schéma de la réaction entre la fibre et le permanganate de potassium [40]

**Mohammed et al.** [44] ont étudié l'influence du traitement de surface des fibres de palmier à sucre sur les propriétés des composites à base de polyuréthane. La fibre a été traitée par le  $\text{KMnO}_4$  à différentes concentrations (0,033 ; 0,066 et 0,125%) après un prétraitement par une solution de NaOH à une concentration de 6%. Les résultats ont montré que la concentration 0,125% de  $\text{KMnO}_4$  a donné le meilleur résultat pour l'essai de traction.

#### ➤ Agents de couplage

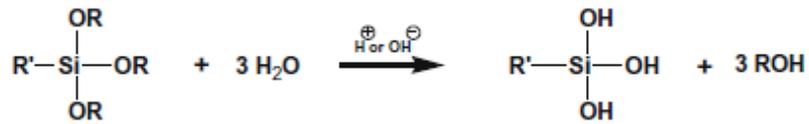
La méthode de couplage chimique est la méthode la plus importante des techniques de modification chimique, car elle améliore la compatibilité et l'adhésion entre les fibres naturelles polaires et les matrices polymères non polaires. Le rôle de l'agent est de faire un pont entre les renforts et la matrice grâce aux groupes fonctionnels qui réagissent avec les groupes hydroxyles de la cellulose et de la lignine. Les agents de couplage se classent en trois grandes catégories: les composés organiques (les anhydrides et les amides), inorganiques (les silicates) et les hybrides organiques-inorganiques (les silanes et les titanates) [45].

#### ➤ Agents de couplage silane

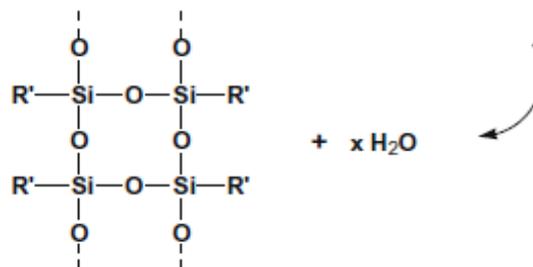
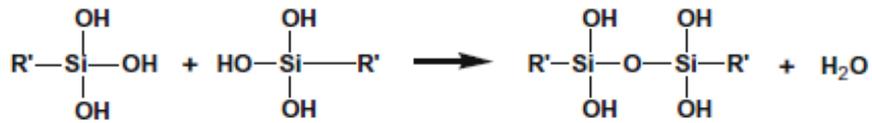
La modification des fibres végétales par les silanes se fait par la réaction chimique qui est décrite sur la figure I.12. La réaction des alcoxy-silanes avec les groupes hydroxyles de la cellulose se fait en milieu aqueux acide ou basique. L'absorption de silane dépend de plusieurs

facteurs, comme la température, le pH, le temps d'hydrolyse et la fonctionnalité. Les silanols peuvent former des polysiloxanes par la réaction avec les groupes hydroxyles de la fibre [43, 4]. Cette modification est très étudiée dans la bibliographie.

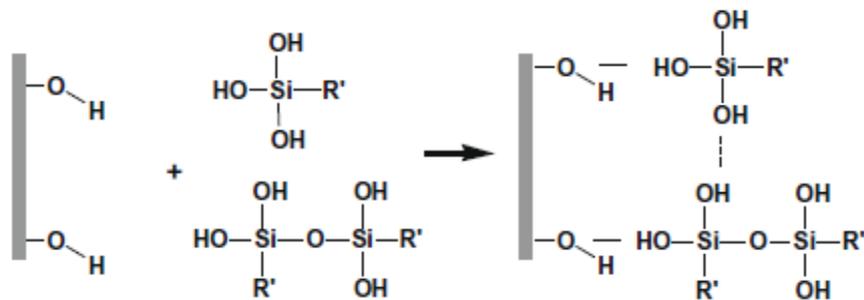
(a) Hydrolyse



(b) Auto-condensation



(c) Adsorption



(d) Greffage

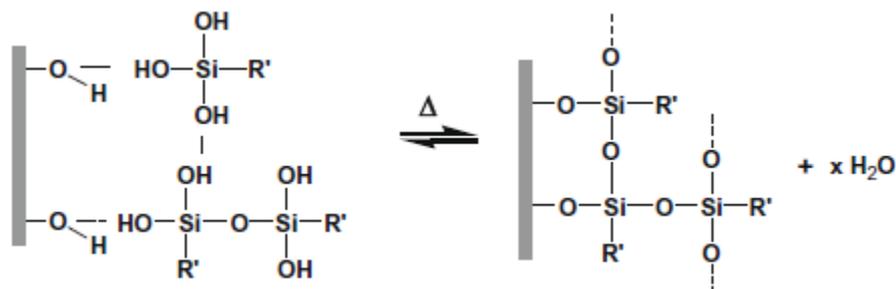


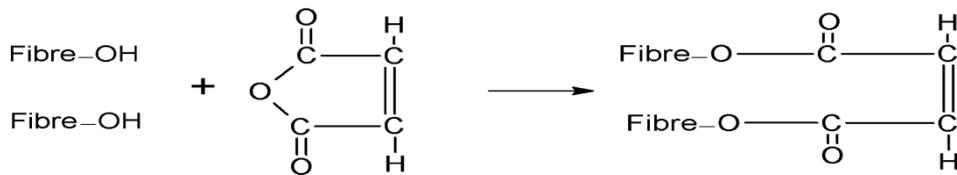
Figure I.12. Schéma de la réaction entre la fibre végétale et le silane [33]

**Lui et al. [46]** se sont intéressés à l'étude des propriétés mécaniques de composites renforcés par les fibres de déchets de maïs. Les fibres ont été traitées par le silane (Aminopropyltriéthoxysilane,  $\gamma$ APS, KH-550) à la température ambiante pendant 1h pour différentes concentrations (1, 5, 9, et 13%). Les résultats ont montré que les fibres traitées ont une faible quantité de lignine et d'hémicellulose et un indice de cristallinité ( $I_c$ ) et une taille des cristallites des fibres élevés. Le traitement avec 5% de silane a présenté une résistance à la traction plus élevée de  $223,33 \text{ MPa} \pm 41,22 \text{ MPa}$  et un module d'Young de  $18,98 \text{ GPa} \pm 2,43 \text{ GPa}$ . Le traitement au silane peut également améliorer la liaison interface fibre-matrice et augmenter la résistance aux chocs des composites. **Seki et al. [47]**, ont également traité la fibre de *Conium maculatum* par 5% de tétraéthoxysilane à la température ambiante pendant 3h pour améliorer les propriétés des fibres de *Conium maculatum*. Le traitement par le silane a diminué la cristallinité de la fibre dans la glycopyranose Les températures de dégradation thermique de fibres ont été améliorées après le traitement. **Babak et al. [48]** ont étudié l'effet du traitement par le silane sur les propriétés des composites fibres de lin/époxy. Les fibres ont été modifiées avec 3% de 3-Aminopropyltriméthoxysilane (APTMS) dans une solution méthanol/eau (80/20). Les résultats ont montré que l'adhésion fibre/matrice a été améliorée dans les composites à fibres traitées. De plus, l'absorption d'eau était significativement réduite (de 20%) dans les composites renforcés par les fibres traitées par rapport à ceux à fibres non traitées.

#### ➤ Anhydrides maléiques

Les traitements aux anhydrides comme l'anhydride maléique (AM), l'anhydride succinique (AS) et autres sont couramment utilisés dans les composites. Les anhydrides possèdent deux groupes fonctionnels (figure I.13). Les deux groupes carboxyles (-COO-) peuvent se lier à la fibre par estérification ou liaison hydrogène. L'AM, quant à lui, contient, en plus des carboxyles, une double liaison carbone-carbone (C=C) qui permet d'augmenter la réactivité au greffage [45, 49]. **Hong et al. [50]** ont étudié l'effet du traitement de la fibre de jute par l'anhydride maléique. Ils ont démontré que les groupes C=O de l'AM sont liés à la cellulose du jute. **Mishra et al. [51]** ont étudié les propriétés mécaniques des composites à base de polystyrène et trois types des fibres végétales (Banane, chanvre et sisal) qui ont été modifiées par l'anhydride maléique à une concentration de 2 %m dans le xylène. Les résultats ont montré que les composites avec les fibres traitées présentent une amélioration significative du module d'Young, du module de flexion, de la résistance au choc et de la dureté Shore-D en comparaison avec les composites à fibres non traitées. Ceci est attribué à la

bonne adhésion entre les fibres traitées et la matrice polymérique. Cependant, la chaîne hydrocarbonée de l'AM est plus courte que celle qui réagit chimiquement à leurs deux extrémités, avec la fibre d'un côté et avec le polymère de l'autre côté. L'AM utilisé dans des copolymères greffés (polyéthylène (PE-g-AM), polypropylène (PP-g-AM) et styrène-éthylène-butylène styrène (SEBS-g-MA)) améliore l'adhésion. Le polypropylène modifié à l'anhydride maléique PP-g-AM est certainement le copolymère greffé le plus largement utilisé dans les composites à fibres végétales [45, 49].



**Figure I.13.** Schéma de la réaction entre la fibre et l'anhydride maléique [40].

**Cantero et al.** [52] ont rapporté l'effet du traitement des fibres de lin sur les propriétés des composites à matrice polypropylène. La modification de fibre a été réalisée par différents agents de couplage: l'AM, le PP-g-AM et le vinyltriméthoxysilane (VTMO). Les résultats de la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) ont montré la formation d'un groupement ester entre le groupe hydroxyle de la cellulose et l'agent de couplage dans la zone 1800-1600  $\text{cm}^{-1}$ . Un pic intense apparaît à 1735  $\text{cm}^{-1}$ , relié au groupement carbonyle (C=O) de l'acétyle des hémicelluloses dans la fibre de lin. Aussi le traitement par l'anhydride maléique a montré un pic intense environ de 1735  $\text{cm}^{-1}$  dû à la réaction d'estérification. Le PP-g-AM présente aussi un nouveau groupe dû à l'ester à 1740  $\text{cm}^{-1}$ . **Nishitani et al.** [53], ont indiqué l'effet de l'addition du PP-g-AM sur les propriétés tribologiques des composites à base de polyamide 10 (PA10) et la fibre de chanvre. Les résultats du microscope électronique à balayage (MEB) ont montré une meilleure interaction à l'interface entre la fibre et le PA10 et la bonne dispersion de la fibre dans le polymère.

Tableau I.2. Avantages et inconvénients des traitements chimiques des fibres végétales [54].

Traitement	Avantages	Inconvénients	Remarques
<b>Alcalin</b>	- Fibres rugueuses et meilleures propriétés mécaniques - Interface fibre/matrice plus forte	L'augmentation de la concentration de plus de 6% et le temps d'immersion à plus de 24 h endommagent les fibres et réduit la résistance à la traction.	La concentration de NaOH, le temps de traitement et la température influent sur le traitement
<b>KMnO<sub>4</sub></b>	- Fibres rugueuses et meilleure l'adhésion fibre/matrice	- Utilisation de produits chimiques dangereux, - Pollution de l'environnement	La concentration maximale est 4% pour obtenir une bonne résistance mécanique.
<b>Silanes</b>	- Rigidité supérieure, - Absorption d'eau par les fibres réduite.	-Diminution de la résistance à la traction à cause des microfibrilles de la cellulose	Plus efficace avec le traitement physique
<b>PP-g-AM</b>	- Meilleure l'adhésion fibre/matrice, - Absorption d'eau faible, - Meilleure stabilité thermique et bonnes propriétés mécaniques des composites.	-Concentration élevée de l'initiateur, - Influence de la température sur l'effet de greffage.	AM est un groupe fonctionnel important en raison de son coût, de son rendement et de sa disponibilité.

## I.2. Les argiles

Le terme générique, « argile » est couramment utilisé pour désigner différentes roches sédimentaires et cristaux présentant une forte teneur en minéraux. Selon leurs compositions et concentrations en minéraux, les différentes argiles ont des structures et des propriétés différentes. Les argiles peuvent être appliquées dans plusieurs domaines comme la fabrication de matériaux de construction, le cosmétique, la pharmaceutique, la dépollution des eaux ou le stockage des déchets y compris les déchets nucléaires [55, 56].

### I.2.1. Structure des argiles

Les argiles se distinguent les unes des autres de par leur composition ainsi que leur structure. D'un point de vue géologique, une argile est un minéral dont la granulométrie est inférieure à 4 micromètres. Les argiles utilisées en thérapeutique sont de nature phyllosilicate, en feuillets hydratés d'alumine finement cristallisés, un feuillet est formé de deux ou trois couches (figure I.14). Il existe deux types de couches [55] :

➤ **La couche tétraédrique T** est formée de tétraèdre  $Si^{4+}$  entouré de quatre anions  $O^{2-}$  ou  $OH^-$  aux sommets.

- **La couche octaédrique O** est constituée par des ions  $Al^{3+}$  entourés de six anions  $O^{2-}$  ou  $OH^-$ .

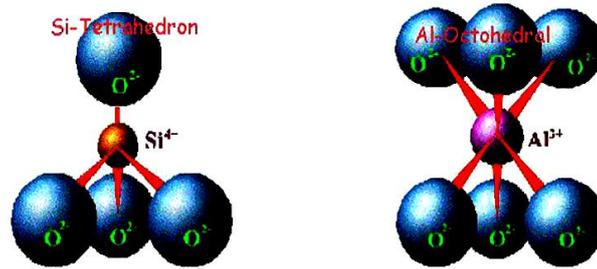


Figure I.14. Structure tétraédrique et octaédrique des couches d'argile [57]

### I.2.2. Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles, la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Elles sont classées en quatre groupes [58]:

- **Les minéraux de type 1:1 (ou T-O)** : Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. Son épaisseur d'environ  $7,1 \text{ \AA}$ . Ce type correspond au groupe de la kaolinite.
- **Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T)** : Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. Son épaisseur varie de  $10$  à  $15 \text{ \AA}$  selon le contenu de l'inter feuillet. Ce type correspond aux groupes de la montmorillonite, talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas.
- **Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O)** : Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres. Son épaisseur d'environ  $14 \text{ \AA}$ . Ce type correspond au groupe des chlorites.
- **Les minéraux interstratifiés** : Les minéraux interstratifiés sont formés d'empilements réguliers ou irréguliers de feuillets de deux types différents. Ainsi, lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le comportement s'avérera gonflant. C'est le cas de la montmorillonite-kaolinite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-micas, et l'illite-montmorillonite.

La montmorillonite est une argile dioctaédrique de charge superficielle négative due essentiellement à la substitution du silicium Si de la couche tétraédrique par l'aluminium Al et de la substitution de l'aluminium de la couche octaédrique par Mg, Fe, Zn, ou Ni. Le défaut de charge créé par cette substitution sera neutralisé par des cations mobiles et facilement échangeables comme  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  .....etc. [59]. La structure cristalline de la maille de montmorillonite est présentée sur la figure I.15.

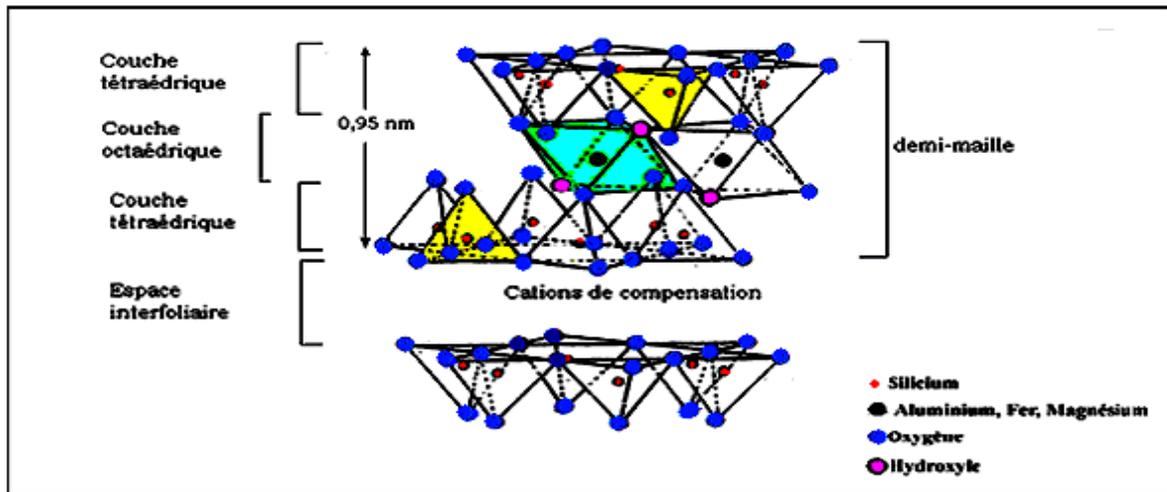


Figure I.15. Structure cristalline de la montmorillonite [58].

Cette organisation, à l'échelle atomique, peut être considérée comme un premier niveau de structure. L'étude de ce minéral fait apparaître la notion d'organisation multi-échelles (figure I.16) :

- **Le feuillet** : Chaque feuillet, résultant de l'enchaînement d'une demi-maille dans les directions x et y, peut être assimilé à une lamelle ayant des dimensions de l'ordre du nanomètre d'épaisseur et du micron de dimensions latérales et se révélant relativement souples et déformables [60].
- **La particule primaire** : est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. Il présente un désordre dans le plan (x; y) mais sont tous perpendiculaires à la direction z [57].
- **L'agrégat** : La forme plus sphérique, est formée d'un assemblage de particules primaires dans toutes les directions. Sa taille est alors généralement comprise entre 0,1 et 10 micromètres, définissant la granulométrie de la poudre initiale. Cette organisation multi-échelles joue un rôle important, notamment en ce qui concerne la rhéologie [60].

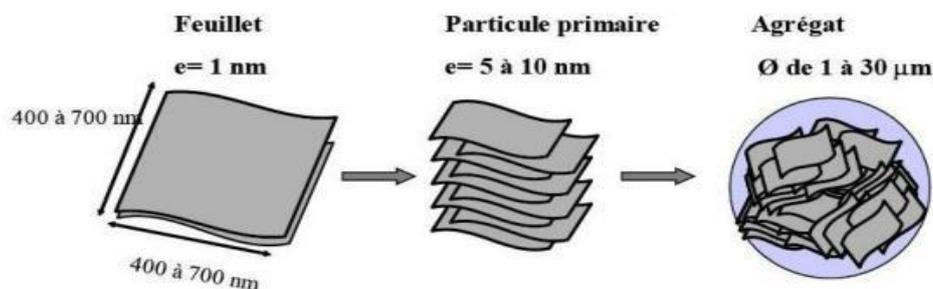


Figure I.16. Structure multi-échelle de la montmorillonite [61].

**I.2.3. Modification des argiles**

La modification des propriétés surfaciques des argiles est une première étape indispensable pour la fabrication des nanocomposites polymère/argile. La présence des cations compensateurs hydratables rend la montmorillonite hydrophile. La dispersion de ses feuillets dans un milieu organique est donc impossible. Il convient donc de modifier cette propriété si nous voulons disperser la montmorillonite dans une matrice polymère et obtenir les gains de propriété apportés par la géométrie anisotrope et la grande surface d'interactions des feuillets. Cette modification peut être réalisée par plusieurs méthodes:

- L'échange cationique;
- Le greffage d'organosilanes;
- L'utilisation de polymères polaires ou copolymères à blocs.

Ces différents traitements de surface seront utiles pour des applications différentes, variant en fonction du couplage avec la matrice et en fonction de la dispersion de la charge, et les propriétés résultantes (stabilité thermique, propriétés mécaniques et barrières) des nanocomposites finaux. Toutefois, la méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange cationique. C'est avec cette technique que l'argile organophile commerciale que nous utiliserons a été réalisée [62, 63].

**I.3. Matrices polymères**

La matrice peut être polymérique, métallique ou céramique. Généralement la matrice peut prendre la forme de presque tous les matériaux. Le rôle de la matrice est de transmettre les efforts mécaniques aux fibres et d'assurer leurs protections chimiques et de donner la forme au produit final. Cependant, les matrices polymériques sont les plus utilisées puisqu'elles représentent plus de 99% des matériaux composites. Les matériaux polymères sont des matériaux viscoélastiques. Pour utiliser un polymère comme matrice dans les composites à base de fibres végétales, il faut assurer la compatibilité des propriétés hygro-thermiques entre la fibre et la matrice. Il existe deux types de matrices polymères utilisés pour la fabrication des composites fibres végétale/polymère : les thermodurcissables et les thermoplastiques [64, 65].

**I.3.1. Thermodurcissables**

Ce sont des liquides solidifiés par une réaction de polymérisation le plus souvent déclenchée à l'aide d'un durcisseur. Les molécules d'un polymère thermodurcissable sont chimiquement liées par des liaisons covalentes et donc théoriquement établies de manière irréversible. Elles sont généralement les plus employées de par leur plus grande facilité de

mise en œuvre. Plus rigides et résistantes que les résines thermoplastiques, elles sont en contrepartie moins résistantes à la fissuration et moins facilement recyclables que ces dernières [66].

### I.3.2. Thermoplastiques

Les composites à matrice thermoplastique occupent une place de plus en plus importante dans de nombreux secteurs (automobile, emballage). En effet, ils possèdent de nombreux avantages par rapport à leurs homologues thermodurcissables notamment une meilleure tenue au choc, ainsi qu'une bonne résistance à l'endommagement. Les thermoplastiques peuvent être refondus et ainsi être réellement recyclés et non simplement valorisés thermiquement.

Les molécules sont de structure linéaire ou ramifiée et maintenues par de faibles liaisons secondaires (forces intermoléculaires), telles que les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogènes, brisées par la chaleur mais de façon réversible. Un des avantages de ce type de résine est que les granulés peuvent être stockés à température ambiante pour une durée théoriquement illimitée. Le choix d'un thermoplastique dépend fortement de sa température de transition vitreuse et de son prix. Les thermoplastiques eux-mêmes sont divisés en plusieurs familles : les polyoléfines, les polystyrènes, les polymères à base de polychlorure de vinyle (PVC) et les acryliques. La famille la plus utilisée est celle de polyoléfines telles que le polyéthylène haute densité (PEHD), le polyéthylène basse densité (PEBD) et polypropylène (PP) du fait de leur faible coût. Par ailleurs, la température de mise en œuvre de ces thermoplastiques est inférieure à 220°C, ce qui permet d'éviter la dégradation thermique des fibres naturelles [45, 17, 66].

**Tableau I.3.** Propriétés de certains thermoplastiques [67].

Polymères	Densité	Température de transition vitreuse (°C)	Température de fusion (°C)	Module d'Young (GPa)	Contrainte maximale en traction (MPa)
<b>PP</b>	0,899 – 0,92	(-23) - (-10)	160 - 176	0,995 – 1,776	26 – 41,4
<b>PEHD</b>	0,94 - 1,00	(-133) - (-100)	120 - 140	0,413 – 1,49	14,5 - 38
<b>PEBD</b>	0,91- 0,925	-125	105 - 116	0,055 – 0,38	4 – 18,6
<b>PVC</b>	1,39	75 – 105	160 - 220	3,78	31 – 60

Dans notre travail, nous nous sommes particulièrement intéressés au polypropylène. Le polypropylène (PP) est une polyoléfine linéaire obtenue par polymérisation Ziegler-Natta ou la catalyse métallocène du monomère propylène. Il est classé en trois types en fonction de la

position du groupe méthyle : le PP syndiotactique (sPP) et le PP atactique, mais c'est la forme isotactique (iPP) qui est la plus répandue [67]. En comparant le PP et les thermoplastiques précédents, le PP possède la densité la plus faible. De plus, le PP est insensible aux effets de l'eau et de l'humidité et ne contribue donc pas à diminuer les propriétés des composites. Sa température de mise en œuvre est compatible avec la température d'utilisation des fibres lignocellulosiques (< 200°C). Ainsi, d'un point de vue économique (tableau I.3), les propriétés du PP répondent aux critères d'une matrice qui peut être utilisée dans les composites à base des fibres végétales [68].

#### **I.4. Composites polymère/fibre végétale**

Un matériau composite est par définition l'association de plusieurs composants élémentaires de natures différentes conférant un ensemble de propriétés qu'aucun des composants pris seul ne possède à l'échelle macroscopique. C'est donc un produit hétérogène dont les propriétés sont un dépassement des caractères originels. Les composites polymériques sont composés de la matrice, qui lie les fibres du renfort et donne la forme du produit réalisé ; du renfort, qui constitue l'armature, ou le squelette et des additifs, nécessaires pour assurer une adhérence suffisante entre le renfort fibreux et la matrice [66].

L'utilisation des fibres naturelles comme renfort de matériaux composites, s'inscrit depuis de nombreuses décennies dans une démarche d'éco-conception et se justifie pour :

- Valoriser une ressource locale dans des pays industrialisés ou peu industrialisés, les composites à fibres naturelles ouvrant ainsi de nouveaux débouchés aux produits agricoles ;
- Développer des matériaux et des technologies prenant en compte l'impact sur l'environnement. Les fibres naturelles sont produites et se recyclent naturellement sur terre depuis des millions d'années (matériaux biodégradables et renouvelables par culture) [18, 6].

##### **I.4.1. Facteurs influant sur les propriétés des composites polymère/fibre végétale**

La performance des composites renforcés de fibres végétales repose sur certains paramètres dont l'influence de la nature et du taux de fibres, la dispersion et l'orientation de la fibre et l'adhésion fibre/matrice [69].

##### ➤ **Influence de la nature et du taux de fibres**

Le renfort d'un matériau composite est une substance relativement inerte ajoutée à certains polymères en proportion variant de 5 à 60%, en vue d'améliorer les propriétés mécaniques. D'après la littérature, il est assez peu fréquent de trouver des composites fabriqués qui contiennent un pourcentage de fibres supérieur à 50-60%, sans rencontrer de nombreuses difficultés lors du moulage. Plusieurs études ont montré qu'à partir d'un taux de

50% en fibres, le matériau devient rugueux et la surface présente des ruptures. L'augmentation de la proportion de fibres végétales a aussi pour conséquence directe la multiplication de problèmes liés à l'usage d'un matériau biologique hygroscopique et putrescible [45].

**Mohammad [70]** a étudié des composites polypropylène/fibres de kraft (10 à 60% en poids de fibres) contenant du PP-g-AM. Il a constaté que la contrainte augmente avec la teneur en fibres jusqu'à 50% en poids, mais une diminution est observée pour 60% en poids, qui pourrait être due à l'augmentation de la viscosité, résultant d'une mauvaise répartition des fibres.

Cependant, le taux des fibres n'est pas le seul paramètre qui diffère. En effet, le type de fibre affecte les propriétés des composites polymère/fibre végétale, telles que leurs propriétés mécaniques. Aussi, leur composition, leur teneur en eau ou encore leurs dimensions, vont jouer un rôle déterminant sur les performances des matériaux composites [71]. Ainsi, en fonction de la nature des fibres utilisées, différentes propriétés physico-mécaniques pourront être obtenues. **Zorna et al. [72]** ont étudié la différence entre deux fibres : le Genêt d'Espagne et le Lin. Ils ont montré la meilleure stabilité thermique de GE par rapport à la fibre de lin. La température de début de dégradation de la fibre de GE est 300°C alors que celle de la fibre de lin est de 250°C seulement. Ce résultat confirme que le GE est mieux adapté à la production des matériaux composites.

**Ferreire et al. [73]**, ont étudié l'effet de nature des fibres sur les propriétés mécaniques des composites de polybutyrate adipate téréphtalate (PBAT) renforcé avec les fibres végétales de la forêt amazonienne. Ils ont utilisé trois types des fibres végétales (les fibres de *C. lanjouwensis*, les fibres de *M. tomentosum* et les fibres de *T. micrantha*). Les résultats trouvés ont montré que tous les composites à base des fibres végétales ont un module d'élasticité supérieur à celui du PBAT pur et cette amélioration varie en fonction du type de fibre utilisée comme renfort. Les composites PBAT/fibres de *C. lanjouwensis* ont présenté une augmentation du module d'élasticité jusqu'à 48%, tandis que les composites à base de fibres *M. tomentosum* et *T. micrantha* ont montré une augmentation allant jusqu'à 70 et 72%.

#### ➤ **Dispersion et orientation des fibres**

La dispersion des fibres conduit à un mélange plus ou moins homogène. Ce paramètre influence les propriétés physico-mécaniques du matériau composite. En effet, les fibres ont tendance à se regrouper et à s'agglomérer ce qui crée des hétérogénéités. Pour obtenir une bonne dispersion des fibres dans le composite, il est essentiel d'éliminer ou de limiter les agglomérations. Un bon mouillage est obtenu lorsque chaque fibre est totalement enrobée de

matrice [74]. L'orientation des fibres est un autre facteur important qui influe sur le comportement des composites. L'orientation des fibres génère une anisotropie, qui détermine des axes forts, pour le matériau, selon lesquels les fibres seront sollicitées longitudinalement. L'orientation des fibres a un effet significatif sur les propriétés mécaniques des matériaux composites [49, 74].

**Fiore et al. [75]** ont étudié l'effet du traitement alcalin et de l'orientation des fibres de kéraf sur les propriétés mécaniques et morphologiques des composites époxyde/fibres de kéraf. Les fibres de kéraf ont été traitées avec 6% en poids de NaOH à la température ambiante pendant 48h. Deux types de fibres ont été utilisés: fibre longue unidirectionnelle et fibre courte orientée d'une façon aléatoire. Les résultats trouvés ont montré que le module d'élasticité a augmenté avec l'ajout des fibres, mais les composites à fibres longues unidirectionnelles ont les meilleures propriétés. La contrainte à la rupture des composites renforcés par les fibres longues exhibe une valeur plus grande que la résine seule. Ce résultat explique l'importance de la longueur et de l'orientation des fibres comme facteurs déterminants les propriétés des composites à fibres végétales. D'autre part, le traitement alcalin a augmenté les propriétés mécaniques des composites. Ceci confirme que le traitement alcalin améliore l'adhésion fibre-matrice et augmente le transfert de contraintes.

➤ **Adhésion fibre/matrice**

Les phénomènes d'adhésion aux interfaces fibre-matrice jouent un rôle critique sur les propriétés des matériaux composites. De telles interfaces sont le siège de phénomènes physico-chimiques complexes dus aux interactions moléculaires entre deux matériaux de nature et de propriétés différentes, pouvant conduire à la formation de véritables interphases aux propriétés intrinsèques. Ces interfaces et interphases doivent être en mesure de supporter toutes les contraintes mécaniques, résiduelles ou externes, et de les transmettre de la matrice à la fibre [76, 77]. Ainsi, il est nécessaire pour les composites fibres végétales/polymère de posséder une interface forte pour atteindre le maximum de propriétés à l'usage requis.

**Bedreddine et al. [78]** ont étudié l'effet du taux et du traitement de la fibre de Genêt d'Espagne sur les propriétés thermomécaniques et la microstructure des composites polyacide lactique/Genêt d'Espagne (PLA/Sj). L'adhésion fibre-matrice est améliorée par la modification de la surface des fibres en utilisant le traitement alcalin à 7% NaOH, le traitement par le silane à 5% d'hexadécyltriéthoxysilane et le traitement combiné NaOH-silane. Les résultats du microscope électronique ont montré une bonne adhésion et une bonne compatibilité entre la charge et la matrice après les traitements.

**I.4.2. Procédés de mise en œuvre des composites**

L'élaboration des composites à base de fibres végétales est une étape importante qui va définir la qualité de la dispersion des charges au sein du polymère. Il existe de nombreuses technologies de réalisation des matériaux composites. Le choix entre les différentes techniques est généralement conditionné par deux types de contraintes : des contraintes de coûts liées au nombre de pièces à réaliser (investissement, durée de cycle) et des contraintes techniques qui peuvent dépendre des propriétés mécaniques (type et taux de renfort), de l'aspect dimensionnel, de l'aspect de surface, de la finition, de la tenue à l'environnement, etc [79]. Différentes méthodes de préparation existent dans la littérature ; nous retrouvons ainsi les procédés de moulage au contact, par projection simultanée, par extrusion, par injection, au sac à vide, par compression, avec différentes variantes telles que le pressage à chaud ou les procédés SMC ou de thermoformage [80-82]. Il est important de noter que les paramètres de fabrication comme la vitesse de rotation du mélangeur, la température, le temps et l'humidité influencent les propriétés du composite final [33].

Dans le procédé de mélange par fusion, le polymère thermoplastique fondu est mélangé avec le renfort cellulosique dans une extrudeuse ou un broyeur préchauffé pour obtenir un matériau capable d'être thermoformé. Dans le procédé de mélange à froid, le polymère thermoplastique est mélangé par un courant d'air à froid avec les fibres végétales. On obtient un lit homogène. L'incorporation du polymère aux fibres végétales est réalisée par pressage à chaud. Lors de la polymérisation in-situ, les monomères liquides sont directement mélangés par aspiration avec les fibres végétales avant de procéder au moulage. Les techniques de mise en œuvre les plus utilisées des matériaux composites renforcés par des fibres naturelles sont l'extrusion mono ou bi-vis, le malaxage interne, la compression et le moulage par injection [83, 49, 18].

**I.4.3. Domaines d'utilisation des composites**

Grâce à leurs propriétés mécaniques, leur légèreté et leur coût, l'utilisation des fibres végétales dans les matériaux composites est de plus en plus courante. Ces principales applications sont les suivantes [68, 84, 85] :

- **En automobile** : Dans le domaine de l'automobile, les composites à fibres végétales offrent une large gamme d'applications telles que : les accoudoirs, les tablettes arrières, le médaillon de porte, les dorsaux de siège, le pare-choc, les tableaux de bord de scooter ...etc.
- **En construction** : Les fibres végétales sont utilisées en renfort de matériaux tels que : les matériaux d'isolation, les profilés de portes et de fenêtre et les panneaux décoratifs...etc.

➤ **Autres applications** : Les matériaux d'emballage (palettes, boîtes,...), les hélices de refroidissement, le flaconnage, l'ameublement, la décoration, les équipements de jeux publics,... etc.

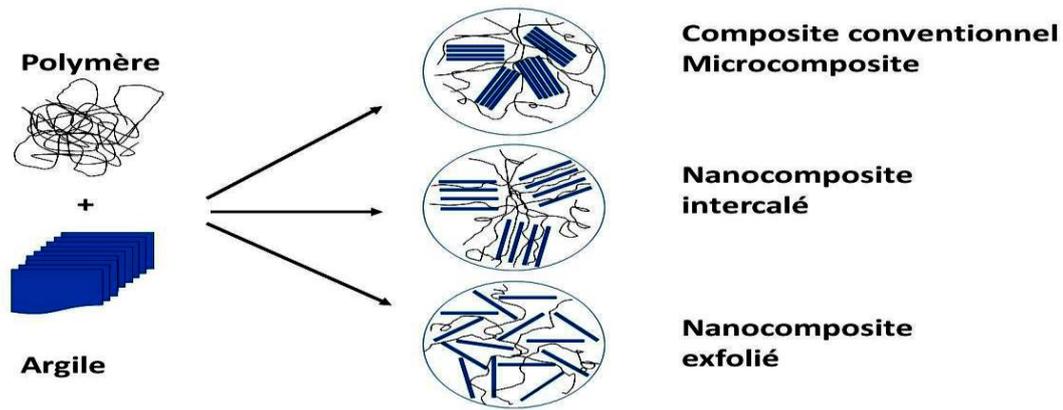
### **I.5. Nanocomposites polymères/argile**

Un nanocomposite est défini comme étant la dispersion d'un renfort nanométrique au sein d'une matrice. Le renfort est considéré comme une nanoparticule dès lors qu'une de ses dimensions est inférieure à 100 nm. Les nanocomposites polymères/argile constituent, relativement, un domaine de recherche très important. Ces matières plastiques renforcées ont attiré l'attention des scientifiques et des industriels car une petite quantité d'argile peut améliorer considérablement les propriétés du polymère. L'incorporation de l'argile dans les polymères a été signalée il y a plus de quarante ans, mais la grande exploitation de cette technologie a commencé au début des années 1990. Une équipe du laboratoire Toyota a montré pour la première fois l'intérêt d'incorporer des nanocharges dans une matrice polyamide-6, en présentant des améliorations significatives de propriétés par rapport à la matrice vierge et ce pour un faible taux de ces charges [86].

#### **I.5.1. Structure des nanocomposites**

Généralement, il existe trois types de structures différentes qui peuvent être couramment employées pour décrire les nanocomposites selon la méthode envisagée pour l'élaboration, la nature de l'argile ou de la matrice polymère, à savoir (figure I.18) [62]:

- **La structure microcomposite** : Lorsque le polymère n'est pas en mesure de s'insérer dans les feuillets de l'argile, un composite bi-phasique est obtenu, dont les propriétés restent dans la même gamme que les microcomposites conventionnels, structure dans laquelle les feuillets d'argile ne sont pas gonflés par le polymère et se présentent sous forme d'amas ou d'agglomérats dans la matrice,
- **la structure intercalée** : est une structure typique des nanocomposites, dans laquelle les macromolécules ou des segments de chaînes s'insèrent entre les feuillets d'argile, provoquant ainsi l'augmentation de l'espace interfoliaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile,
- **La structure exfoliée** : lorsque les feuillets d'argiles sont complètement et uniformément dispersés dans le polymère. C'est la structure la plus intéressante du point de vue propriétés. L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Les feuillets occupent alors tout le volume du matériau de façon homogène.



**Figure I.17.** Les différentes morphologies possibles de nanocomposites argile/polymère [62]

### I.5.2. Procédés de mise en œuvre des nanocomposites

On peut distinguer trois stratégies principales, fréquemment utilisées pour réaliser des nanocomposites [63] :

- **Polymérisation in situ** : cette méthode implique généralement le mélange de nanomatériaux dans un monomère pur (ou plusieurs monomères) ou une solution de monomère, suivi d'une polymérisation en présence des nanomatériaux dispersés. De nombreuses études concernant les méthodes de polymérisation in-situ ont confirmé que dans les nanocomposites résultants, des liaisons covalentes entre la matrice et le nanomatériau se produisaient. Elle est très appropriée pour les polymères non solubles ou ayant une faible solubilité [87].
- **Utilisation de solvant** : le polymère est dissout dans un solvant avant l'addition de l'argile. Celle-ci est alors gonflée par les molécules de solvant et de polymère. Le solvant doit donc être choisi en fonction de sa capacité à dissoudre le polymère ainsi que de sa capacité à faire gonfler l'argile. La dernière étape consiste à évaporer le solvant et récupérer le nanocomposite [88].
- **Mélange à l'état fondu** : est un procédé d'élaboration des nanocomposites le plus adapté. L'argile est introduite en début de procédé en même temps que la matrice. Le procédé peut être décrit en deux étapes: la fusion de la matrice et la phase de malaxage. Elle présente un grand intérêt, puisqu'elle permet de travailler en absence de solvant et de ne pas modifier le procédé de mise en œuvre habituel des polymères thermoplastiques. De nombreux outils de transformations sont utilisés: les mélangeurs internes ou les extrudeuses de toutes tailles monovis et bivis [62].

Les premiers travaux concernant cette technique ont été réalisés par **Vaia et al.** [63]. Ils ont montré expérimentalement que les chaînes macromoléculaires d'un polystyrène peuvent

diffuser par un simple recuit à l'intérieur de l'espace entre les feuillets, avec une distance interlamellaire de l'ordre de 2,13 nm. La pénétration des chaînes de polystyrène conduit à une distance interlamellaire finale de l'ordre de 2,83 nm. Ceci indique donc que la séparation des feuillets d'argile est possible à partir d'un polymère à l'état fondu.

### **I.5.3. Applications des nanocomposites**

Le composite polymère/argile promet une large gamme d'applications dans différents secteurs tels que [89] :

- **Automobile** : réservoirs de gaz, pare-chocs et panneaux intérieurs;
- **Construction** : sections d'édifices et panneaux structurels;
- **Aérospatial** : panneaux ignifuges et composantes haute performance
- **Autres applications**: emballage alimentaire, composantes électriques, cartes de circuits imprimés, le domaine médical et le domaine pharmaceutique.

### **I.6. Composites polymère/fibre végétale/argile**

Les composites avec des renforts micrométriques ont montré certaines limites, bien que les nanocomposites aient la même composition que les composites classiques. Les nanocomposites peuvent pallier à certaines de ces limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques.

L'incorporation de nanocharges dans un polymère conduit principalement à une augmentation des propriétés mécaniques et une réduction de l'absorption d'eau. On peut donc supposer qu'en alliant un renfort macroscopique (les fibres) à un renfort nanoscopique (l'argile), les propriétés apportées par les deux renforts se combineront dans le matériau et créeront éventuellement une synergie. Toutefois, très souvent, cette amélioration des propriétés mécaniques n'est valable que pour de faibles taux d'argile (< 3 ou 5%). Au-delà de ces taux, les propriétés mécaniques se détériorent. Ceci serait dû, selon les auteurs, à une agglomération de l'argile, ou encore une migration de l'argile à l'interface entre les particules de la fibre végétale et le polymère [90].

**Kumar et al.** [91] ont étudié les composites réalisés avec différents additifs plus ou moins amphiphiles. Ils ont constaté également une diminution de la déformation à la rupture variable selon l'additif ajouté. Cette diminution serait en fonction de l'intensité des interactions entre le PLA et les fibres en présence de MMT et de l'additif.

**Mohan et al.** [92] ont étudié l'influence du taux d'argile sur les différentes propriétés du matériau. Ils ont conclu que, quelque soient les taux d'argile et de l'additif utilisé, le module de traction augmente lorsque de l'argile est ajoutée dans le système composite. Dans

le cas des composites PLA/lin, le module est multiplié par un facteur compris entre 1,4 et 14 selon l'additif ajouté. Pour les composites époxy/sisal l'augmentation du module est importante pour 1 et 3% d'argile mais elle est faible pour 5%.

**Arrakhiz et al. [93]** ont étudié les propriétés mécaniques et thermiques du composite polypropylène renforcé par de fibres de pomme de pin et de l'argile à un pourcentage en poids total de 30%. Pour améliorer compatibilité entre les fibres végétales et la matrice polymérique, les fibres ont été modifiées par mercerisation et par un agent de couplage. Les résultats obtenus ont montré que la résistance à la torsion des composites a augmenté avec l'addition de l'argile.

**Deepak et al. [94]** ont étudié l'influence de l'argile nanométrique incorporée dans des composites à base de résine polyester renforcée de fibres de coco sur les propriétés mécaniques. Ils ont noté une augmentation des propriétés des composites avec l'ajout d'argile. Il est également été observé que la résistance aux chocs des fibres était supérieure avec l'ajout d'argile, qui ainsi procure un certain renforcement au polymère.

**Islam et al. [95]** ont remarqué par l'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) que l'argile améliore fortement l'adhésion et la compatibilité entre la fibre et la matrice polymère. La combinaison des fibres a amélioré les propriétés de biodégradabilité et d'absorption d'eau, tandis que l'ajout de l'argile a eu un effet inverse sur les mêmes propriétés des composites.

---

**Références bibliographiques**

- [1] C. Baley. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. Ed. Techniques Ingénieur. 2013.
- [2] A. A. Mohammed, D. Bachtiar, M. R. M. Rejab et al. Effect of potassium permanganate on tensile properties of sugar palm fibre reinforced thermoplastic polyurethane. *Indian J. Sci. Tech.* 2017; 8 (1): 5 p.
- [3] R. Siakeng, M. Jawaid, H. Ariffin, et al. Natural fiber reinforced polylactic acid composites: A review. *Polym. Compos.* 2018; 40 (2). 18 p.
- [4] K. Jha, R. Kataria, J. Verma et al. Potential biodegradable matrices and fiber treatment for green composites: A review. *AIMS. Mater. Sci.* 2019; 6 (1): 119–138.
- [5] M. R. Sanjay, P. Madhu, M. Jawaid, et al. Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review. *J. Clean. Prod.* 2018; 172: 566-581.
- [6] A. Achour. Etude des performances des mortiers renforcés de fibres naturelles: Valorisation des plantes locales. Thèse de doctorat. Université Aboubakr Belkaïd–Tlemcen. 2017. 101 p.
- [7] G. Luciana. A. S. Tavarini, et L. Foschi. Spanish broom (*spartium junceum L.*) as new fiber for biocomposites: The effect of crop age and microbial retting on fiber quality. *J. Mater. Sci.* 2013; 2013: 5 p.
- [8] D. Katović , A. Katović et M. Krnčević. Spanish Broom (*Spartium junceum L.*) History and Perspective. *J. Nat. Fibers.* 2011; 8 (2): 81-98.
- [9] T. Cerchiara, G. Chidichimo, M. C. Gallucci, et al. Effects of extraction methods on the morphology and physico chemical properties of spanish broom (*spartium junceum l.*) fibres. *Fibres. Text. East. Eur.* 2010; 18 (2) : 13-16.
- [10] I. L. M. Costa, A. R. R. Alves et D. R. Mulinari. Surface treatment of *pinus elliottii* fiber and its application in composite materials for reinforcement of polyurethane. *Procedia. Eng.* 2017; 200: 341-348.
- [11] A. Farjon. Pinaceae konigstein (Germany): Koeltz Scientific Book. 1990.
- [12] M. Mathilde. Larousse Agricole (le monde agricole au XXIe siècle). 2002 ; 480-481.
- [13] A. Lucienne. Les plantes médicinales d’Algérie, 2<sup>ème</sup> Ed. Berti, Alger, 2010; 200-201.

- [14] L. Antoine. Compréhension des mécanismes d'actionnement des pommes de pin pour améliorer les performances des biocomposites hygromorphes. Comptes Rendus des JNC 20-Ecole des Ponts ParisTech. 2017 ; 10 p.
- [15] H. Sbay et S. Hajib. Le pin pignon : une espèce de choix dans le contexte des changements climatiques. Royaume de Maroc. 2016.
- [16] Wikipedia, Pomme de pin, disponible sur : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Pin\\_\(plante\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Pin_(plante)). Consulté le 28/01/2020.
- [17] Y. Djeboun. Contribution à la caractérisation des matériaux composites renforcés de fibres végétales. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra. 2018. 105 p.
- [18] M. Fehri. Comportements mécanique et hydrique des composites renforcés par des fibres naturelles et/ou conventionnelles. Thèse de doctorat. Université de Caen Normandie. 2018. 142 p.
- [19] M. Malha. Mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites: polymère thermoplastique renforcé par des fibres doum. Thèse de doctorat. Université Mohamed V-Agdal-Rabat. 2013, 151 p.
- [20] M. Asim, M. Jawaid, K. Abdan, et al. Effect of alkali and silane treatments on mechanical and fibre-matrix bond strength of kenaf and pineapple leaf fibre. J Bionic Eng. 2016; 13: 426-435.
- [21] A. Benyahia, A. Merrouche, M. Rokbi, et al. Study the effect of alkali treatment of natural fibers on the mechanical behavior of the composite unsaturated Polyester-Alfa fibers. Mech. Ind. 2014; 15 (1): 69-73.
- [22] F. K. Liew, S. Hamdan, M. R. Rahman, et al. Thermomechanical Properties of Jute/Bamboo Cellulose Composite and Its Hybrid Composites: The Effects of Treatment and Fiber Loading. Adv. Mater. Sci. Eng. 2017; 2017 (10): 10 p.
- [23] S. Amroune. Caractérisations mécaniques et étude de l'endommagement des matériaux composites renforcés par des fibres de palmier. Thèse de doctorat. Université du 8 Mai 1945 Guelma. 2016. 157 p.
- [24] R. Vijay, D. L. Singaravelu, A. Vinod, et al. Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fibers from *Tridax procumbens*. Int. J. Biol. Macromol. 2019; 125: 99-108.

- [25] S. Bouhank et S. Nekkaa. Effects of chemical treatments on the structural, mechanical and morphological properties of poly(vinyl chloride)/*Spartium junceum* fiber composites. Cell. Chem Tech. 2015; 49 (3-4): 375-385.
- [26] N. Rambabu, S. Panthapulakkal, M. Sainb, et al. Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films. Ind Crops Prod. 2016; 83: 746-754.
- [27] J. M. Faulstich de Paiva et E. Frollini. Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: thermal analyses of fibers and composites. Macromol. Mater. Eng. 2006; 291 (4):405 - 417.
- [28] D. Garcia, R. Balart et J. L. Martinez. Optimizing the yield and physico-chemical properties of pine cone cellulose nanocrystals by different hydrolysis. Cellulose. 2018; 25 (5): 2925-2938.
- [29] H. El-Omari. Matériaux lignocellulosiques fonctionnels à partir de plantes vivaces marocaines et de pates commerciales. Thèse de doctorat. Université Cadi Ayyad et l'Université du Québec à Trois-Rivières. 2016. 168 p.
- [30] H. L. Boudjema. Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables. Thèse de doctorat. Université d'Oran-2. 2016. 123 p.
- [31] M. J. Mochane , T. C. Mokhena, T. H. Mokhothu, et al. Recent progress on natural fiber hybrid composites for advanced applications: A review. Express Polym. Lett.2019; 13 (2): 159-198.
- [32] M. Sood et G. Dwivedi. Effect of fiber treatment on flexural properties of natural fiber reinforced composites: A review. Egypt. J. Pet. 2018; 27 (4): 775-783.
- [33] S. Bouhank, Elaboration de matériaux composites PVC/fibres de Genêt d'Espagne : Formulations et caractérisations. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif. 2017. 130p.
- [34] M . Fazeli, J. P. Florez, R . A . Simão. Improvement in adhesion of cellulose fibers to the thermoplastic starch matrix by plasma treatment modification. Compos. Part. B-Eng. 2019 ; 163 : 207-216.
- [35] I. V. Moise, M. M. Manea, S. Vasilca et al. The crosslinking behaviour of cellulose in gamma irradiated paper. Polym. Degrad. Stab. 2019; 160: 53-59.

- [36] A. K Sinha, H. K. Narang et S. Bhattachar ya. Effect of alkali treatment on surface morphology of abaca fibre. *Mater. Today: Proc.* 2017; 4 (8): 8993-8996.
- [37] J. Bobek, P. Lenfeld, J. Habr, et al. New silane and MAPP coupling agents as natural composites production systems improvement. *Key. Eng. Mater.* 2016 ; 669: 52-59.
- [38] J. Cruz et R. Fanguero. Surface modification of natural fibers: a review. *Procedia Eng.* 2016; 155: 285-288.
- [39] D. E Aizi. Extraction, caractérisation morphologique, physico-chimique et mécanique des fibres caulinaires de *Retama monosperma* L.Boiss. Thèse de doctorat. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf. 2017. 104 p.
- [40] J. Datta et P. Kopczyńska. Effect of kenaf fibre modification on morphology and mechanical properties of thermoplastic polyurethane materials. *Ind Crops Prod.* 2015; 74: 566-576.
- [41] Z. Ren, C. Wang, Q. Zuo, et al. Effect of alkali treatment on interfacial and mechanical properties of kenaf fibre reinforced epoxy unidirectional composites. *Sains Malays.* 2019; 48 (1): 173–181.
- [42] P. Senthamarai kanna n, S. S. Saravanakumar, M. R. Sanjay, et al. Physico-Chemical and thermal properties of untreated and treated *Acacia planifrons* bark fibers for composite reinforcement. *Mater Lett.* 2019. 9 p.
- [43] G. Cristaldi, A. Latteri, G. Recca, et al. 17-Composites Based on Natural Fibre Fabrics. In *Woven Fabric Engineering.* 2010; 317-340.
- [44] M. A. Abbas, D. Bachtiar, M. R. M. Rejab, et al. Effect of Potassium Permanganate on Tensile Properties of Sugar Palm Fibre Reinforced Thermoplastic Polyurethane. *India. J. Sci. Tech.* 2017; 10 (7): 5 p.
- [45] M. Ragoubi. Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, 2010. 186 p.
- [46] Y. Liu, X. Lv, J. Bao, et al. Characterization of silane treated and untreated natural cellulosic fibre from corn stalk waste as potential reinforcement in polymer composites. *Carbohydr. Polym.* 2019 ; 218 :179-187.

- [47] Y. Seki, A. Ç. Kılınç et R. Dalmis. Surface modification of new cellulose fiber extracted from *Conium maculatum* plant: A comparative study. *Cellulose*. 2018; 25 (16): 3267–3280.
- [48] F. Babak, M. Foruzanmehr et S. Elkoun. Novel approach for silane treatment of flax fiber to improve the interfacial adhesion in flax/bio epoxy composites. *J. Compos. Mater.* 2019. 10 p.
- [49] S. Nekkaa, Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de polypropylène renforcé par une fibre végétale locale. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif. 2007. 148p.
- [50] C. K. Hong, N. Kim, S. L. Kang, et al. Mechanical properties of maleic anhydride treated jute fibre/polypropylene composites. *Plast Rubber Compos.* 2008; 37 (7): 325-330.
- [51] S. Mishra et J. B. Naik. Effect of treatment of maleic anhydride on mechanical properties of natural fiber: Polystyrene composites. *Polym-Plast Technol* 2005; 44(4): 663–675.
- [52] G. Cantero, A. Arbelaz, R. L. Ponte, et al. Effects of Fibre Treatment on Wettability and Mechanical Behaviour of Flax/Polypropylene Composites. *Compos Sci Technol.* 2003; 63 (9): 1247-1254.
- [53] Y. Nishitani, Y. Ito et T. Kajiyama. Effect of addition of PP-g-MA on the tribological properties of hemp fiber reinforced plant-derived polyamide1010 biomass composites. *J. Sci. Conf. Proc.* 2019; 2065 (1): 4p.
- [54] R. Ahmad, R. Hamid, et S. A. Osman. Physical and chemical modifications of plant fibres for reinforcement in cementitious composites. *Adv Civ Eng.* 2019 ;2019: 18 p.
- [55] H. François. L'argile, son utilisation a l'officine. Thèse de doctorat. Université angeers. 2016. 127 p.
- [56] Y. Bentahar. Caractérisation physico-Chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat. Université de Nice-Sophia Antipolis. 2016. 168 p.
- [57] I. Belbachir. Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds Thèse de doctorat. Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen. 2018. 124 p.
- [58] Y. Gouichich. Elimination d'un colorant acide textile par des argiles échangées aux métaux. Mémoire de magister. Université Ferhat Abbas Sétif. 2010.70 p.

- [59] H. R. Guealia. Réponses hydriques et physiologiques du gombo (*Abelmoschus esculentus* L.) conduit sur substrat bentonisé sous contrainte saline. Thèse de doctorat. Université d'Ibn Badis-Mostaganem. 2018. 99 p.
- [60] B. Guichard. Renforcement thermomécanique et amélioration des propriétés barrière aux essences du PEHD par des approches (nano) composites. Thèse de doctorat. Université de Lyon, 2019. 209 p.
- [61] E. Reynaud. Etude des relations structure-Propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2000, 180 p.
- [62] H. Risite. Nanocomposites polymères/montmorillonites: Rôle des interactions générées par la modification des argiles/ polymères sur la morphologie et les propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques. Thèse de doctorat. Université Mohammed V-Rabat. 2015. 171 p.
- [63] H. Kouadri. Elaboration, structure et propriétés de matériaux à base de polymères et de minéraux argileux lamellaires. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif-1 .2018 . 113p.
- [64] M. El Boustani. Modification des fibres végétales par un procédé écologique: Effets sur la microstructure et la compatibilité avec les matrices polymériques. Thèse de doctorat. Université Cadi Ayyad et l'université du Québec à Trois-Rivières. 2016. 208 p
- [65] M. R. Sanjay, G. R. Arpitha et B. Yogesha. Study on mechanical properties of natural-Glass fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. Mater. Today: Pro. 2015; 2: 2959-2967.
- [66] C. W. Nguong, S. N. B. Lee, et D. Sujun. A review on natural fibre polymer composites. Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol. 2013 ; 7 (1) : 52-59.
- [67] D. C. Nguyen. Caractérisation de l'interface fibre/matrice. Application aux composites polypropylène/chanvre. Thèse de doctorat. Université de technologie-Troyes. 2016. 112 p.
- [68] T. G. Y. Gowda, M. R. Sanjay, K. S. Bhat, et al. Polymer matrix-Natural fiber composites: An overview. Cogent Eng. 2018; 5 (1): 29 p.
- [69] M. W. Tham, MR. N. Fazita, HPS Abdul Khalil, et al. Tensile properties prediction of natural fibre composites using rule of mixtures: A review. J. Reinf. Plast. Comp. 2018 ; 28 p.

- [70] S. Lasmi. Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent compatibilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène/Silice. Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2014. 102 p.
- [71] M. F. M. Alkbir, S. M. Sapuan, A. A. Nuraini, et al. Fiber properties and crashworthiness parameters of natural fiber-reinforced composite structure: A literature review. *Compos. Struct.* 2016; 148: 59-73.
- [72] Z. Kovacevic, S. B. Vukusic, M. Zimmiewsk. Comparison of Spanish broom (*Spartium junceum L.*) and flax (*Linum usitatissimum*) fibre. *Text. Res. J.* 2012; 82 (17): 1786-1798.
- [73], F. V. Ferreira ,I. F. Pinheiro, M. Mariano, et al. Environmentally friendly polymer composites based on PBAT reinforced with natural fibers from the Amazon forest. *Polym. Compos* 2019; 10 p.
- [74] T. Raja, P. Anand, M. Karthik, et al. Evaluation of mechanical proprieties of natural fibre reinforced composites - A review. *Int. J. Mech. Eng. Technol.* 2017; 8 (7): 915-924.
- [75] V. Fiore, G. D. Bella et A. Valenza, The effect of alkaline treatment on mechanical properties of kenaf fibers and their epoxy composites. *Compos. Part. B-Eng.* 2015; 68: 14-21.
- [76] A. Y. Al-Maharma, et N. Al-Huniti. Critical review of the parameters affecting the effectiveness of moisture absorption treatments used for natural composites. *J. Compos. Sci.* 2019 ; 3 (1): 27-38.
- [77] N. Michel. Interfaces fibre-matrice dans les matériaux composites. Applications aux fibres végétales. *Adv. Compos. Mater.* 2006 ; 16 (1): 49-62.
- [78] M. Bedreddine, S. Nekkaa et M. Guessoum. Poly (lactic acid)/*Spartium junceum* fibers biocomposites: Effects of the fibers content and surface treatments on the microstructure and thermomechanical properties. *Compos. Interfaces.* 2019; 26 (12): 1101-1121.
- [79] C. Bathias. Matériaux composites. L'Usine Nouvelle, Dunod, Paris (France). (2005), 417p.
- [80] R. Haque, M. Saxena, S. C. Shit, et al. Fibre-Matrix adhesion and properties evaluation of sisal polymer composite. *Fiber. Polym.* 2015 ; 16 (1) : 146-152.
- [81] G. Lebrun, A. Couture et L. Laperrière. Tensile and impregnation behavior of unidirectional hemp/paper/epoxy and flax/paper/epoxy composites. *Compos. Struct.* 2013; 103: 151-160.

- [82] K. C. Birat, M. Pervaiz, O. Faruk, et al. Green composite manufacturing via compression molding and thermoforming. *Manuf. Natu. Fibre. Reinf. Polym. Compos.* 2015; 45-63.
- [83] A. V. Nguyen. Matériaux composites à renfort végétal pour l'amélioration des performances de systèmes robotiques. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont II. 2015. 172 p.
- [84] P. Peças, H. Carvalho, H. Salman, et al. Natural fibre composites and their applications: A review. *J. Compos. Sci.* 2018; 66 (2): 20 p.
- [85] N. I. Zin.-Abidin, M. F. M. Sabri, K Kalantari, et al. 6-Corrosion detection for natural/synthetic/textiles fiber polymer composites. *Compos. Sci. Eng.* 2019, 93-112.
- [86] F. Zengin, T. Çağlayan, S. Ide, et al. Improvement of filler-Matrix interactions in polypropylene/montmorillonite nanocomposites by using irradiated polypropylene. *Preprints.* 2018; 20 p.
- [87] S. Paszkiewicz et A. Szymczyk. Chapter 6- Graphene-based nanomaterials and their polymer nanocomposites. In *Nanomaterials and Polymer Nanocomposites.* 2019; 177-216.
- [88] F. Bouzidi. Elaboration et caractérisation de formulation à base de propylène et silicate lamellaires. Mémoire de Magister. Université Ferhat Abbas Sétif-1. 2010, 110 p.
- [89] F. Guo, S. Aryana, Y. Han, et al. A review of the synthesis and applications of polymer-Nanoclay composites. *Appl. Sci.* 2018; 8 (9): 29 p.
- [90] D. T. Vi. Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non. Thèse de Doctorat d'Etat, École Doctorale Science et Ingénierie des Systèmes de l'Environnement et des Organisations (SISEO), Grenoble (France). 2011. 189 p.
- [91] R. Kumar, K. M. Yakabu et R. D. Anandjiwala. Effect of montmorillonite clay on flax fabric reinforced poly lactic acid composites with amphiphilic additives. *Compos. Part A-App. Sci.* 2010; 41 (11): 1620-1627.
- [92] T.P. Mohan et K. Kanny. Water barrier properties of nanoclay filled sisal fiber reinforced epoxy composites *Compos Part A-App. S.* 2011; 42 (4): 385-393.
- [93] F.Z. Arrakhiz, K. Benmoussa, R. Bouhfid, et al. Pine cone fiber/clay hybrid composite: Mechanical and thermal properties. *Mater. Desig.* 2013; 50: 376–381.
- [94] K Deepaka, N. S. Reddy et T. V. S. Naidua. Thermosetting polymer and nano clay based natural fiber biocomposite. *Pocedia. Mater. Sci.* 2015; 10: 626 – 631.

[95] M. S. Islam, M. B. Ahmad, M. Hasan, et al. Natural fiber-Reinforced hybrid polymer nanocomposites: Effect of fiber mixing and nanoclay on physical, mechanical, and biodegradable properties. *BioRes.* 2015; 10 (1): 1394-1407.

*Chapitre II*  
*Matériaux utilisés et techniques*  
*expérimentales*

**Chapitre II****Matériaux utilisés et techniques expérimentales****II.1. Objectif**

L'objectif de notre travail est l'élaboration des composites à base de polypropylène renforcé par des renforts microscopiques à base de fibres végétales, notamment les farines de Genêt d'Espagne et de pomme de pin et renfort nanométrique qui est la montmorillonite organomodifiée. Les charges végétales ont été modifiées par l'anhydride maléique à une concentration de 10 % m dans le toluène et par un silane qui est l'héxadécyltriéthoxysilane (HDTES) à une concentration de 3 % m.

Le but de ce chapitre est, en premier lieu de présenter les matériaux qui ont été utilisés pour la réalisation des composites à farines modifiées et non modifiées. Ensuite, les modes opératoires suivis pour les traitements des charges végétales et l'élaboration des composites ainsi que les techniques et les conditions de caractérisation ont été détaillés.

**II.2. Matériaux utilisés****II.2.1. Polypropylène (PP)**

Le Polypropylène utilisé au cours de cette étude est un produit commercialisé sous la marque «PP, Marlex HGZ-120SP», sous forme de granulés opaques. C'est un homopolymère semi-cristallin. Le tableau II.1 présente les principales caractéristiques de ce polymère, obtenues à partir de la fiche technique fournie par la firme «Saudi Polymers».

**Tableau II.1.** Caractéristiques du PP Marlex HGZ-120SP [1].

<b>Caractéristiques</b>	<b>Valeur (unité SI)</b>	<b>Normes</b>
Densité	0,904	ASTM D 1505
Indice de fluidité, condition 230°C /2,16 Kg	12g /10 min	ASTM D 1238
Resistance à la traction, 50,8 mm/min	36 MPa	ASTM D 638
Module de flexion, 1,3mm/min	1550 MPa	ASTM D 790
Résistance au choc Izod, à 23°C	30 J/m	ASTM D 256
Dureté, type D (Shore D)	71	ASTM D 2240
Température de fléchissement, à 0,46MPa	100°C	ASTM D 648

### II.2.2. Les charges végétales

Concernant la présentation des deux charges végétales utilisées (la pomme de pin (*Pp*) et Genêt d'Espagne (*Sj*), nous avons présenté leurs définitions dans le premier chapitre. Le tableau II.2 reporte quelques caractéristiques du *Pp* et du *Sj*.

**Tableau II.2.** Quelques caractéristiques du *Pp* et du *Sj*.

Caractéristiques	Pomme de pin « <i>Pinus pinea L</i> »	Genêt d'Espagne « <i>Spartium Junceum L</i> »
Plante	Arbre de pin	Arbuste
Classification	Fruit	Tige
Habit	Forêts	Coteaux et montagnes...
Origine	Méditerranéenne	Méditerranéenne

### II.2.3. La montmorillonite organophile

L'argile utilisée est fournie par la firme « Aldrich Chemistry » sous le nom commercial « Nanomer 1.31PS ». C'est une montmorillonite organophile (MMTO) modifiée par :

- 0,5-5 % m d'aminopropyltriéthoxysilane;
- 15-35 % m d'octadécylamine.

### II.2.4. Produits chimiques utilisés

#### II.2.4.1. Les sels

- Le chlorure de sodium été fourni par Sigma Aldrich.

- Formule chimique : NaCl ;
- Masse molaire : M = 58,44 g/mol;
- Pureté : 99 % ;
- Etat et couleur : sous forme de pastilles blanches.

-Le chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) et les sulfates de potassium ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) ont été fournis par Sigma Aldrich et ont été utilisés pour les études d'absorption d'humidité.

#### II.2.4.2. Toluène

Le toluène est un produit fourni par Prolab.

- Formule chimique:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  ;
- Masse molaire : M = 92,14 g/mol;
- Densité (à 20°C) : 0,86 à 0,87 ;
- Distillation : 109 à 112°C ;
- Résidu d'évaporation à 100°C : 0,0050 % max.

**II.2.4.3. Ethanol**

L'éthanol est un produit fourni par Biochem-Chemopharma

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

**II.2.4.4. Acide acétique**

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

- Formule chimique:  $C_2H_4O$ ;
- Masse molaire:  $M=60,04$  g/mol;
- Densité (à 20°C):1,0480 à 1,051;
- Point de cristallisation:16,3°C.

**II.2.4.5. Anhydride maléique (AM)**

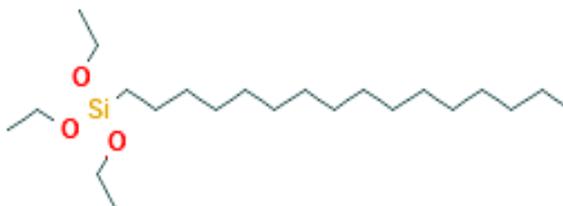
L'anhydride maléique est un produit fourni par « VWR Chemicals».

- Formule chimique :  $C_4H_2O_3$ ;
- Masse molaire :  $M = 98,06$  g/mol;
- Pureté : > 98 %;
- Etat et couleur : sous forme de pastilles blanches.

**II.2.4.6. Silane**

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

- Nom : Hétéradécyltriéthoxysilane;
- Formule chimique:  $C_{22}H_{48}O_3Si$ ;
- Etat de couleur : Liquide transparent;
- Densité : 0,971.

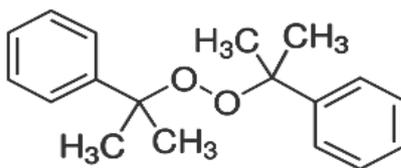


**Figure II.1.** Structure chimique du Hétéradécyltriéthoxysilane [2].

**II.2.4.7. Peroxyde de dicumyle (DCP)**

Peroxyde de dicumyle DCP utilisée est fournie par « Aldrich Chemistry».

- Formule chimique :  $C_{18}H_{22}O_2$ ;
- Masse molaire :  $M = 270 \text{ g/mol}$ ;
- Pureté : 99 %;
- Etat et couleur : sous forme de pastilles blanches.



**Figure II.2.** Structure chimique du peroxyde de dicumyl [3].

Notre démarche expérimentale est subdivisée en deux parties:

- **Partie A.** Préparation, modification et caractérisation des charges végétales (figure II.3);
- **Partie B.** Elaboration et caractérisations des composites (figure II.4).

II.3. Organigramme

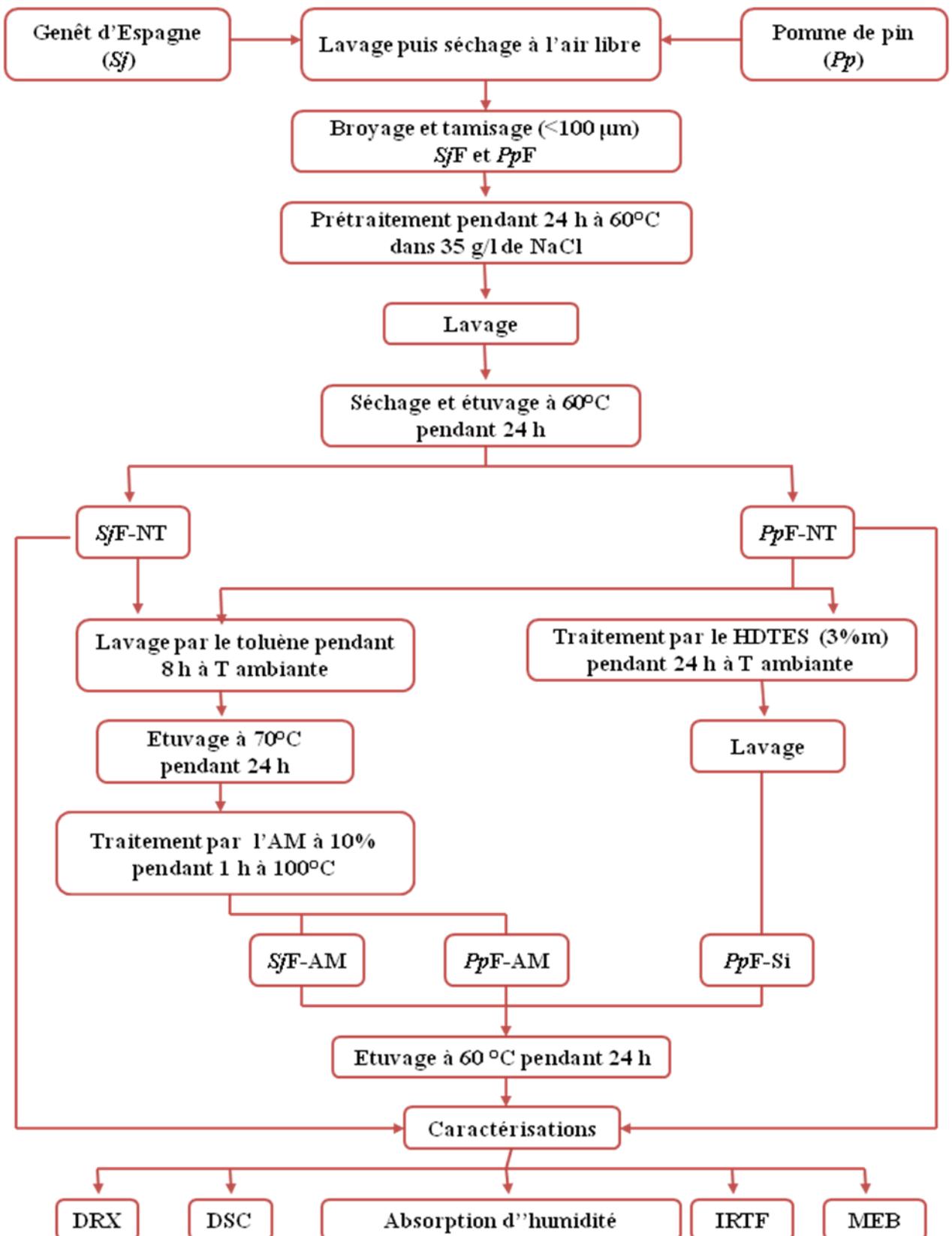


Figure II.3. Plan de travail expérimental partie A.

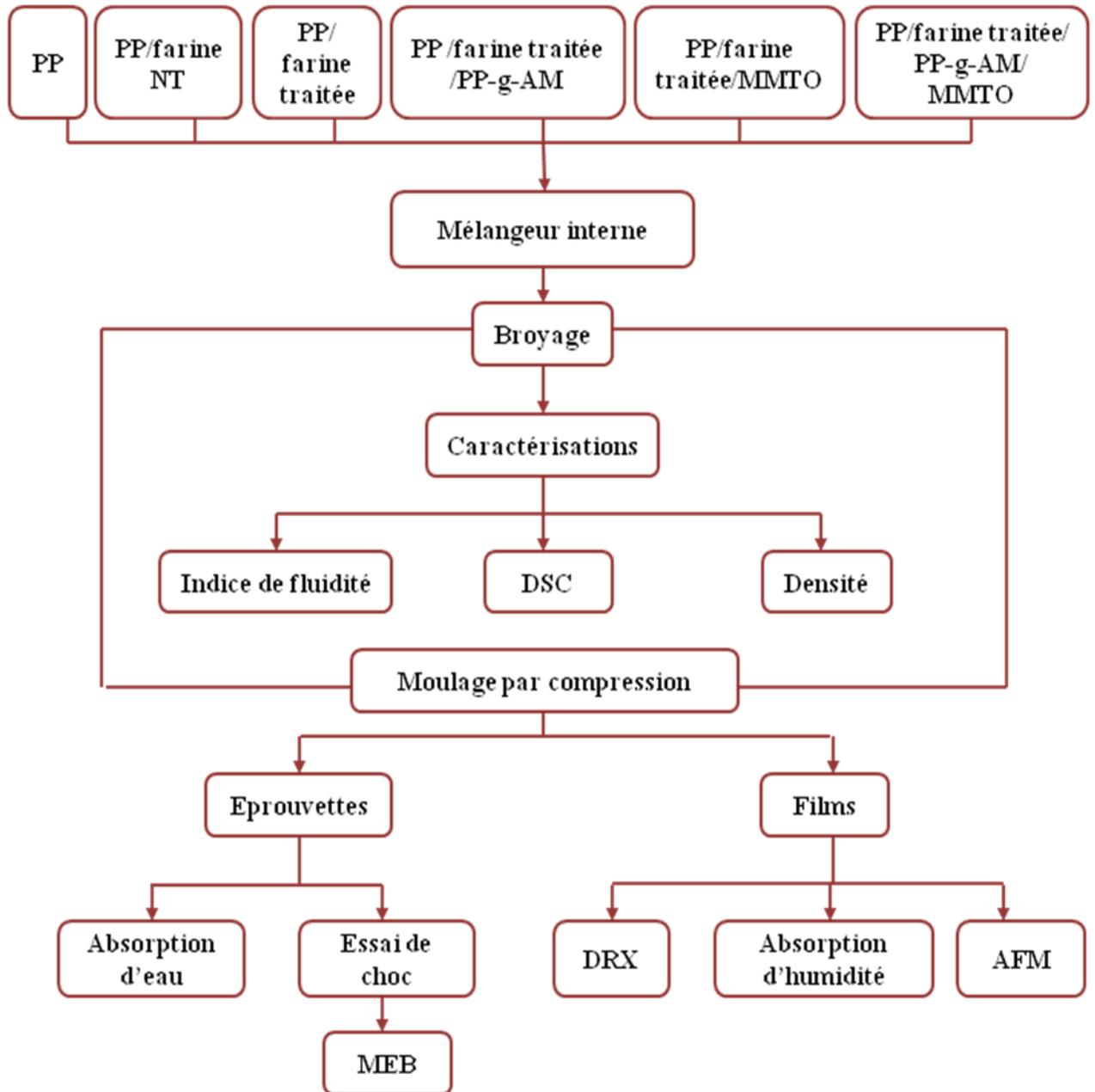


Figure II.4. Plan de travail expérimental partie B.

**II.4. Elaboration des composites****II.4.1. Préparation des farines****II.4.1.1. Récolte****➤ La pomme de pin (*Pp*)**

La pomme de pin utilisée est issue des fruits de l'arbre de pin. Elles sont choisies bien fermées et ni trop jeune ni trop vieille pour d'obtenir la meilleure qualité de farine. La récolte a été faite dans une forêt locale de la région de Sétif.

**➤ Le Genêt d'Espagne (*Sj*)**

La récolte pour la production de fibres s'effectue entre le début et la fin de floraison afin d'obtenir une bonne qualité de fibre. La récolte a été faite au niveau de la région de Sétif.

**II.4.1.2. Lavage**

Après la récolte, le *Sj* et *Pp* ont été lavées à l'eau pour éliminer une grande partie des poussières et des impuretés.

**II.4.1.3. Séchage et broyage**

Les *Pp* et *Sj* ont été lavées puis laissées à l'air libre pour réduire leur taux d'humidité. Nous avons étuvé les pommes de pin jusqu'à ce qu'elles s'ouvrent, afin de retirer les noyaux. Ensuite, elles ont été coupées en petit morceau, étuvées à une température de 60°C pendant 24 heures, et enfin elles ont été broyées à l'aide d'un broyeur de type «Breher Brabender».

**II.4.1.4. Tamisage**

Après le broyage, la farine a été tamisée à l'aide d'un tamis de 100 µm selon la norme ISO 3310, à l'aide d'une tamiseuse de marque «Retsch AS 200 », afin d'obtenir des farines de *Pp* (*PpF*) et de *Sj* (*SjF*) ayant une taille inférieure à 100µm.

**II.4.2. Prétraitement des farines**

Avant le traitement, *SjF* et *PpF* ont été immergées dans l'eau salée à 35 g/l en NaCl avec agitation pendant 24 heures à une température de 60°C. Ensuite, les farines ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée puis séchées pendant 24 heures à l'air libre. Enfin, *PpF*-NT et *SjF*-NT ont été étuvées à 60°C pendant 24 heures. Cette étape permet de dissoudre une grande partie des cires.

**II.4.3. Traitement des farines**

Afin d'améliorer l'interface fibre/matrice, les farines prétraitées *SjF*-NT et *PpF*-NT ont subi différents traitements par :

**II.4.3.1. L'anhydride maléique**

Une partie de *SjF*-NT et *PpF*-NT a été immergée dans le toluène sous agitation à la température ambiante pendant 8 heures. Ensuite les farines ont été étuvées à 70°C pendant 24 h. Après cela, les farines ont été traitées par le toluène qui contient 10% d'anhydride maléique à 100°C pendant 1h. Enfin, *SjF*-AM et *PpF*-AM ont été étuvées pendant 24 h à 70°C.

**II.4.3.2. Le silane**

Dans le cas du traitement par le HDTES, la farine *PpF*-NT a été immergée dans une solution éthanol/eau 60/40% (v/v) contenant 3 %m de l'agent de couplage. Le pH de la solution est ajusté par l'acide acétique à une valeur de 4. La solution est agitée pendant 1 heure. Par la suite, les farines sont immergées dans la solution pendant 24 heures à la température ambiante, puis le lavage de la farine par l'eau distillée a été effectué plusieurs fois. Après un séchage à l'air libre pendant 24 heures, *PpF*-Si est étuvée à 60°C pendant 24 heures.

**II.4.4. Préparation du PP-g-AM**

Le PP-g-AM a été préparé dans un mélangeur interne. La formulation de PP-g AM utilisée contient 0,1% de DCP, 5% d'AM et 94.9% de PP. Au début le PP a été introduit dans la chambre de malaxage qui était chauffée à une température  $T = 175^{\circ}\text{C}$ . Après un malaxage de quelques secondes, le DCP et AM ont été ajoutés. Le malaxage est effectué pendant 10 min avec une vitesse de rotation de 60 tr/ min.

**II.4.5. Préparation des composites**

Avant la préparation des composites, les composants PP, farines traitées et non traitées, PP-g-AM et argile ont subi un étuvage à 60°C pendant 24h. La réalisation des composites et micro-nanocomposites a été effectuée sur un plastographe du type Brabender, assisté par un ordinateur pour visualiser les variations du couple de malaxage en fonction du temps, avec une vitesse de rotation de 60 tr/min e une température de 175°C et un temps de mélangeage de 7 min. A la fin du malaxage, les mélanges sont extraits du mélangeur, refroidis à l'air libre, puis broyés à l'aide d'un broyeur de type «Breher Brabender».

**II.4.6. Préparation des échantillons (éprouvettes et films)**

A partir des différentes formulations obtenues après broyage et préalablement étuvées, nous avons préparé des éprouvettes et des films à l'aide d'une presse hydraulique de marque «Carver». Le moulage par compression est effectué selon les conditions de travail : température des deux plateaux : 180°C, préchauffage :  $t = 10\text{min}$ , compression manuelle,

préchauffage : t=5 min, dégazage 6 fois, compression 5 min refroidissement à l'air libre : t=3min.

## II.5. Techniques expérimentales

### II.5.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'appareil utilisé est un spectromètre de marque «Perkin Elmer». Le nombre de scan est égal à 10 et la résolution est de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . On a appliqué cette technique sur des différentes farines (SjF et PpF) traitées et non traitée et sur la MMTO. Les échantillons à analyser sont préparés sous forme de pastilles en mélangeant 3% en masse de fibres avec 97% en masse de KBr (composé transparent dans le domaine spectral ( $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ )). Le polymère et le PP-g-AM ont été analysés sous forme de films. Les différents spectres obtenus montrent la transmittance (%) en fonction du nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ).

### II.5.2. Microscope électronique à balayage MEB

Un microscope électronique de marque « Joel NeoScope JMC-5000 » a été utilisé pour observer la morphologie des mélanges et des farines. Dans le cadre de ce travail, on a fait recours à la microscopie électronique à balayage (MEB) pour:

- pouvoir confirmer le caractère fibrillaire des farines sélectionnées;
- visualiser la distribution et la dispersion des farines dans la matrice polymère;
- voir l'état d'adhésion entre les composants du matériau composite;
- voir l'apport de l'agent compatibilisant.

### II.5.3. Diffraction des rayons X DRX

La diffraction des rayons X des fibres a été faite en utilisant la machine DRX de marque « Bruker D8 Discover » utilisant une radiation  $\text{CuK}\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda=1,54184\text{nm}$  et un détecteur GADDS. Le scanne a été réalisé avec un angle ( $2\theta$ ) entre  $5$  et  $40^\circ$  à des pas de  $0,02^\circ$ , avec un voltage de  $45\text{kV}$  et un courant de  $40\text{mA}$ . Les tailles des cristaux ont été calculées selon l'équation de Debye-Scherrer donnée comme suit:

$$L = 0.9\lambda/\beta \cos\theta \dots\dots\dots (\text{II.1})$$

Où  $L$ ,  $\lambda$ ,  $\beta$ , et  $\theta$  sont respectivement, la taille des cristallites, la longueur d'onde des rayons X, la largeur à demi-hauteur du pic au  $2\theta$  considéré et l'angle de Bragg. L'espace interlamellaire  $d$  est évalué pour un ordre de diffraction  $n$  pris égal à l'unité, en utilisant la loi de Bragg qui suit (II.1):

$$2d\sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots (\text{II.2})$$

L'utilisation de la DRX offre aussi l'opportunité d'évaluer les indices de cristallinité des fibres en utilisant l'équation de Ségal donnée en (II.3) [4].

$$I_c = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \dots\dots\dots (II.3)$$

- $I_c$  : l'indice cristallin;
- $I_{002}$  : l'intensité de diffraction maximale pour l'angle  $2\theta$  compris entre  $22^\circ$  et  $23^\circ$  représentant le plan 002;
- $I_{am}$  : l'intensité de diffraction à l'angle  $2\theta$  compris entre  $18^\circ$  et  $19^\circ$  représentant la partie amorphe du matériau.

**II.5.4. Microscopie à force atomique (AFM)**

La topographie de surface des composites a été étudiée en utilisant un microscope à force atomique de type «Asylum Research- Modèle MFP-3D», dans des conditions ambiantes et avec une fréquence de résonance de 1 Hz. Les données de rugosité moyenne (RMS) ont été obtenues en analysant des images des topographies en utilisant des échantillons de (20x20) mm<sup>2</sup>.

**II.5.5. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)**

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un calorimètre différentiel à balayage de marque « Netzsch DSC 200 F3 ». Les farines traitées et non traitées ont été chauffées dans la gamme de température allant de  $20^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$  à une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Cependant, les composites ont été analysés de  $20^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$  à une vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , maintenus à cette température pendant 3 minutes puis refroidis jusqu'à  $20^\circ\text{C}$ . Enfin, un second scan est effectué jusqu'à  $200^\circ\text{C}$  à la même vitesse. Les essais ont été réalisés sous atmosphère inerte. Les enthalpies de fusion  $\Delta H_f$  ont été évaluées à partir de l'aire des pics de fusion. Le taux de cristallinité  $X_c$  est alors déterminé par la relation :

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_f^\circ \times \omega_{pp}} \times 100 \dots\dots\dots (II.4)$$

$\omega_{pp}$  : Fraction massique du PP dans les composites;

$\Delta H$  : représente l'enthalpie de cristallisation ( $\Delta H_{cc}$ ) dans le cycle de refroidissement et l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$  pour le deuxième cycle de chauffage;

$\Delta H_f^\circ$ : Enthalpie de fusion d'un échantillon de PP % cristallin; la valeur de  $\Delta H_f^\circ$  utilisé est de 201,1 J/g [5].

**II.5.6. Densité**

L'appareil utilisé est un densimètre de type « Adventurer Ohaus » et selon la norme NA 7706. La mesure consiste à peser l'échantillon sec ( $m_1$ ), puis mettre l'échantillon dans un bécher qui contient l'eau distillée et de le placer sous le filet sans l'agitation de ce dernier pour obtenir un bon résultat. Enfin, l'échantillon humide est pesé ( $m_2$ ). Le calcul de la densité de l'échantillon est effectué en utilisant la relation suivante:

$$d_{ech} = \frac{m_1}{m_2 - m_1} \times d_{liq} \dots\dots\dots (II.5)$$

$d_{ech}$ : densité de l'échantillon;

$d_{liq}$ : densité du liquide utilisé (l'eau distillée ( $d= 1$ )).

**II.5.7. Essais rhéologiques**

**II.5.7.1. Indice de fluidité**

L'essai a été réalisé au moyen d'un appareil « Melt Flow Index XRL-400A/B/C/D », qui consiste en un cylindre d'axe vertical placé dans un four et se terminant à son extrémité par une filière standard de longueur  $8 \pm 0,025$  mm et de diamètre 2,095 mm. L'indice de fluidité est le débit gravimétrique mesuré de l'échantillon extrudé à travers cette filière sous l'action d'une pression exercée par une force définie appliquée sur le piston sous une charge de 2,16 kg. Les essais ont été effectués à une température de 190°C. L'indice de fluidité est calculé selon la formule suivante:

$$IF = \frac{600 \times m}{t} \dots\dots\dots (II.6)$$

**IF** : l'indice de fluidité (g/10min);

**m**: la masse des extrudâts en grammes (g);

**t** : l'intervalle de temps entre deux coupes d'un extrudât (s).

**II.5.7.2. Gonflement du jonc**

Le test du gonflement du jonc a été effectué sur les extrudâts de l'indice de fluidité par mesure du diamètre de chaque extrudât après refroidissement, en calculant le taux de gonflement par rapport au diamètre de la filière selon l'équation.

$$G = \frac{D}{D_0} \dots\dots\dots (II.7)$$

**G** : Gonflement du jonc;

**D** : Diamètre de l'extrudât (mm);

**D<sub>0</sub>**: Diamètre de la filière (mm).

### II.5.8. Essai de choc Izod

Le test a été réalisé à l'aide d'un appareil de marque Ceast-Resil, consistant fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau de 7,5 J et incliné par un angle de 150° et un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours de l'impact. L'éprouvette sans entaille a été préparée selon les dimensions (63×12,7×2) mm<sup>3</sup> et a été encastrée verticalement à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité. La résistance au choc des éprouvettes est exprimée par la relation:

$$a_n = \frac{A_n}{b \times h} \times 10^3 \dots\dots\dots (II.8)$$

$a_n$ : Résilience de l'éprouvette (KJ/m<sup>2</sup>);

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

$b$ : Largueur de l'éprouvette en millimètres;

$h$ : Épaisseur de l'éprouvette en millimètres.

### II.5.9. Absorption d'eau

L'essai a été réalisé selon la norme utilisée est ASTM D570-98. Les éprouvettes ont été séchées durant 24h dans une étuve à 70°C et laissées refroidir jusqu'à la température ambiante dans un dessiccateur avant de les peser à 0,1 mg près. Cette opération a été répétée jusqu'à ce que la masse des éprouvettes soit constante ( $m_1$ ) à  $\pm 0,1$  mg. Ensuite les éprouvettes ont été placées dans un bécher contenant de l'eau distillée maintenue à température ambiante.

Après une immersion pendant un laps de temps, les éprouvettes ont été retirées hors de l'eau et essuyées à l'aide d'un papier absorbant pour enlever l'eau superficielle qui les recouvre. Les éprouvettes ont été pesées de nouveau dans la minute qui suit leur retrait de l'eau ( $m_2$ ). Pour déterminer la saturation en eau, les éprouvettes ont été immergées et pesées de nouveau au bout de durées définies. Le calcul du pourcentage en masse d'eau absorbée est effectué selon la formule:

$$\text{Taux d'absorption d'eau} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \dots\dots (II.9)$$

### II.5.10. Absorption d'humidité

➤ **Pour les farines** : Les farines non traitées et traitées ont été séchées à une température de 105°C dans une balance à humidité (humidimètre) de marque « Sartorius MA45 », jusqu'à l'obtention d'une masse constante (0% d'humidité), selon la norme NF V03903. Après évaporation totale de l'eau absorbée par la farine, le taux d'humidité s'affiche directement sur l'écran en pourcent.

➤ **Pour les composites et le PP vierge** : Les expériences ont été réalisées dans des milieux présentant des taux d'humidité relative (HR) imposés par des solutions salines bien déterminées et effectuées sur des échantillons carrés (20x20) mm<sup>2</sup> coupés à partir de films pressés à chaud. Pour cela, les échantillons ont été séchés à 60°C jusqu'à l'atteinte d'un poids constant ( $m_1$ ), puis ils ont été conditionnés dans des récipients étanches, à la température ambiante, dans des atmosphères présentant différents taux d'humidité relative, notamment 35 et 97% et qui sont en équilibre avec des solutions aqueuses saturées en CaCl<sub>2</sub> et K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les échantillons ont été périodiquement prélevés à partir du récipient, essuyés, puis pesés jusqu'à ce qu'un poids constant soit atteint ( $m_2$ ). Le pourcentage d'absorption d'humidité à l'équilibre est calculé selon l'équation [6]:

$$\text{Taux d'absorption d'humidité} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \dots (\text{II.10})$$

**Références bibliographiques**

- [1] Saudi Polymers Company. PP HGZ-120SP. Fiche Technique, disponible sur : <http://www.industriegenerali.it/wp-content/uploads/2016/03/Industrie-generalIHGZ120SP.pdf>, Consulté le 30/06/2019.
- [2] PupChem. Hexadécyltriéthoxysilane. Fiche Technique, disponible sur : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/hexadecyltriethoxysilane>, Consulté le 12/12/2019.
- [3] Wikipédia, Peroxyde de Dicumyle, disponible sur: <https://www.google.com/search?q=peroxyde+de+dicumyle&source>, Consulté le 12/12/2019.
- [4] L. Segal, J. J. Creedy, A. E. Martin, et al. An empirical method for estimating the degree of cristallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer. Text. Res. J. 1959; 29: 786-794.
- [5] F. Bouzidi, M. Guessoum, M. Fois, et al. Viscoelastic, thermo-Mechanical and environmental properties of composites based on polypropylene/poly (lactic acid) blend and copper modified nanoclay. J. Adhes. Sci. Technol. 2018; 32 (5): 496-515.
- [6] A. L. D. Roz, A. M. Ferreira et F. M. Yamaji et al. Compatible blends of thermoplastic starch and hydrolyzed ethylene-vinyl acetate copolymers. Carbohydr. Polym. 2012; 90 (1): 34-40.

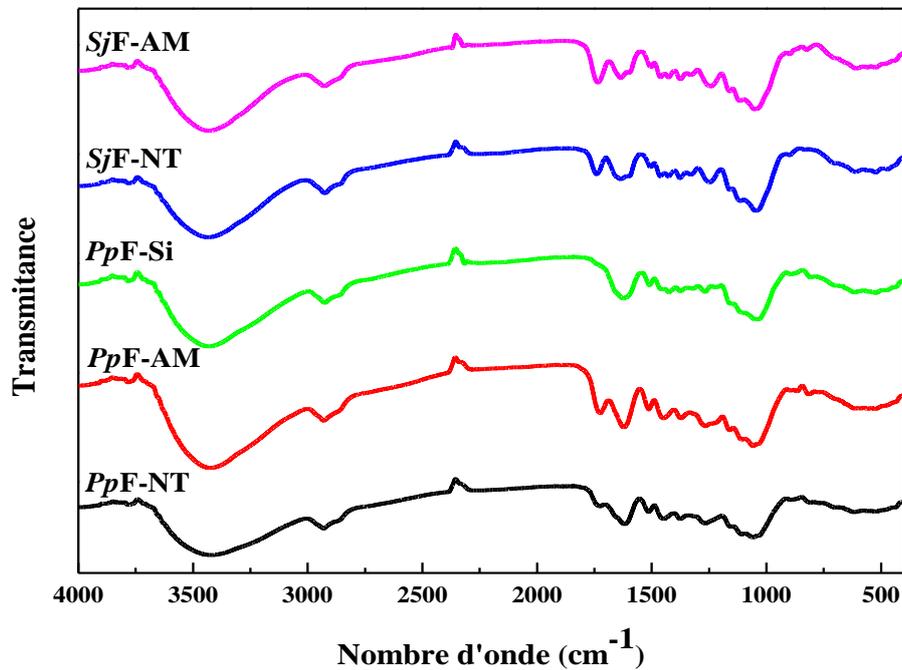
***Chapitre III***  
***Caractérisations des charges végétales***

**Chapitre III****Caractérisations des charges végétales****III.1 Analyse structurale par IRTF**

L'analyse spectroscopique par IRTF a été effectuée pour étudier l'influence du traitement sur la microstructure des farines de pomme de pin (*PpF*) et de Genêt d'Espagne (*SjF*). Les spectres infrarouges de *PpF* et *SjF* traitées et non traitées sont montrées sur la figure III.1. La large bande observée à  $3434\text{ cm}^{-1}$  est assignée à la vibration des groupes hydroxyles (-OH) liés aux molécules d'eau absorbées et/ou adsorbées sur *PpF* et *SjF* de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine. La bande d'intensité moyenne vers  $2916\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C-H des groupes aliphatiques, qui sont également détectés par la bande vers  $1461\text{ cm}^{-1}$  associée à la déformation symétrique des C-H dans les groupes  $\text{CH}_2$  présents dans la structure cellulosique [1]. La bande de vibration détectée vers  $1730\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration d'élongation des groupes acétyle C=O des hémicelluloses et/ou des pectines. Les pics à  $1510\text{ cm}^{-1}$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$ , traduisent l'élongation symétrique des liaisons C=C du cycle aromatique entrant dans la composition de la lignine. On note également la présence d'une bande vers  $1263\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration des élongations des liaisons C-O-C du groupement éther de la lignine. La bande à  $1632\text{ cm}^{-1}$  correspond à la déformation du groupe H-O-H de l'eau absorbée par la farine par suite à son caractère hydrophile. Enfin, les bandes à  $1054\text{ cm}^{-1}$  et  $890\text{ cm}^{-1}$  sont liées aux vibrations des liaisons C-O et C-H de la cellulose, respectivement [2, 3]. La comparaison entre les spectres IRTF des *PpF*-NT et *SjF*-NT sont bien définies par des différences dans la composition chimique des deux farines. Les résultats montrent clairement une intensification significative des bandes à  $1725$  et  $1263\text{ cm}^{-1}$  pour *SjF*-NT et de la bande à  $1510\text{ cm}^{-1}$  pour *PpF*-NT. De plus, les bandes observées vers  $1428$  et  $1330\text{ cm}^{-1}$  pour *SjF*-NT sont totalement absentes dans le *PpF*-NT.

Après le traitement chimique par AM, la bande observée vers  $1725\text{ cm}^{-1}$  s'intensifie et se déplace vers les nombres d'ondes les plus élevés. Ceci est dû à la présence de différents groupes carbonyle en raison de la réaction entre les hydroxyles de *PpF* et *SjF* et l'anhydride maléique et son greffage sur la structure des farines. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Teaca et al.** [4] et **Hong et al.** [5]. Dans le cas du *PpF* traitée par le silane, les bandes observées vers  $1730\text{ cm}^{-1}$  et  $1241\text{ cm}^{-1}$  ont complètement disparu. Cela confirme

l'extraction de l'hémicellulose et de la lignine de la surface de la farine par le traitement au silane.

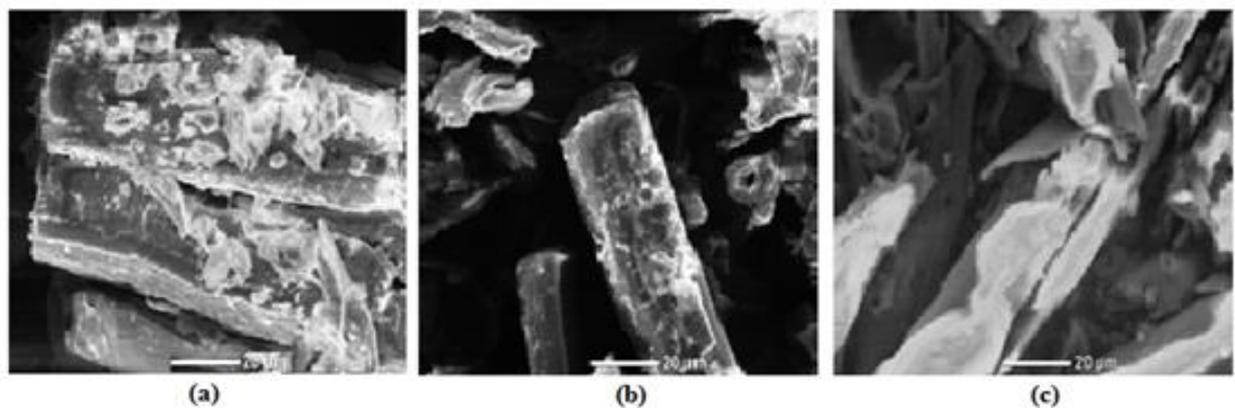


**Figure III.1.** Spectres IRTF des farines traitées et non traitées.

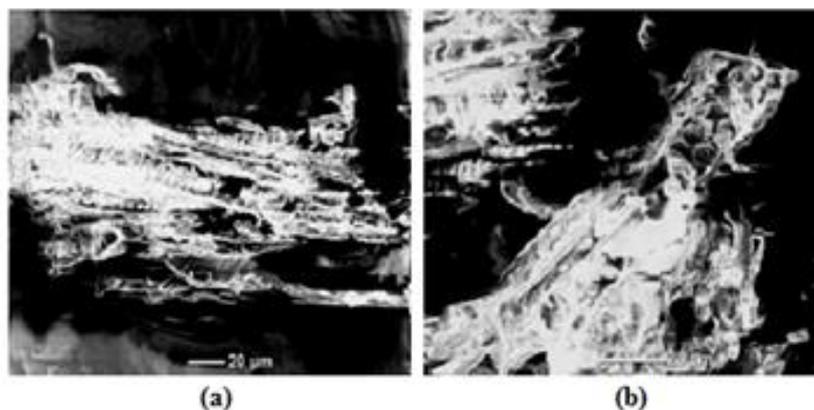
La spectroscopie IRTF n'est pas seulement une technique pour étudier la structure de la farine mais c'est aussi une méthode largement utilisée pour estimer l'indice de cristallinité ( $I_c$ ) des fibres celluloses. La détermination de l'indice de cristallinité est effectuée à partir du rapport des intensités des bandes à  $1368\text{ cm}^{-1}$  et  $2917\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1368}/A_{2917}$ ) [6, 7]. La valeur de ce rapport est considérée comme étant une approche approximative pour quantifier les fractions cristallines par rapport aux fractions amorphes dans les matériaux celluloses. Le calcul du rapport des absorbances pour PpF a montré une augmentation d'une valeur de 0,38 pour la farine non traitée à 0,44 pour PpF traitée par l'anhydride maléique, puis une légère diminution à 0,37 pour PpF traitée par le silane. En outre, l'indice de cristallinité pour SjF a augmenté de 0,43 à 0,50 après le traitement par l'anhydride maléique. L'augmentation de l'indice de cristallinité pourrait s'expliquer par la rupture des liaisons hydrogène dans la partie amorphe de la cellulose. Ces résultats s'accordent avec ceux reportés par **Mohkami et al.** [8], qui ont montré que le traitement permet d'éliminer les composants amorphes qui sont la lignine et les hémicelluloses et la rupture des liaisons hydrogène dans la partie amorphe de la cellulose plus que la partie cristalline.

### III.2. Observations de la microstructure par MEB

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage des farines de *PpF* et *SjF* avant et après le traitement sont représentées par les figures III.2 et III.3. Les figures III.2 (a) et III.3 (a) montrent que la surface des farines non traitées est pratiquement recouverte de graisses, de cires, de polysaccharides tels que la lignine et l'hémicelluloses et par les pectines. Toutes ces substances sont à l'origine de la rugosité des farines [9]. Les figures III.2 (a) et III.3 (b) présentent *PpF* et *SjF* traitées par l'AM. Ce traitement a nettoyé la surface des farines [10]. Aussi, le *PpF*-Si présente une surface moins rugueuse et bien propre, due au silane qui permet d'éliminer la lignine et les hémicelluloses et former d'une couche de siloxane a la surface des fibres (figure III.2 (c)). Il a été rapporté que le traitement au silane est très efficace pour éliminer la lignine et les hémicelluloses des charges végétales et permet d'améliorer l'adhésion interfaciale fibre-matrice. Ce résultat est en bonne concordance avec les observations données par **Asim et al.** [11] et par **Bedreddine et al.** [12].



**Figure III.2.** Micrographies MEB de la farine de pomme de pin traitée et non traitée, (a) : *PpF*-NT, (b) : *PpF*-AM et (c) : *PpF*-Si.



**Figure III.3.** Micrographies MEB de la farine de Genêt d'Espagne traitée et non traitée, (a) : *SjF*-NT et (b) : *SjF*-AM.

### III.3. Analyse morphologique par DRX

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline des charges végétales. La cellulose existe sous plusieurs états polymorphiques, le plus connu étant la cellulose I encore appelée cellulose native et qui constitue la partie cristalline de la cellulose [13]. La figure III.4, présente les diffractogrammes des *PpF* et *SjF* traitées et non traitées. Le pic principal est enregistré à un angle de diffraction de  $2\theta = 22,2^\circ$  qui correspond au plan cristallographique (002). Deux autres pics apparaissent aussi dans le diffractogramme ; le premier à l'angle  $2\theta = 15,3^\circ$  correspond au plan cristallographique (110) alors que le second est enregistré à  $2\theta = 34,5^\circ$  et est associé au plan cristallographique (040). La présence de ces pics de diffraction montre que *PpF* et *SjF* traitées et non traitées sont constitués principalement de cellulose cristalline [14, 15]. La comparaison entre les deux types de farines montre que le pic principal de *SjF* non traitée est plus intense que pour *PpF* non traitée. Cela pourrait s'expliquer par la cristallinité plus élevée de *SjF*. Après le traitement chimique, *PpF* présente des polymorphes de cellulose avec l'augmentation de l'intensité et la variation de la cristallinité de la farine. Cette augmentation est due à la diminution de la région amorphe et l'amélioration des plans cristallographiques [16].

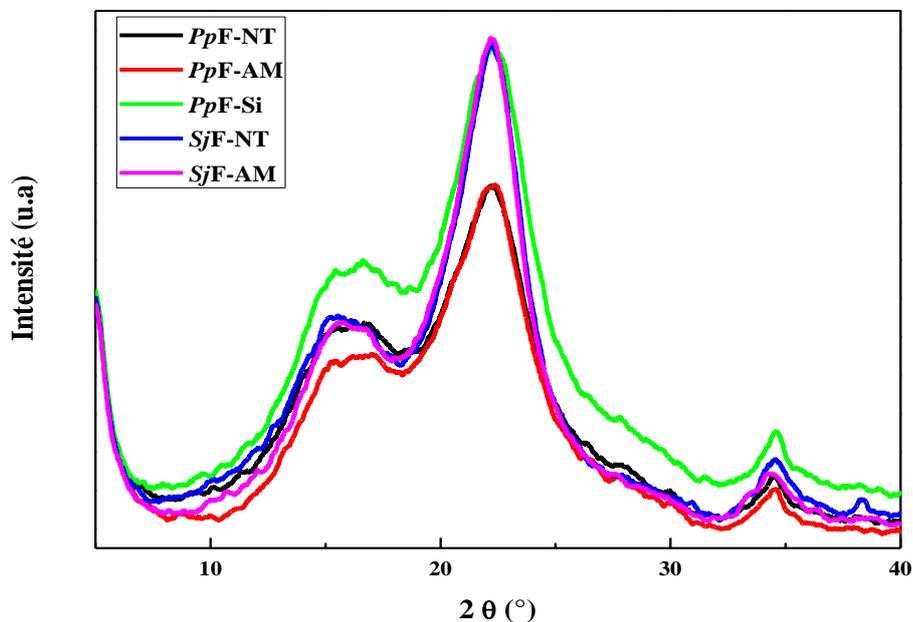


Figure III.4. Diffractogrammes RX de *PpF* et *SjF*.

Le tableau III.1 illustre les valeurs de l'indice de cristallinité et de la taille des cristallites de *PpF* et *SjF* avant et après traitement. D'après les valeurs du tableau, on constate

que l'indice de cristallinité a augmenté avec la modification de *PpF* par AM et le silane. Ceci peut être attribué à la dissolution des matériaux amorphes présents dans les fibres végétales (solubilisation des lignines, des hémicelluloses et des cires) comme il a été démontré par les résultats de l'IRTF. On remarque aussi une diminution de la taille des cristallites de *PpF* après les traitements avec AM et le silane. En effet, il semble que de nouvelles fractions de cellulose amorphe résultent de la réaction entre les molécules de l'anhydride maléique et de la cellulose dans la région de la cellulose amorphe. Cependant, on note que le traitement par AM a augmenté la taille des cristallites de *SjF*, ce qui peut être attribué au composant cellulosique cristallin plus élevé par rapport au *PpF*.

**Tableau III.1.** Valeurs de l'indice de cristallinité et de la taille des cristallites de *PpF* et *SjF* traitées et non traitées

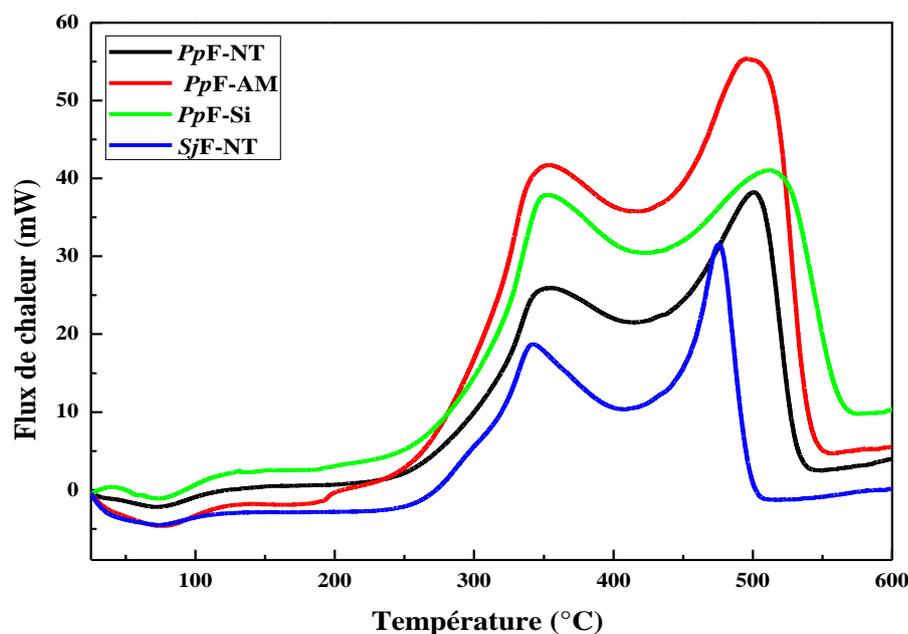
Traitement	I <sub>002</sub> (2θ = 22,2°)	I <sub>am</sub> (2θ = 18.3°)	I <sub>c</sub> (%)	L (nm)
<i>PpF</i> -NT	1493,00	1059,88	29,01	3,01
<i>PpF</i> -AM	1494,76	1001,00	33,03	2,72
<i>PpF</i> -Si	1853,28	1221,20	34,11	2,92
<i>SjF</i> -NT	1863,12	1028,64	44,78	3,00
<i>SjF</i> -AM	1878,44	1039,24	44,67	3,11

#### III.4. Analyse thermique des fibres avant et après traitements

L'analyse par DSC est utilisée pour déterminer l'énergie thermique libérée ou absorbée par des réactions chimiques de la charge végétale pendant chauffage. La décomposition de l'échantillon présente une série de réactions endothermiques et exothermiques. La dégradation thermique de la cellulose se produit essentiellement dans une zone de température comprise entre 310 et 350°C. Les hémicelluloses sont moins stables thermiquement que la cellulose. Généralement, elles se dégradent à des températures comprises entre 200 et 260°C. Les chaînes aliphatiques du cycle aromatique commencent à se rompre à 300°C. Enfin, les liaisons carbone-carbone entre les unités structurales de la lignine se coupent entre 370 et 400°C alors que la lignine se décompose à des températures supérieures à 550°C [17].

La figure III.5 présente les thermogrammes DSC des farines étudiées. Un petit pic est observé pour les farines traitées et non traitées aux alentours de 75°C. Il correspond à l'évaporation de l'eau. Au cours de ce processus de déshydratation, l'eau absorbée ou cristallisée, et résultant du caractère hydrophile des fibres naturelles est libérée [18, 19-21]. La région entre 150 et 240°C ne montre aucune réaction exothermique ou endothermique, ce qui

indique que les farines sont stables entre ces températures. Cependant *Aziz et al.* [22], ont soutenu que dans cet intervalle, une dégradation progressive se produit et comprend la dépolymérisation, l'hydrolyse, l'oxydation, la déshydratation et la décarboxylation. Tous ces événements entraînent la décomposition des farines. Les thermogrammes révèlent un premier pic exothermique lié à la décomposition de la cellulose qui conduit à la dépolymérisation et à la formation du 1,6-anhydroglucose [23]. Pour *PpF* non traitée et traitée, ce pic est observé à environ 353°C, tandis que pour *SjF* il est détecté à environ 342°C. Le deuxième pic qui est dû à la rupture des liaisons chimiques de la protolignine est enregistré à des températures comprises entre 450 and 550°C [18]. D'après la comparaison des thermogrammes DSC de *PpF* et de *SjF* non traitées, on a remarqué que la dégradation thermique de *PpF* est plus importante que celle de *SjF*. Ceci est sans doute dû à la plus grande quantité d'hémicelluloses dans *PpF* que dans *SjF*.



**Figure III.5.** Thermogrammes DSC des farines de *PpF* et *SjF* traitées et non traitées

### III.5. Evaluation du taux d'humidité

Le taux d'humidité est très important pour le comportement des fibres dans les autres processus de finition des matériaux composites. La structure moléculaire (structure chimique, degré de polymérisation et masse molaire) ainsi que la structure supramoléculaire (degré de cristallinité, orientation moléculaire, régions amorphes et fractions vides) ont une influence critique sur les propriétés de l'absorption d'humidité [24]. Le taux d'humidité est un

indicateur pour la détermination des caractéristiques de sorption. Le taux d'humidité de *PpF* et *SjF* non traitées sont de l'ordre de 6,58 et 5,91%, respectivement (figure III.6). Après le traitement par AM, on remarque que le taux d'humidité a diminué significativement pour les deux types de charges *PpF*-AM et *SjF*-AM dont les valeurs sont seulement de 5,45% et 4,33%, ce qui correspond à une réduction de 17 et 27%, respectivement. Ces résultats indiquent que le caractère hydrophile des farines a décliné dû au traitement par l'AM [25, 26]. La décroissance des valeurs de taux d'humidité après le traitement est peut-être expliquée à la fois par le greffage de groupes anhydride maléique conduisant ainsi à une diminution de la concentration d'hydroxyles à la surface des farines ainsi qu'à l'élimination de la lignine et de l'hémicellulose, comme il a été confirmé par les résultats ci-dessus. En outre, l'effet de traitement par AM est favorisé par la température de la solution de traitement qui a contribué à la dissolution des composés responsables du caractère hydrophile des fibres naturelles. Cependant, le traitement de *PpF* avec le silane n'a pas montré de changement du taux d'humidité, la valeur de *PpF*-Si est de 6,54%.

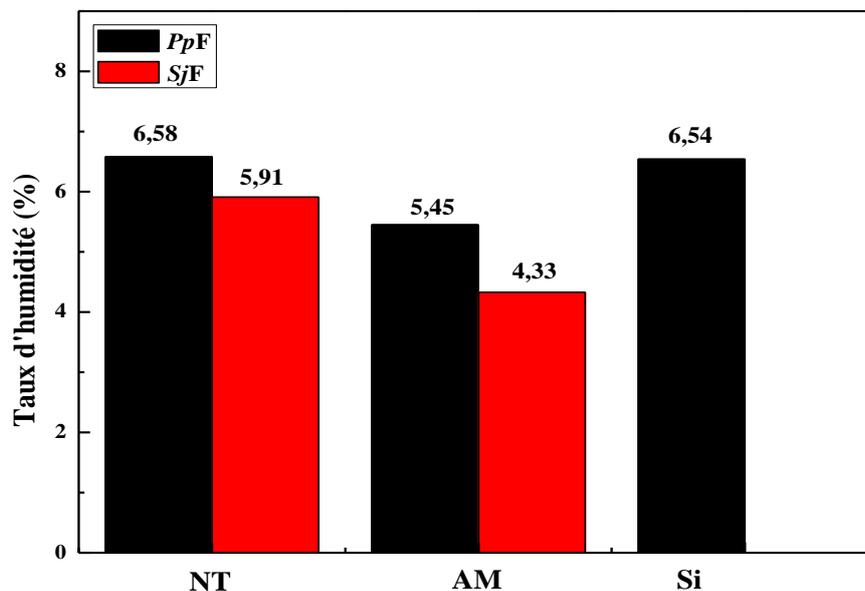


Figure III.6. Variations du taux d'humidité des farines en fonction du traitement

### Références bibliographiques

- [1] V. Fiore, T. Scalici, A. Valenza. Characterization of a new natural fiber from *Arundo Donax* L. as potential reinforcement of polymer composites. *Carbohydr. Polym.* 2014 ;106: 77-83.
- [2] S. Bouhank, S. Nekkaa. Effects of chemical treatments on the structural, mechanical and morphological properties of poly(vinyl chloride)/*Spartium junceum* fiber composites. *Cell. Chem. Technol.* 2015; 49 (3): 375–385.
- [3] T. Sen, S. Afroze, H. M. Ang, Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto Pine Cone biomass of *Pinus radiata*. *Water. Air. Soil. Poll.* 2011; 218(1): 499–515.
- [4] C. A. Teaca, R. Bodirlau, I. Spiridon. Maleic anhydride treatment of softwood- Effect on wood structure and properties. *Cell.Chem. Technol.* 2014; 48 (9-10): 863–868.
- [5] C. K. Hong, N. Kim, S. L. Kang, et al. Mechanical properties of maleic anhydride treated jute fibre/polypropylene composites. *Plast. Rubber. Compos.* 2008; 37 (7): 325–330.
- [6] D. N. Mahato, B. K. Matkur, S. Bhattacharjee. DSC and IR methods for determination of accessibility of cellulosic coir fibre and thermal degradation under mercerization. *Indian. J. Fibre. Text.* 2013; 38 (1):96–100.
- [7] Z. Kovacevic, S. B. Vukusic, M. Zimniewsk. Comparison of Spanish broom (*Spartium junceum* L.) and flax (*Linum usitatissimum*) fibre. *Text. Res. J.* 2012; 82 (17): 1786–1798.
- [8] M. Mohkami et M. Talaeipour. Investigation of the chemical structure of carboxylated and carboxymethylated fibers from waste paper via XRD and FTIR analysis. *Bioresources.* 2014; 6 (2): 1988–2003.
- [9] S. Gao, G. Han, W. Jiang, et al. Steam explosion and alkali-oxygen combined effect for degumming of kenaf fiber . *Bioresources.* 2015;10 (3):5456-5488
- [10] J. Datta et P. Kopczynska. Effect of kenaf fibre modification on morphology and mechanical properties of thermoplastic polyurethane materials. *Ind. Crop. Prod.* 2015; 74: 566–576.
- [11] M. Asim, M. Jawaid, K. Abdan, et al. Effect of alkali and silane treatments on mechanical and fibre-Matrix bond strength of kenaf and pineapple leaf fibre. *J. Bionic. Eng.* 2016; 13 (3): 426–435.

- [12] M. Bedreddine, S. Nekkaa, M. Guessoum. Poly (lactic acid)/Spartium junceum fibers biocomposites: Effects of the fibers content and surface treatments on the microstructure and thermomechanical properties. *Compos. Interface*. 2019 ;26 (8): 1-21.
- [13] A. R. Sena Neto, M. A. M. Araujo, F. V. D. Souza, et al. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. *Ind. Crop. and Prod.* 2013; 43 (1): 529-537.
- [14] N. Mabaso, E. B. Naidoo, A. E. Ofomaja, et al. Synthesis, structural and morphological studies of Pine Cone powder by fenton oxidation and grafting with acrylic acid using ammonium ceric nitrate as initiator. *Nat Prod Ind J.* 2018; 14 (1): 116.
- [15] E. B. Naidoo, A. Pholosi, A. E. Ofomaja. Adsorption of radiocesium from aqueous solution using chemically modified Pine Cone powder. *Pure. Appl. Chem.* 2013; 85 (12): 2209–2215.
- [16] A. Roy, S. Chakraborty, S.P. Kundu, et al. Improvement in mechanical properties of jute fibres through mild alkali treatment as demonstrated by utilisation of the Weibull distribution model. *Bioresource. Technol.* 2011; 107: 222–8.
- [17] V. A. Alvarez et A. Vázquez. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal short fiber biocomposites. *Polym. Degrad. Stabl.* 2004; 84 (1): 13–21.
- [18] J. M. Faulstich de Paiva et E. Frollini. Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: Thermal analyses of fibers and composites. *Macromol. Mater. Eng.* 2006; 291(4): 405–417.
- [19] T. Cerchiara, G. Chidichimo, M. C. Gallucci, et al. Use of Spanish broom (*Spartium junceum* L.) canvas as a painting support: Evaluation of the effects of environmental conditions. *J. Cult. Herit.* 2009; 10 (3): 396–402.
- [20] D. Ray, B. K. Sarkar, R. K. Basak, et al. Study of the thermal behavior of alkali-Treated jute fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002; 85 (12): 2594–2599.
- [21] A. Bismarck, A. K. Mohanty, I. Aranberri, et al. Surface characterization of natural fibers; surface properties and water up-take behavior of modified sisal and coir fibers. *Green. Chem.* 2001; 3 (2): 100–107.

- [22] C. H. Aziz et M. P. Ansell. The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: Part 1-polyester resin matrix. *Compos. Sci. Technol.* 2004; 64 (9): 1219–1230.
- [23] H. Yang, R. Yan, H. Chen, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel.* 2007; 86 (12-13): 1781–1788.
- [24] M. Y. Hashim, A. M. Amin, O. M. F. Marwah , et al. The effect of alkali treatment under various conditions on physical properties of kenaf fiber. *J. Phys. Conf. Ser.* 2017; 914 (1): 15p.
- [25] S. Nekkaa, M. Guessoum, N. Haddaoui. Water absorption behavior and impact properties of spartium junceum fiber composites. *Int. J. Polym. Mater.* 2009; 58 (9): 468–481.
- [26] J. M. Park, P. G. Kim, J. H. Jang, et al. Interfacial evaluation and durability of modified jute fibers/polypropylene (PP) composites using micromechanical test and acoustic emission. *Compos. Part. B-Eng.* 2008; 39 (6): 1042–1061.

***Chapitre IV***  
***Caractérisation des composites PP/PpF***  
***et PP/SjF***

## Chapitre IV

## Caractérisations des composites PP/PpF et PP/SjF

## IV.1. Analyse structurale par IRTF

La figure IV.1 présente les spectres IRTF du PP et PP-g-AM. Le spectre du PP illustre clairement les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H du groupement  $-CH_2$  aliphatique et des groupements  $-CH_3$  dans l'intervalle compris entre  $2991$  et  $2817\text{ cm}^{-1}$ . La bande aux environs de  $1465\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de déformation par cisaillement de la liaison  $-CH$  de  $(-CH_2-)$  alors que celle observée vers  $1375\text{ cm}^{-1}$  est due aux déformations symétriques du groupement  $(-CH_3)$ . Aussi, on constate la présence d'une bande caractéristique aux environs de  $1158\text{ cm}^{-1}$ , attribuée au balancement de la liaison de  $-CH$  du groupement  $(-CH_3)$ . Cette bande n'apparaît que pour les polymères possédant de nombreux groupements  $(-CH_3)$ . Le spectre IRTF du PP-g-AM est presque identique à celui du PP pur avec l'apparition d'un nouveau pic caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison  $C=O$  du groupement anhydride aux alentours de  $1780\text{ cm}^{-1}$ , supportant le greffage de la fonction anhydride sur les chaînes de PP [1].

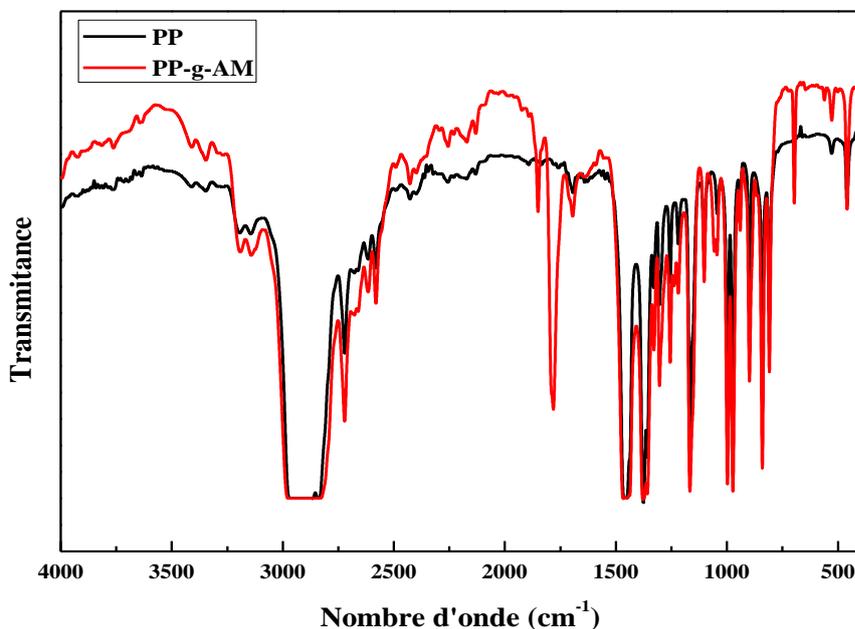
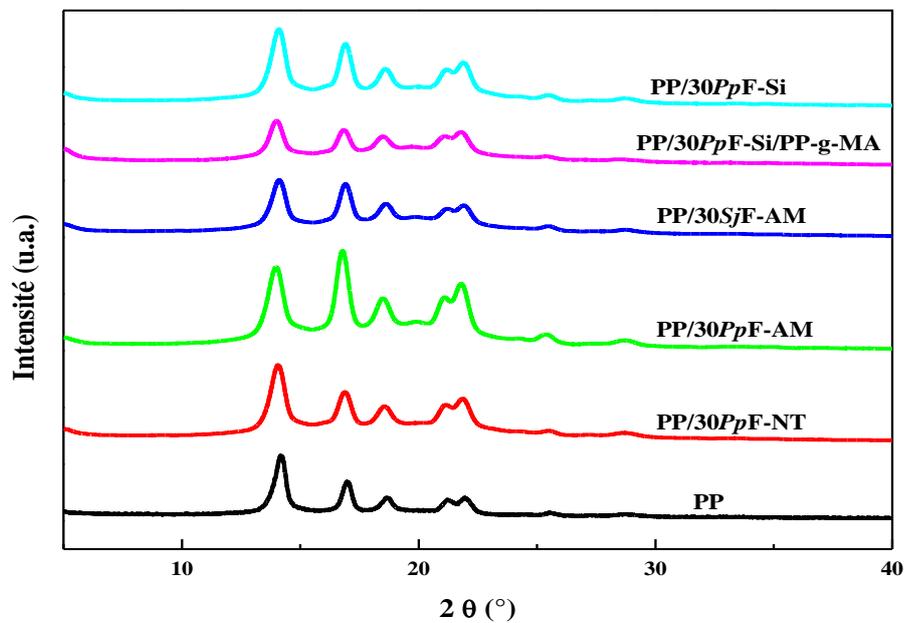


Figure IV.1. Spectres IRTF du PP et du PP-g-AM.

**IV.2. Analyse morphologique par DRX**

Les diffractogrammes des rayons X de la matrice PP et des composites PP/30PpF et PP/30SjF sont représentés sur la figure IV.2. Le polypropylène possède la forme cristallographique  $\alpha$  qui peut-être assignée aux angles de diffraction à  $2\theta = 14,2^\circ ; 16,9^\circ ; 18,6^\circ ; 21,2^\circ$  et  $21,9^\circ$  correspondants aux plans de diffractions (110), (040), (130), (111) et (131), respectivement, dû à la configuration monoclinique. Les pics de diffraction à  $2\theta = 25,5^\circ$  et  $28,5^\circ$  correspondent aux plans cristallographiques (150) et (220), respectivement et sont observés à la fois pour le PP pur et pour les composites PP/30PpF et PP/30SjF. Les diagrammes RX des composites sont identiques à celui du PP, avec une augmentation de l'intensité des pics de diffraction due à l'ajout des farines. L'augmentation de l'intensité du plan (040) indique que l'orientation de ce plan a tendance à s'aligner parallèlement à la surface de l'échantillon [2]. Cependant, les diffractogrammes des rayons X des différents composites ne montrent aucun pic à  $2\theta = 16^\circ$  attribué à la forme  $\beta$  hexagonale qui donne le plan (300). Ceci implique que l'ajout de PpF et de SjF non traitées et traitées ne favorise pas la nucléation de la structure cristalline  $\beta$  du PP. Ces résultats sont en accord avec les travaux de **Nekkaa et al.** [3], **Zhou et al.** [4] et **Kim et al.** [5]. Identiquement, **Pracella et al.** [6] ont montré qu'aucune modification de la forme hexagonale  $\beta$  n'a été détectée dans des composites de PP renforcés de fibres de chanvre et d'autres fibres naturelles.



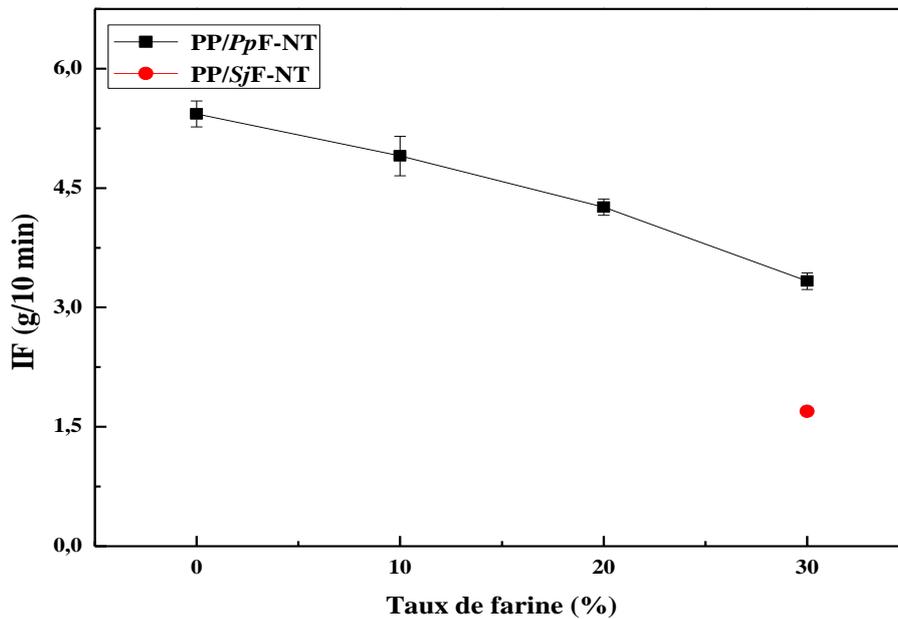
**Figure IV.2.** Diffractogrammes RX du PP et des composites PP/30PpF et PP/30SjF à farines non traitées et traitées.

### IV.3. Caractérisations rhéologiques

#### IV.3.1. Mesure de l'indice de fluidité

##### IV.3.1.1. Effet du taux de charge

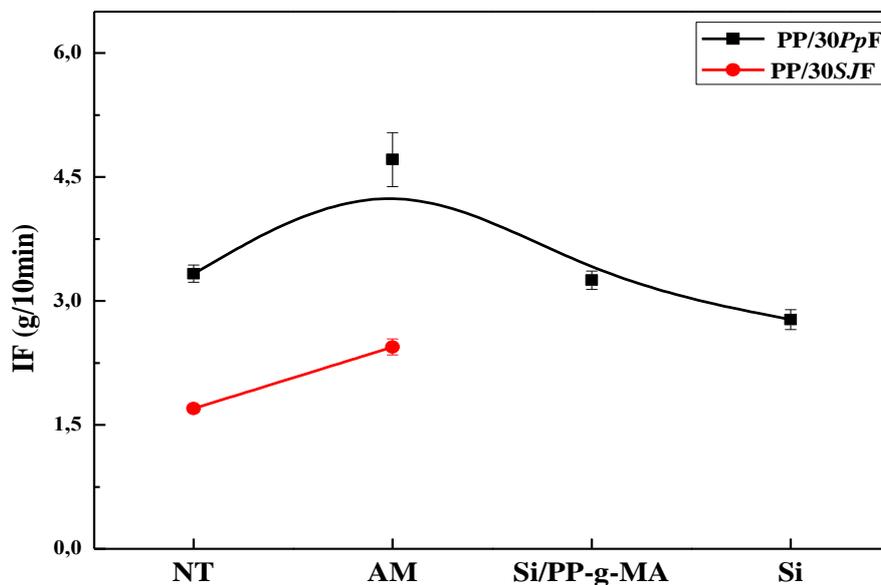
La figure IV.3 illustre l'évolution de l'indice de fluidité des composites PP/PpF et PP/SjF, en fonction du taux de farines non traitées. Une diminution de l'indice de fluidité avec l'augmentation du taux de farine est observée. Ce résultat peut être expliqué par la nature des farines qui sont des matières lignocellulosiques. Les chaînes de cellulose ont une tendance à former des ponts hydrogène intra- et intermoléculaire. Ce type de liaisons est responsable de la formation de structures supramoléculaires qui créent des agrégats. Ces dernières constituent des obstacles aux mouvements libres des chaînes polymériques et empêchent l'écoulement du matériau composite. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Nekkaa [7]**. Aussi, il est observé que les valeurs de l'indice de fluidité des composite PP/PpF-NT sont plus élevées que celles des composites PP/SjF-NT. Ceci peut être dû à la quantité plus élevée des hémicelluloses dans PpF que dans SjF.



**Figure IV.3.** Variations de l'indice de fluidité des composites PP/PpF et PP/SjF en fonction du taux de farines non traitées.

### IV.3.1.2. Effet du traitement des charges

La figure IV.4 montre les variations de l'indice de fluidité des composites PP/30PpF et PP/30SjF à farines non traitées et traitées. On constate que les composites à farines traitées par l'AM ont un indice de fluidité plus élevé que ceux à farines non traitées. Ce résultat confirme l'amélioration de la dispersion des farines due à une meilleure mouillabilité de la farine par le PP. Par contre le traitement de PpF avec le silane a montré une légère diminution de l'indice de fluidité par rapport au composite à farine non traitée. Le traitement par le silane conduit à l'amélioration de l'adhésion interfaciale par le greffage de la charge cellulosique sur la chaîne du polypropylène. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Nouar [8]** et **Tabi et al. [9]**. Cependant, l'addition de l'agent compatibilisant PP-g-AM n'a pas d'effet notable sur la valeur de l'indice de fluidité des composites PP/30PpF-Si/PP-g-AM.

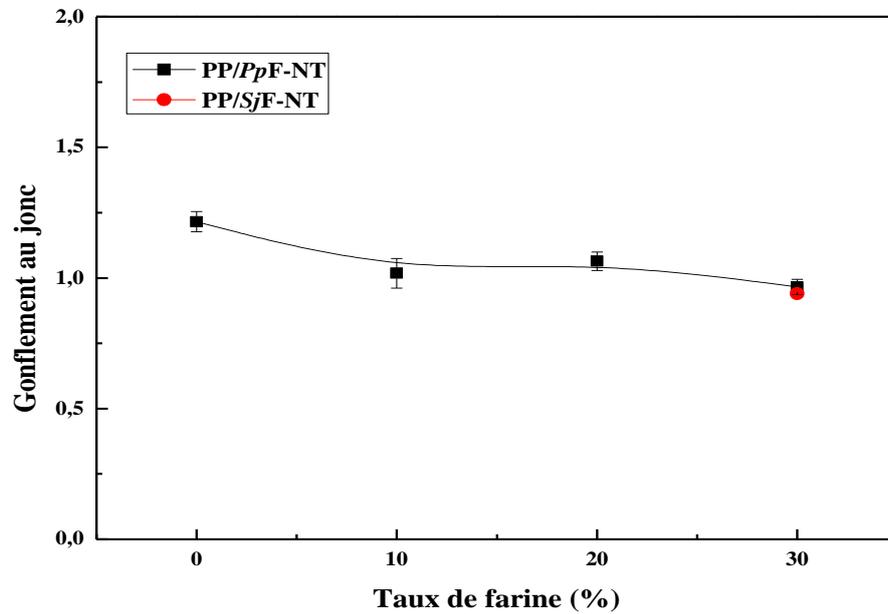


**Figure IV.4.** Variations de l'indice de fluidité des composites PP/30PpF et PP/30SjF en fonction des traitements.

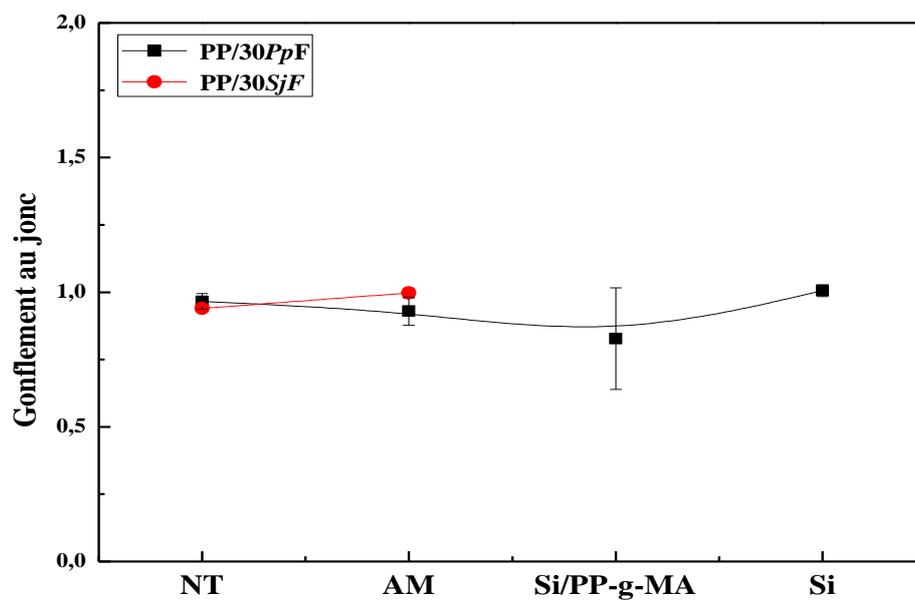
### IV.3.2. Gonflement au jonc

L'évolution du gonflement au jonc des composites PP/PpF et PP/SjF en fonction du taux de farines et des traitements est représentée sur les figures IV.5 et IV.6, respectivement. D'après la figure IV.5, une légère diminution du gonflement au jonc avec l'augmentation du taux des farines est constatée. Ceci est dû à l'effet de dilution car l'augmentation du taux de farine dans les composites PP/PpF et PP/SjF implique forcément une diminution du taux de la matrice PP qui est le seul composant responsable du gonflement. Aussi, l'ajout de farine

réduit le volume libre dans la matrice ce qui affecte les mouvements des chaînes polymériques. Par contre, le traitement chimique des farines PpF et SjF n'a aucun effet sur le gonflement au jonc, d'après la figure IV.6.



**Figure IV.5.** Variations du gonflement au jonc des composites PP/PpF et PP/SjF en fonction du taux de farines non traitées.

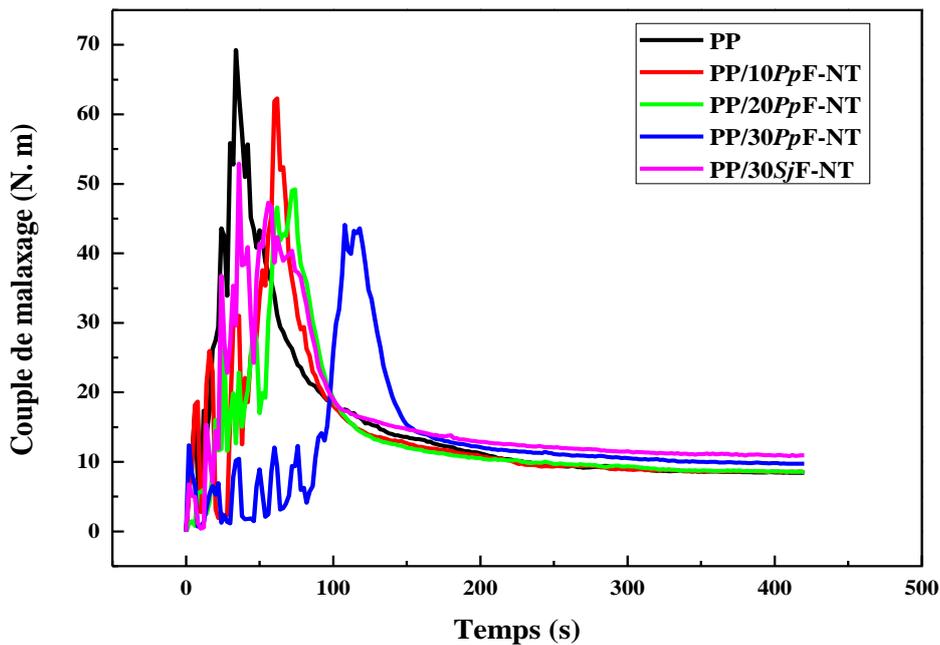


**Figure IV.6.** Variations du gonflement au jonc des composites PP/30PpF et PP/30SjF en fonction du type de traitement.

**IV.4. Evaluation de la viscosité par la mesure du couple de malaxage**

**IV.4.1. Effet du taux de charges**

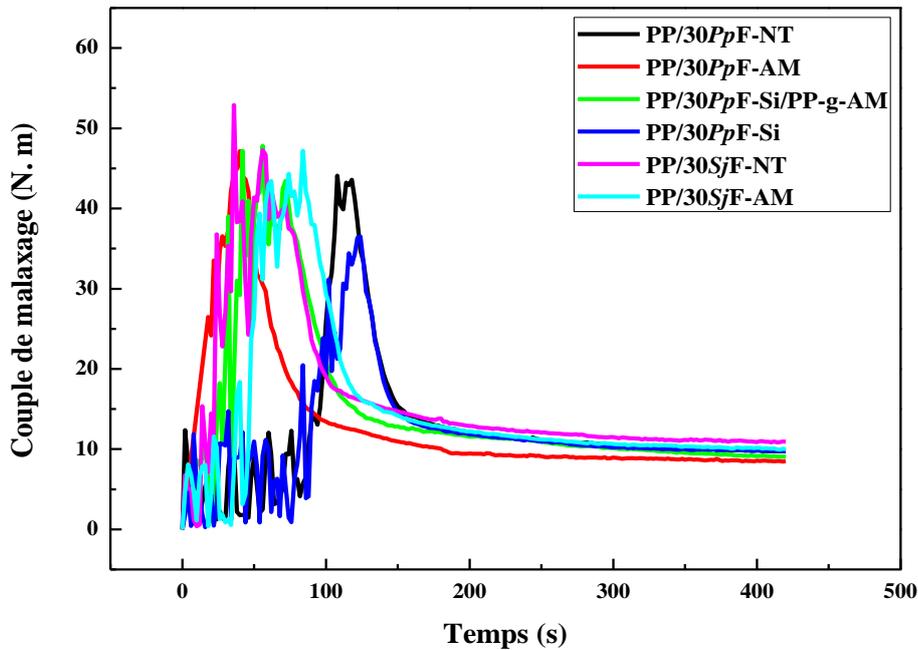
La figure IV.7 représente les variations du couple de malaxage du PP et des composites PP/PpF et PP/SjF, préparés avec différents taux de farines non traitées, en fonction du temps. Au début, nous observons une augmentation évidente du couple de malaxage due à la résistance du polymère qui n'a pas encore atteint l'état de fusion. Ainsi, le couple de malaxage du PP atteint une valeur maximale d'environ 69 N.m, puis le couple diminue lentement pour atteindre une valeur finale constante de 8 N.m, qui représente le couple de stabilité. Les couples de malaxage des composites PP/10PpF-NT, PP/20PpF-NT, PP/PpF-30NT et PP/30SjF-NT montrent des valeurs maximales d'environ 62, 49, 44 et 46 N.m, respectivement. Une diminution des valeurs du couple de malaxage avec l'augmentation du taux de farines est observée. Ceci est expliqué la diminution de la teneur en PP à mesure que le taux de charge augmente.



**Figure IV.7.** Variations du couple de malaxage du PP et des composites PP/PpF et PP/SjF à farines non traitées en fonction du temps.

**IV.4.2. Effet du traitement des charges**

Les variations du couple de malaxage des composites PP/30PpF et PP/30SjF, en fonction des traitements sont représentées sur la figure IV.8. Les rhéogrammes des composites PP/30PpF-AM, PP/30PpF-Si/PP-g-AM et PP/30SjF-AM montrent une valeur maximale du couple de malaxage d'environ 47 N.m qui est légèrement supérieure à celles des composites à farines non traitées. L'accroissement du couple de malaxage est essentiellement attribué au fait que ce dernier est lié à l'existence d'interactions et à l'adhérence charge-matrice. Par contre, le composite PP/30PpF-Si a montré une valeur inférieure du couple qui est de l'ordre 43 N.m, probablement en raison de l'effet plastifiant exercé par la chaîne hexadécyl alkyl dont le greffage à la surface des particules de la charge permet de faciliter le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres.



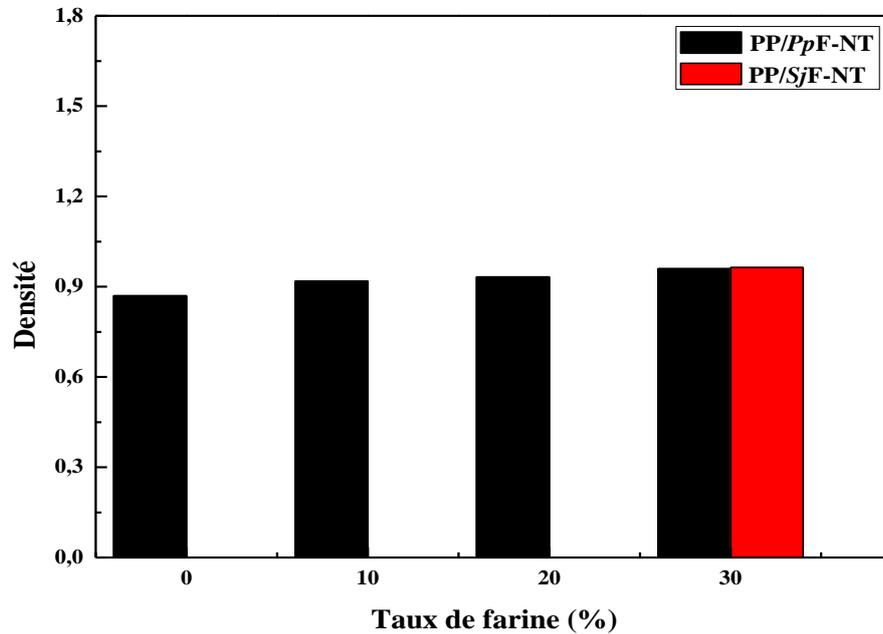
**Figure IV.8.** Variations du couple de malaxage des composites PP/30PpF et PP/30SjF en fonction du type de traitement.

**IV.5. Mesure de la densité des composites**

**IV.5.1. Effet du taux de charges**

L'évolution de la densité des composites PP/PpF et PP/SjF en fonction du taux de farines non traitées est représentée sur la figure IV.9. On constate que l'incorporation des farines PpF ( $d = 0,80$ ) et SjF ( $d = 1,01$ ) à la matrice polymérique PP ( $d = 0,90$ ) n'a pas

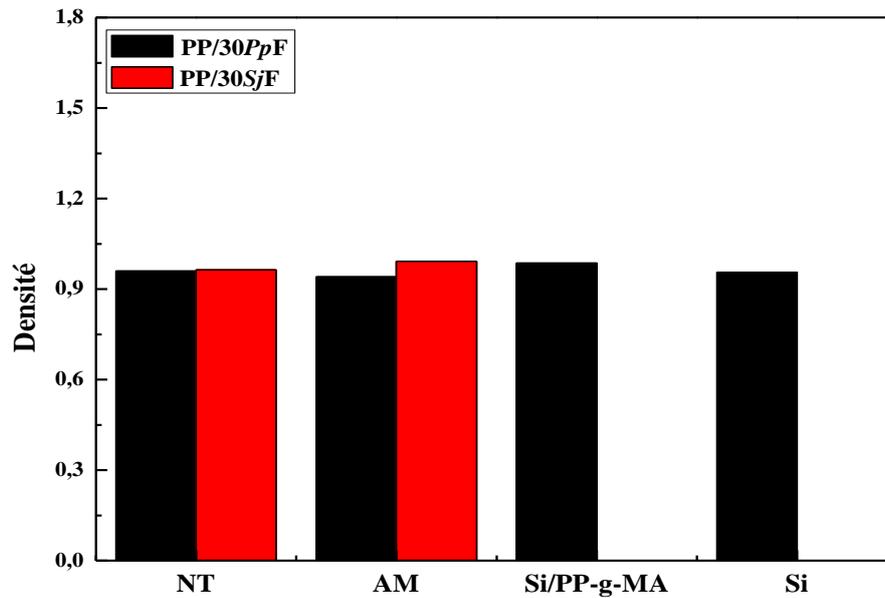
d'influence sur la densité du matériau. Ceci est expliqué par le fait que les farines végétales et le PP ont des valeurs de densité très proches.



**Figure IV.9.** Variations de la densité des composites PP/PpF et PP/SjF en fonction du taux de farines non traitées.

#### **IV.5.2. Effet du traitement des charges**

D'après la figure IV.10, on remarque une légère augmentation de la densité des composites à farines traitées par l'anhydride maléique (PP/30SjF-AM) et avec l'incorporation de l'agent compatibilisant PP-g-AM dans le composite PP/30PpF-Si. Ceci est peut-être expliqué par le traitement chimique qui permet d'éliminer des constituants pariétaux tels que les lignines, les pectines et les substances cireuses qui recouvrent la surface externe de la paroi cellulaire de la charge [10]. D'autre part, le traitement de PpF avec le silane n'a montré qu'aucun effet sur la densité du composite.



**Figure IV.10.** Variations de la densité des composites PP/30PpF et PP/30SjF en fonction du type de traitement.

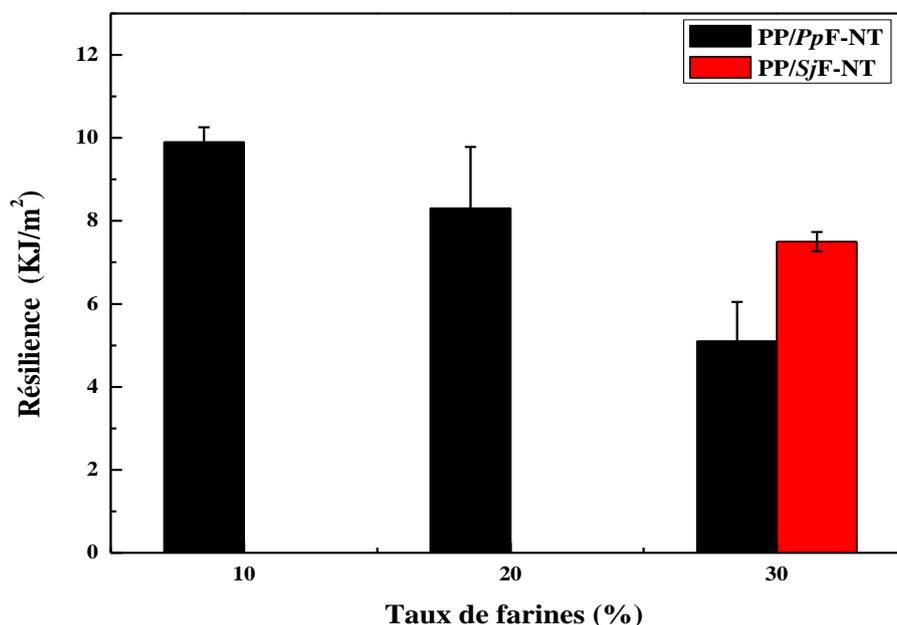
## IV.6. Comportement au choc

### IV.6.1. Effet du taux de charges

La résistance au choc du composite est influencée par des nombreux facteurs tels que la rigidité du renfort et la nature de la région interfaciale. La nature de la région interfaciale est particulièrement importante dans la détermination de la rigidité du matériau composite [11].

Les variations de la résilience des composites PP/PpF et PP/SjF en fonction du taux de farines non traitées sont représentées sur la figure IV.10. Les éprouvettes de PP pur présentent un comportement très ductile et n'ont pas subi de rupture. Après l'incorporation des farines dans la matrice, une diminution notable de la résistance au choc des composites est observée. En effet, la résilience atteint 9,9 ; 8,2 et 5,1 KJ/m<sup>2</sup> pour 10, 20 et 30% de PpF et 7,5 KJ/m<sup>2</sup> pour 30% de SjF. On remarque que la résilience du composite PP/SjF est plus grande par rapport à celle du composite PP/PpF renfermant la même concentration de farine. Ceci peut être attribué au taux plus élevée de cellulose dans SjF que dans PpF. Aussi, la transition du PP vers un comportement plus fragile peut être expliquée, d'une part, par la rigidité relativement élevée des particules de farines cellulosiques qui se comportent comme des zones de concentration locale de contraintes, et des sites initiateurs de fissures lorsque la sollicitation

est appliquée. D'autre part, ce comportement peut également être dû à l'incompatibilité entre le thermoplastique apolaire et les farines naturelles polaires [12].



**Figure IV.11.** Variations de la résilience des composites PP/PpF et PP/SjF en fonction du taux des farines non traitées.

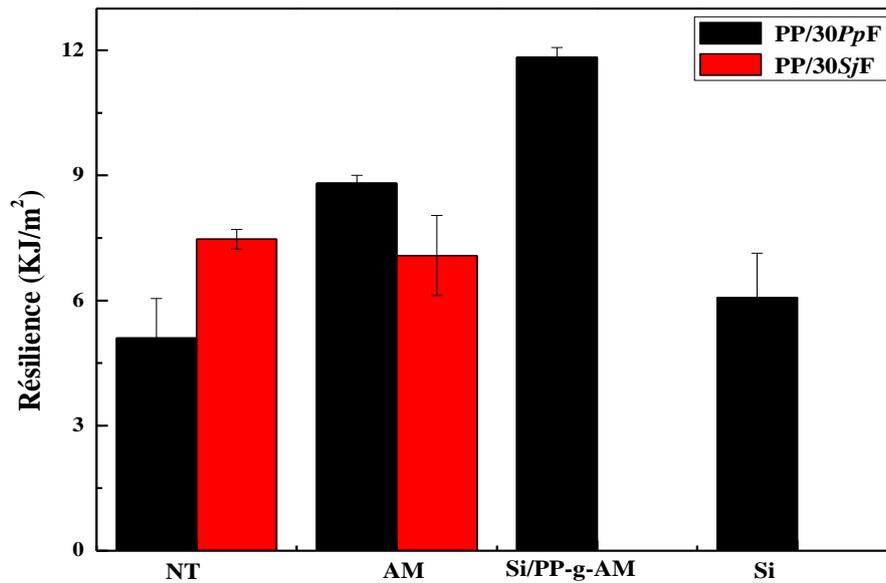
### IV.6.2. Effet du traitement des charges

Les variations de la résistance aux chocs pour les composites PP/30PpF et PP/30SjF en fonction du type de traitement sont reportées sur la figure IV.11. Les composites PP/PpF à farines traitées par l'anhydride maléique et par le silane ont présenté une augmentation de la résilience par un ordre de 73 et 20% par rapport aux composites PP/30PpF-NT. Ceci met l'accent sur le fait que la résistance au choc est très influencée par l'interface entre les deux phases. La rupture des composites à farine traitée nécessite un supplément d'énergie qui doit induire la rupture des interactions à l'interface farine/polymère. Il en ressort que le traitement de surface des particules de la farine favorise la capacité à dissiper l'énergie lors de la fracture en améliorant la compatibilité charge /matrice.

L'ajout du PP-g-AM au composite PP/30PpF-Si a aussi contribué à une amélioration de la résilience du composite, qui a augmenté de 131% comparée à celle au composite sans agent compatibilisant (PP/30PpF-Si). Cela indique que l'adhésion interfaciale entre la farine et la matrice a été améliorée par la réaction interfaciale entre les groupes anhydrides de l'agent de compatibilisant et les groupes hydroxyles du renfort cellulosique. Il paraît que l'augmentation de la résistance aux chocs de ce composite soit assurée, d'une part, à l'amélioration de la

compatibilité due à la modification par le silane, et d'autre part, à l'amélioration de l'adhésion résultant de la réaction de la farine avec le PP-g-AM.

En conclusion, l'amélioration de la résistance des composites peut être liée à de nombreux facteurs, notamment la meilleure dispersion des farines modifiées et un transfert de contrainte efficace due à la forte adhésion interfaciale [13].



**Figure IV.12.** Variations de la résilience des composites PP/30PpF et PP/30SjF en fonction du type de traitement.

## IV.7. Propriétés thermiques

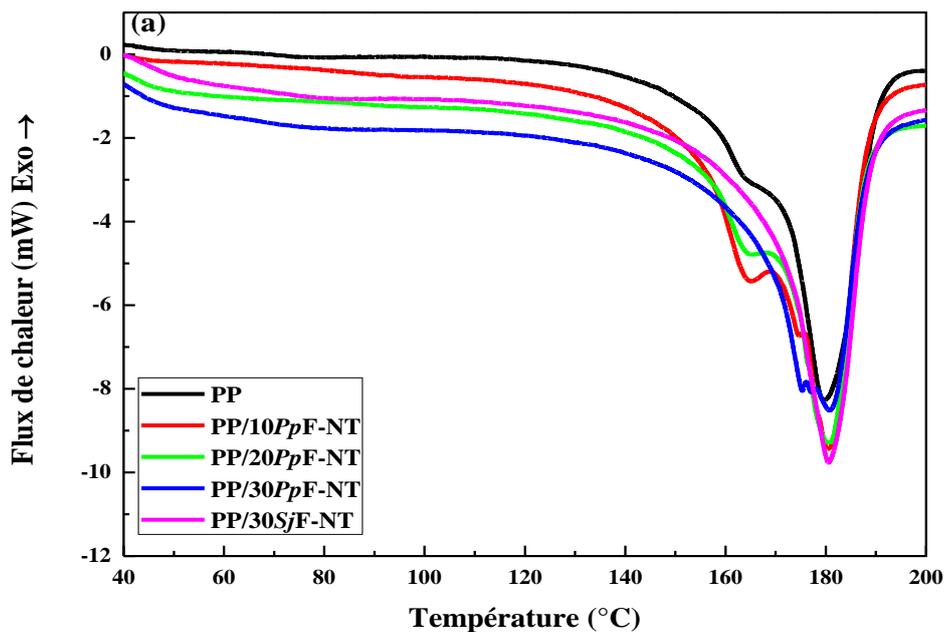
### IV.7.1. Effet du taux de charges

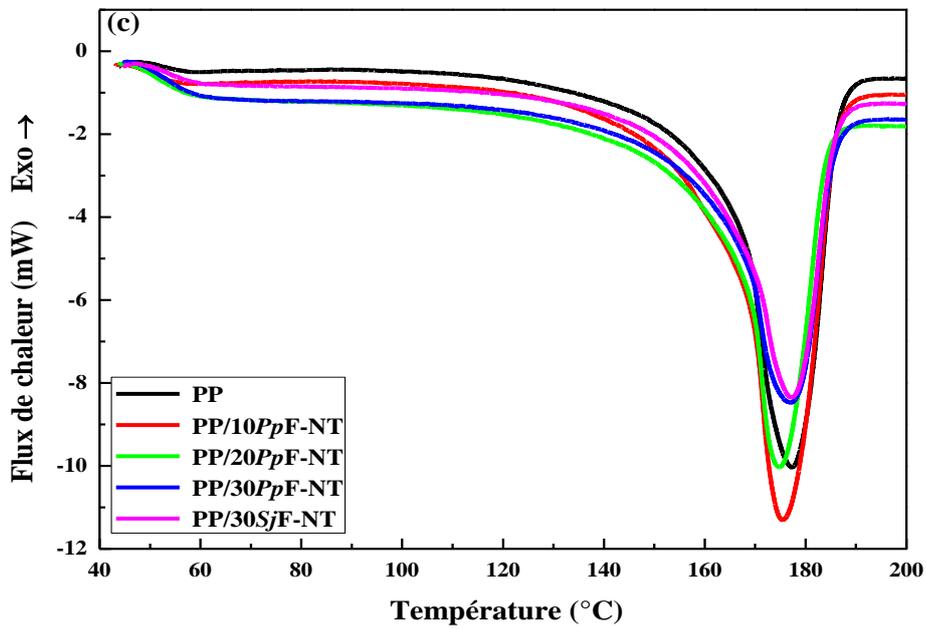
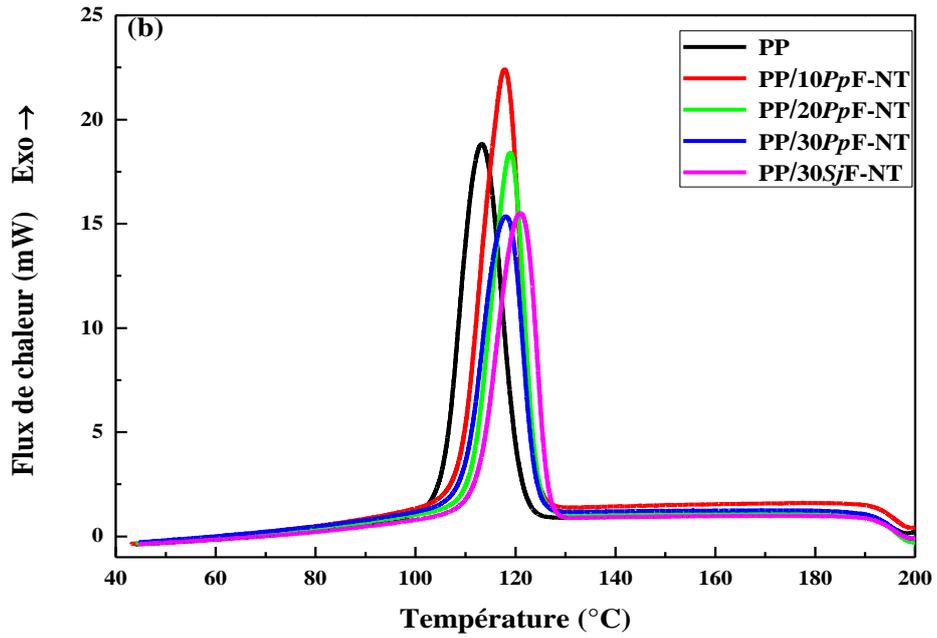
Les figures IV.12 (a-c) montrent les thermogrammes DSC du premier cycle de chauffage, du cycle de refroidissement et ceux du second chauffage, respectivement, du PP et des composites PP/PpF et PP/SjF à farines non traitées. Les thermogrammes du premier cycle de chauffage du PP et des composites exhibent deux pics de fusion, dus à la matrice, à une température comprise entre 166 et 180°C. Ces pics endothermiques sont attribués respectivement à la fusion des phases cristalline  $\beta$  et  $\alpha$  de la matrice [14]. Le thermogramme de refroidissement du PP présente un pic exothermique présentant un maximum aux environs de 113°C dû à la cristallisation.

Après l'incorporation des farines non traitées, la température de cristallisation ( $T_c$ ) de la phase PP dans le composite PP/PpF augmente jusqu'à 119°C et pour le composite PP/SjF

jusqu'à 121°C. L'augmentation de  $T_c$  de 6 et 8°C pour PP/PpF et PP/SjF, respectivement, indique que les deux types de farines agissent comme des agents de nucléation en favorisant la cristallisation du PP dans les composites, dont le taux de cristallinité a aussi augmenté. La présence de PpF et de SjF favorise la transcristallisation en permettant la croissance des cristallites autour des particules des farines ce qui accélère le processus de cristallisation global et augmente la température de cristallisation des composites [15, 16]. En conséquence, la cristallinité du PP, déterminée à partir des cycles de refroidissement ( $X_{cc}$ ), a augmenté de 29% à 33% et 39% pour les composites PP/PpF et PP/SjF à farines non traitées pour un taux de farine 30%, respectivement.

Les thermogrammes des deuxièmes cycles de chauffage ont montré que PpF et SjF ont une influence très faible de ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) sur la valeur de la température de fusion ( $T_f$ ) du PP. Cependant, la valeur de  $\Delta H_f$  des composites PP/PpF diminue avec l'augmentation du taux de PpF. On constate aussi que l'incorporation de PpF et SjF dans le PP augmente la cristallinité ( $X_c$ ) du PP. Cela confirme effectivement que la surface des farines agit comme un site de nucléation pour la cristallisation du PP. On peut également supposer que l'effet de nucléation des farines contribue considérablement à l'apparition de couches transcristallines autour des farines [17]. Dans le même contexte, Nekkaa *et al.* [18] et Joseph *et al.* [19] ont mentionné l'augmentation de la cristallinité du PP après l'ajout de fibres de *Spartium Junceum* et de sisal, respectivement.





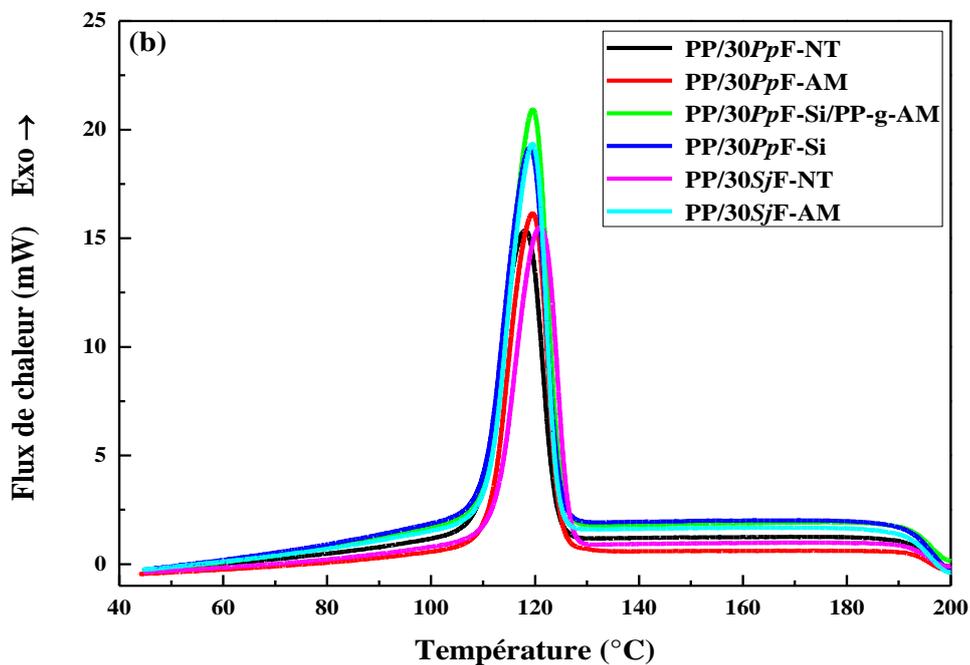
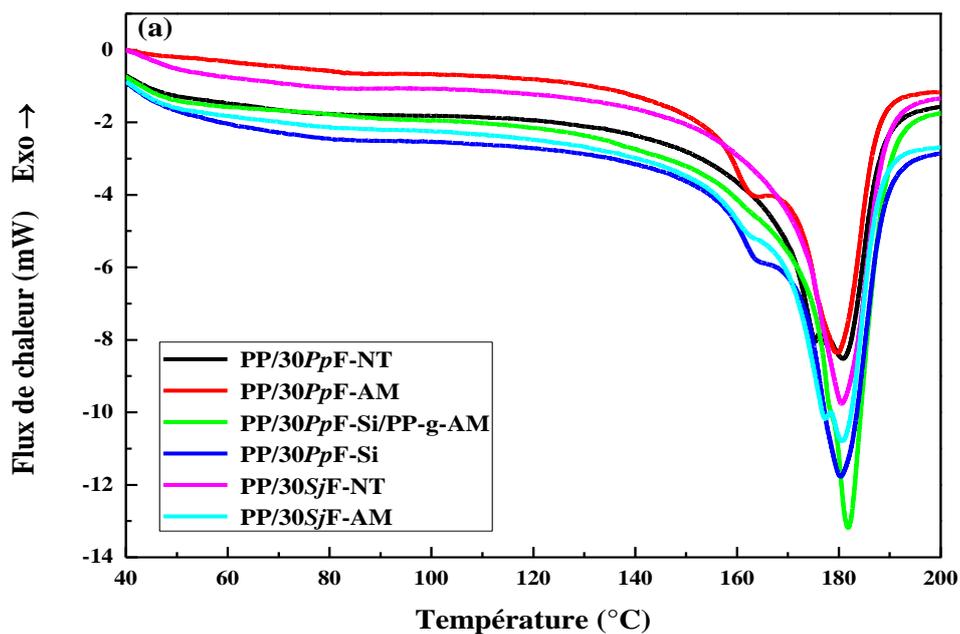
**Figure IV.13.** Thermogrammes DSC du PP et des composites PP/PpF et PP/SjF à farines non traitées (a) : 1<sup>er</sup> cycle de chauffage, (b) : refroidissement et (c) : 2<sup>ème</sup> cycle de chauffage.

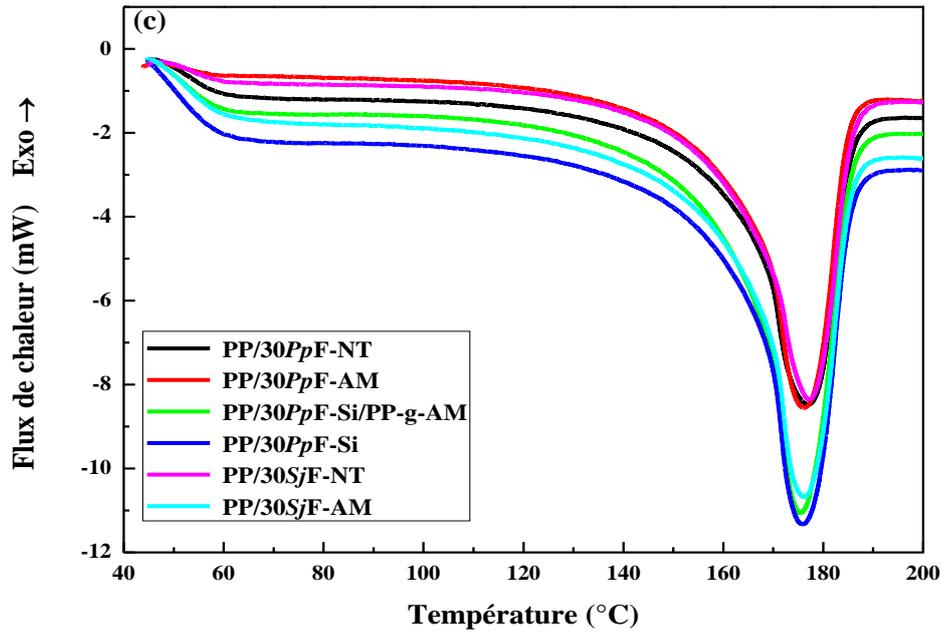
### IV.7.2. Effet du traitement des charges

La comparaison entre les thermogrammes obtenus à partir du PP et des composites PP/30PpF et PP/30SjF à farines non traitées et traitées est illustrée par les figures IV. 13 (a-c). Selon les cycles de refroidissement, les températures de cristallisation des composites à farines traitées sont plus élevées que celle du PP pur mais aucun changement par rapport aux composites à farines non traitées. De plus, l'amélioration de l'adhésion à l'interface entre les particules de farine traitées et la matrice provoque des restrictions à la mobilité des chaînes PP et perturbe la formation de cristaux. Aussi, les groupes de l'AM et le silane greffés peuvent empêcher la trans-cristallisation autour des particules de farine. En conséquence, les valeurs du taux de cristallinité des composites PP/30PpF-AM, PP/30PpF-Si et PP/30SjF-AM sont relativement inférieures à celles des composites PP/30PpF-NT et PP/30PpF-NT.

Les thermogrammes des deuxièmes cycles de chauffage ont montré que les traitements des farines affectent légèrement la phase de cristallinité du PP dans les composites. Cela explique que le comportement de cristallisation des chaînes PP est presque déterminé par l'effet de nucléation à la surface des farines et que la contribution des structures greffées de farines traitées est faible. D'autre part, l'incorporation de PP-g-AM au composite PP/30PpF-Si a augmenté la cristallinité. Cela peut être dû soit à la contribution de la cristallinité du PP-g-MA ou à la promotion de la trans-cristallisation du PP résultant de l'amélioration de la dispersion de la farine en présence de l'agent comptabilisant.

D'autre part, on constate que les valeurs des cristallinités des composites PP/30SjF sont plus élevées que celles des composites PP/30PpF. Les matières lignocellulosiques PpF et SjF sont des matériaux formés principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. La cellulose présente essentiellement la partie cristalline des matériaux lignocellulosiques tandis que l'hémicellulose et la lignine sont amorphes [20]. En général, le taux de protéines, acides organiques, pectines, graisses et cires dans la matière lignocellulosique est élevé. Cependant, le degré de cristallinité élevé de SjF favorise l'élimination des composés amorphes par le traitement [21]. Ceci peut être expliqué par la cristallinité élevée de SjF qui favorise plus l'effet de nucléation dû à sa rigidité plus importante, relativement à la charge de PpF qui présente un taux de matériaux amorphes plus élevé. Ces résultats sont confirmés par l'analyse DRX qui a montré un degré de cristallinité de SjF plus élevé par rapport à PpF. Le tableau IV.1 résume les propriétés thermiques de la phase PP déterminées à partir des thermogrammes de refroidissement et du deuxième cycle chauffage des composites PP/PpF et PP/SjF à farines traitées et non traitées.





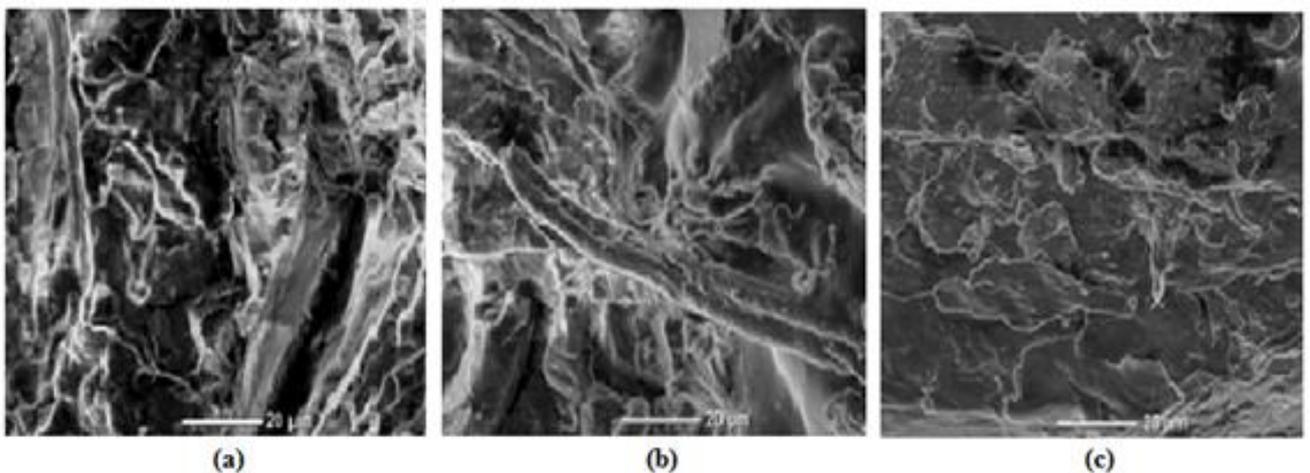
**Figure IV.14.** Thermogrammes DSC des composites PP/30PpF et PP/30SjF à farines non traitées et traitées (a) : 1<sup>er</sup> cycle de chauffage, (b) : refroidissement et (c) : 2<sup>ème</sup> cycle de chauffage.

**Tableau IV.1.** Propriétés thermiques du PP et des composites PP/PpF et PP/SjF à farines non traitées et traitées.

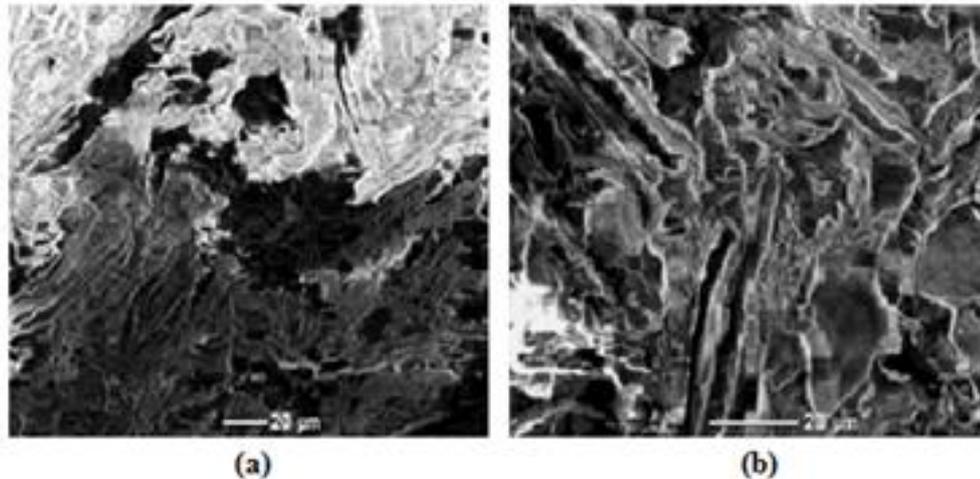
Composites	2 <sup>ème</sup> cycle de chauffage			Refroidissement		
	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	X <sub>c</sub> (%)	T <sub>cc</sub> (°C)	ΔH <sub>cc</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	X <sub>cc</sub> (%)
PP	177	63	31	113	58	29
PP/10PpF-NT	175	74	41	118	64	35
PP/20PpF-NT	175	61	38	119	47	29
PP/30PpF-NT	177	51	36	118	46	33
PP/30SjF-NT	177	58	42	121	55	39
PP/30PpF-AM	176	47	33	120	35	25
PP/30SjF-AM	176	57	41	120	43	31
PP/30PpF-Si	176	52	37	119	41	28
PP/30PpF-Si/PP-g-AM	175	59	49	120	39	34

### **IV.8. Observations de la morphologie des composites**

Les micrographies des surfaces fracturées des composites PP/30PpF et PP/30SjF à farines non traitées et traitées sont représentées sur les figures IV.14 et IV.15. Les micrographies (IV.14.a et IV.15.a) des composites à farines non traitées indiquent clairement la présence des traces de fibres arrachées et de cavités entre les particules et la matrice. Cela signifie qu'il y a une faible adhésion interfaciale et confirme l'incompatibilité évidente entre la farine hydrophile et la matrice polymérique hydrophobe. Les composites PP/30PpF-AM et PP/30SjF-AM ont montré clairement une meilleure adhésion farine/matrice (micrographies IV.14.b et IV.15.b). Les farines traitées sont recouvertes uniformément par une couche de la matrice et les cavités entre les charges et la matrice sont considérablement réduites [22]. Le traitement par l'anhydride maléique a amélioré les caractéristiques adhésives de la surface des farines en éliminant les impuretés pour leur conférer une topographie plus rugueuse permettant le meilleur accrochage des particules à la matrice. La combinaison des deux traitements (le silane et PP-g-AM) a amélioré efficacement l'adhésion de PpF à la matrice (micrographies IV.14.c). Les particules des farines sont bien intégrées dans la phase PP due à la couche de PP-g-AM qui relie la surface PpF à la matrice.



**Figure IV.15.** Micrographies MEB des composites (a) : PP/30PpF-NT, (b) : PP/30PpF-AM et (c) : PP/30PpF-Si/PP-g-AM.



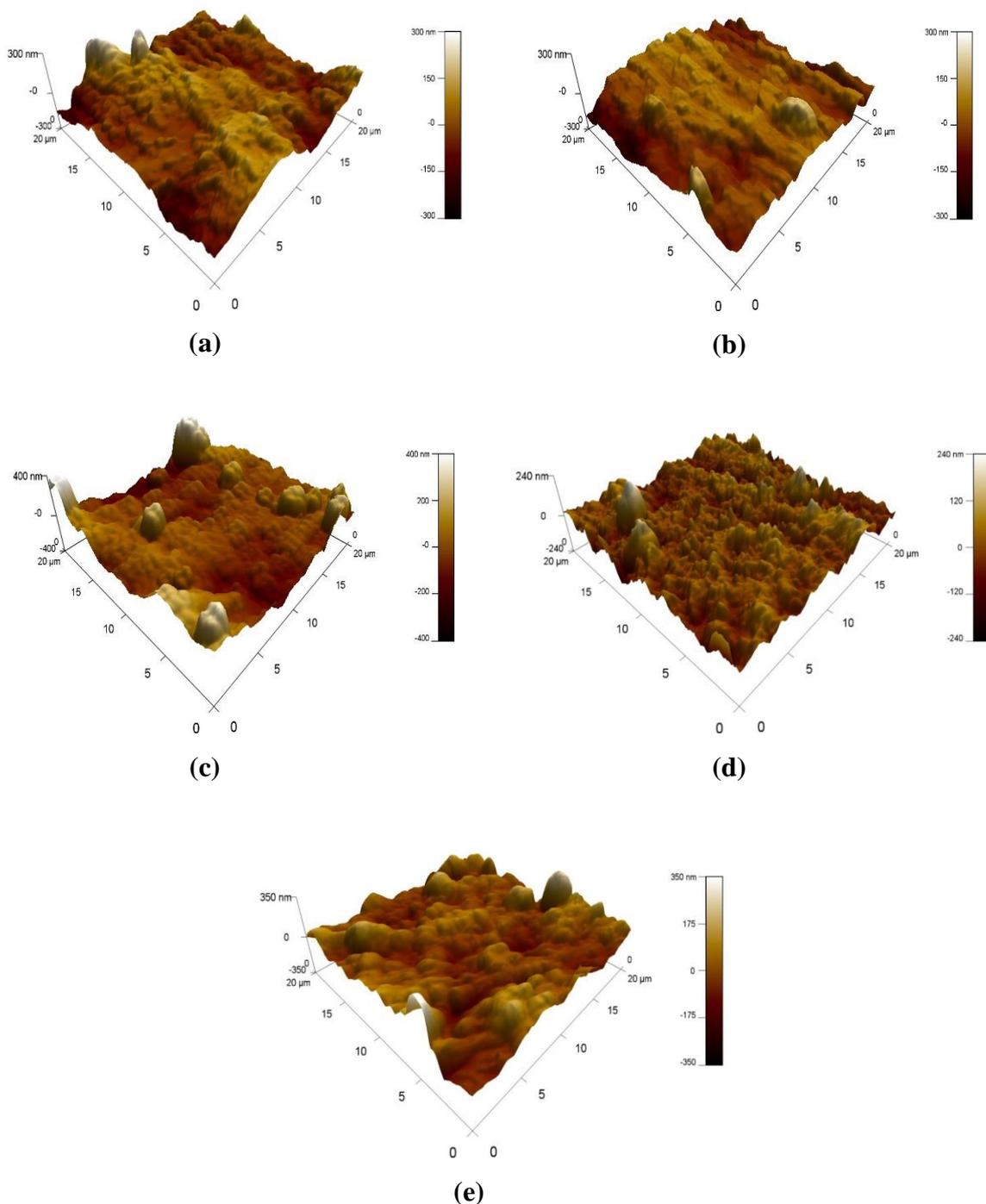
**Figure IV.16.** Micrographies MEB des composites (a) : PP/30SjF-NT et (b) : PP/30SjF-AM.

### **IV.9. Caractérisation des composites par AFM**

La microscopie à force atomique est une technique permettant de visualiser, avec une résolution nanométrique, la morphologie tridimensionnelle de la surface d'un matériau [23]. Cette méthode est aussi employée pour étudier la topographie de la surface d'un échantillon et de déterminer sa rugosité. Les micrographies données par la figure IV.16 (a-d) représentent les images AFM des films des composites PP/30PpF à farines non traitées et traitées.

La micrographie (IV.16.a) illustre la surface du composite PP/30PpF-NT. On remarque une topographie irrégulière avec des tâches marron foncé. Ceci est principalement lié au mauvais enchevêtrement provoquant un faible degré d'adhésion entre la farine et la matrice PP [24]. La surface est très rugueuse et présente une valeur d'environ 60,30 nm. Ces observations sont en accord avec celles observées par **Mylsamy et al.** [25]. Cependant, on note que les différents traitements exercent un effet remarquable sur la topographie et la rugosité des surfaces des composites. Les micrographies (IV.16. b et IV.16. d) illustrent une réduction manifeste de la rugosité sous l'effet du traitement de surface des composites PP/PpF ; les composites à farines traitées par l'anhydride maléique et par le silane ont des valeurs de rugosité de 54,44 et 40,19 nm, respectivement. Ce résultat peut être attribué à l'augmentation de l'adhésion interfaciale charge/matrice après la modification de surface, ce qui est synonyme d'une meilleure continuité dans les matériaux. La micrographie (IV.16.c) illustre la surface du composite PP/30PpF-Si/PP-g-AM qui a montré une valeur de rugosité de 92,82 nm, valeur nettement supérieure à celle observée pour le composite PP/30PpF-Si (figure IV.16.d). Ceci pourrait s'expliquer par l'enrobage de la surface des particules de la farine par le PP-g-AM, ce qui confirme leur fonctionnalisation. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **El Achaby** [26]. D'autre part, il est remarqué que la rugosité de la

surface de composite PP/30SjF-AM (figure IV.16.e) est supérieure à celle du composite PP/30PpF-AM qui révèle une dispersion plus uniforme de la farine au sein de la matrice.



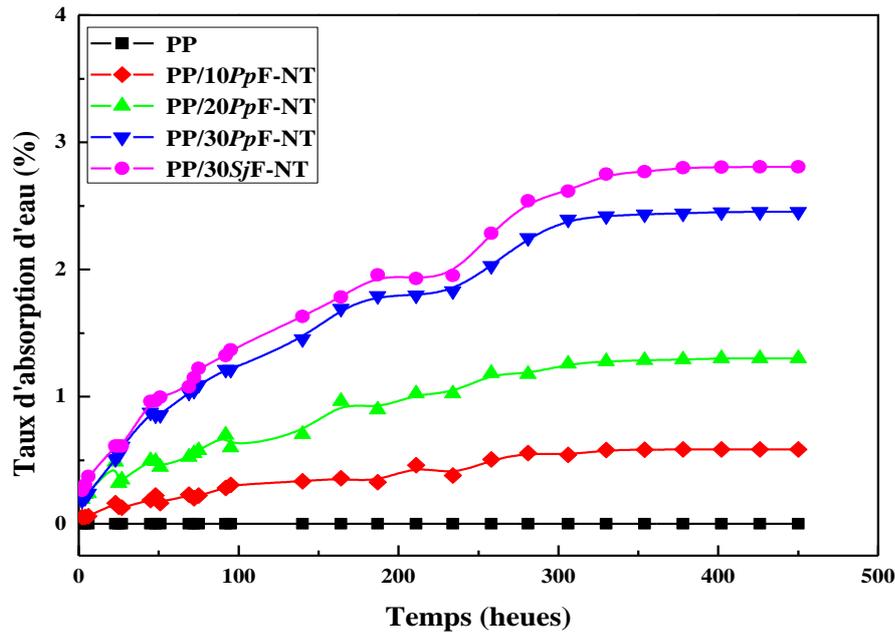
**Figure IV.17.** Images AFM des composites ; (a): PP/30PpF-NT, (b): PP/30PpF-AM, (c): PP/30PpF-Si/PP-g-AM, (d): PP/30PpF-Si et (e): PP/30SjF-AM.

## **IV.10. Evaluation du taux d'absorption d'eau**

### **IV.10.1. Effet du taux de charges**

L'étude du comportement d'absorption d'eau par les composites à base de fibres végétales n'est pas seulement importante pour évaluer les conséquences de l'absorption d'eau sur les performances des matériaux mais aussi pour estimer la durabilité de ces composites dans l'eau ou sous atmosphère humide. De manière générale, la plupart des chercheurs s'accordent que la pénétration de l'humidité dans les matériaux composites se fait par trois mécanismes différents. Le principal mécanisme consiste en la diffusion des molécules d'eau à l'intérieur des micro-vides entre les chaînes du polymère. Le deuxième mécanisme implique le transport capillaire dans les vides et les défauts, dus à la mouillabilité et l'imprégnation incomplète. Enfin, le troisième mécanisme concerne le transport de micro-vides dans la matrice due au gonflement des fibres [27, 28].

La figure IV.17 étudie l'évolution du taux d'absorption d'eau en fonction du temps pour le PP et les composites PP/PpF et PP/SjF à farines non traitées. On peut remarquer que pour tous les composites, le taux d'absorption d'eau augmente avec le temps d'immersion. Au cours des premières périodes d'immersion (0-180h), le taux d'absorption d'eau augmente très rapidement, puis, il diminue progressivement au fur et à mesure que le temps augmente jusqu'à atteindre la saturation où il devient constant. On observe également que le plus le taux de farine est important dans la matrice PP, et plus l'absorption d'eau est plus importante. Ceci est dû au fait que la matrice PP a un caractère hydrophobe, et l'eau absorbée est liée aux charges de PpF et SjF qui présentent une forte concentration en groupes hydroxyles dans la structure de leurs constituants. PpF et SjF ont une nature significativement hydrophile et leur capacité d'absorption d'eau est proportionnelle à leur teneur en ces groupements. Aussi, on attribut l'augmentation du taux d'absorption d'eau des composites à la mauvaise adhésion entre la farine et la matrice qui génère des vides et favorise la diffusion de l'eau dans les matériaux. Ces résultats sont en accords avec ceux trouvés par **Dhakal et al.** [29], **Kakroodi et al** [30], **Nekkaa et al.** [31] et **Bouhank et al.** [32].

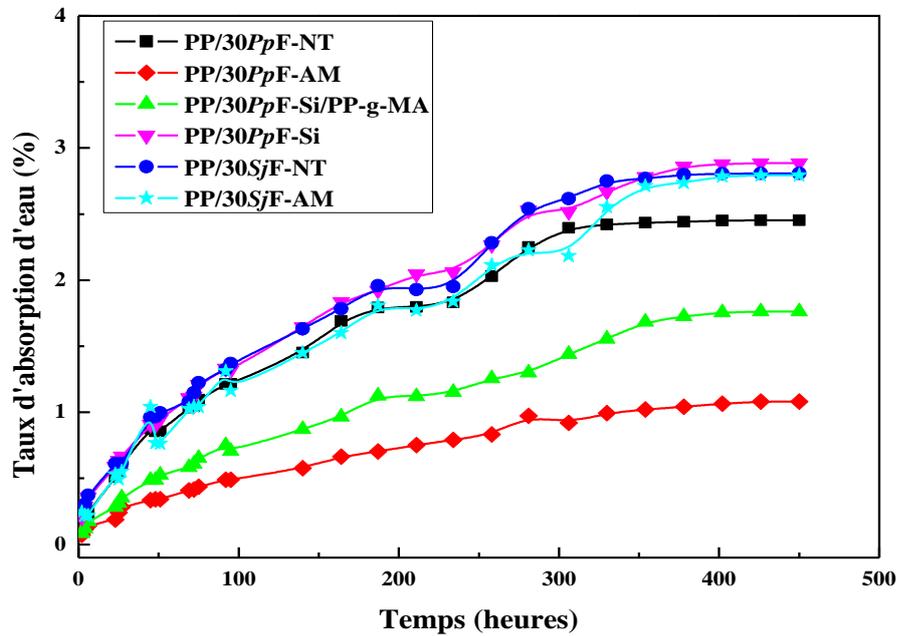


**Figure IV.18.** Variations du taux d'absorption d'eau par les composites PP/PpF et PP/SjF à farines non traitées en fonction du temps.

#### IV.10.2. Effet du traitement des charges

La figure IV.18 reporte les variations du taux d'absorption d'eau en fonction du temps par les composites PP/30PpF et PP/30SjF à farines traitées. Les traitements chimiques ont conduit à une diminution notable du taux d'absorption d'eau par les composites, en particulier dans le cas du traitement avec l'anhydride maléique. Les composites PP/30PpF et PP/30SjF à farines non traitées ont présenté un taux d'absorption équivalent à 2,45% et 2,80%, respectivement, après immersion dans l'eau distillée pendant 400 h. Après le traitement par l'anhydride maléique, le taux d'absorption d'eau des composites PP/PpF et PP/SjF a diminué de 56% et 0,35%. En revanche, le composite PP/30PpF-Si a montré une augmentation du taux d'absorption d'eau de 17% par rapport au composite à farine non traitée. Cela pourrait être attribué aux groupements silanols formés au cours de l'étape d'hydrolyse du silane. Cependant, l'ajout de PP-g-AM au composite PP/30PpF-Si a induit une diminution du taux d'absorption d'eau de 28%, ce qui met en évidence son efficacité dans l'amélioration de l'interface PpF-Si/matrice. Il est connu que l'absorption d'eau par les farines cellulosiques est causée par l'établissement de ponts hydrogène entre les groupes hydroxyles libres portés par la cellulose et les molécules d'eau. Ainsi, la diminution de l'absorption d'eau par les composites est causée soit par le traitement des farines avec AM qui diminue nettement la teneur en hydroxyles à la surface de la cellulose ou par l'ajout du compatibilisant qui

contribue à l'amélioration de l'interface et réduit ainsi le chemin d'accès des molécules d'eau vers l'intérieur des composites [33].

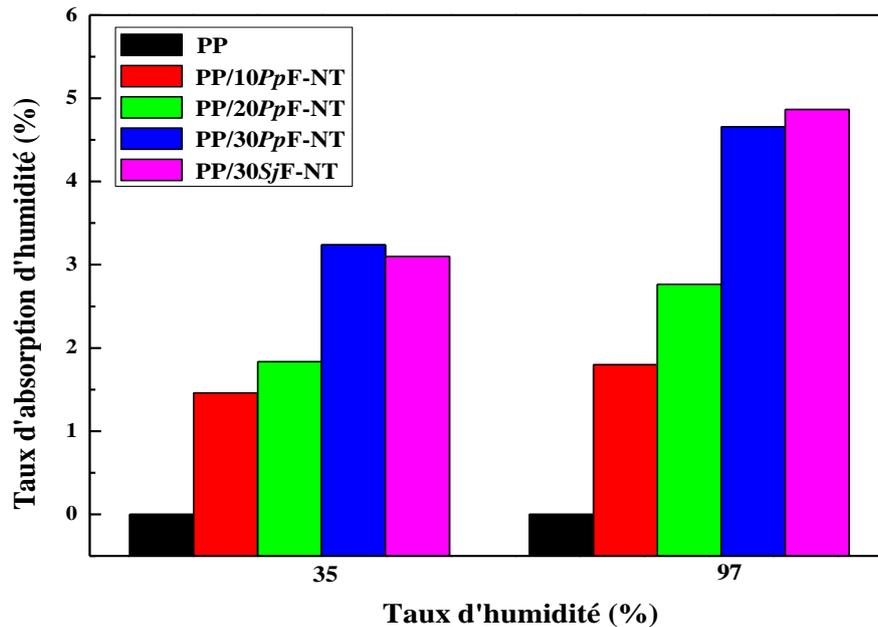


**Figure IV.19.** Variations du taux d'absorption d'eau par les composites PP/30PpF et PP/30SjF à farines traitées et non traitées en fonction du temps.

## IV.11. Evaluation du taux d'humidité

### IV.11.1. Effet du taux de charges

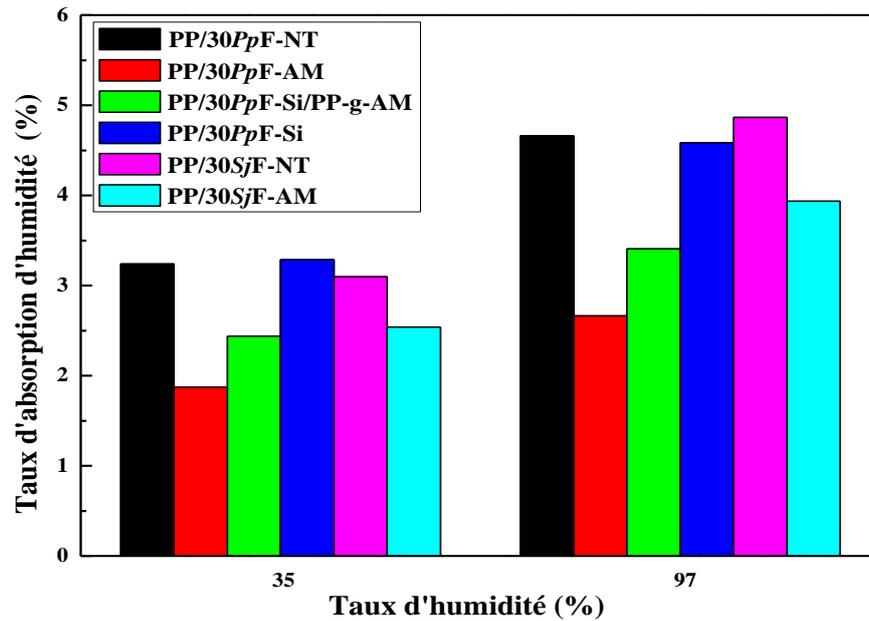
La figure IV.19 représente les variations du taux d'absorption d'humidité en fonction du taux d'humidité (35 et 97%) des composites PP/PpF et PP/SjF à farines non traitées. A priori, le film de PP pur a montré une grande résistance à l'absorption d'humidité quel que soit le taux d'humidité, ceci est due au caractère hydrophobe du polymère non polaire. D'autre part, la variation du taux d'absorption d'humidité des composites PP/PpF a montré clairement qu'elle dépend du taux d'humidité et de la teneur en PpF présente dans le composite. On remarque que le taux d'absorption d'humidité augmente avec l'augmentation du taux de farine. Ceci est dû au caractère hygroscopique des farines qui est responsable de la sorption d'humidité dans les composites, comme il a été démontré par les résultats de l'absorption d'eau. Aussi, il est à noter que plus le taux d'humidité relative est élevé et plus l'absorption d'humidité est importante.



**Figure IV.20.** Variations du taux d'absorption d'humidité par le PP et les composites PP/PpF et PP/SjF en fonction des taux de farines et d'humidité.

#### IV.11.2. Effet du traitement des charges

La figure IV.20 illustre l'évolution du taux d'absorption d'humidité en fonction du taux d'humidité des composites PP/30PpF et PP/30SjF à farines traitées. On remarque que le taux d'absorption d'humidité des composites a augmenté avec l'augmentation du taux d'humidité. Le traitement avec l'anhydride maléique a contribué à une décroissance considérable du taux d'absorption d'humidité des composites PP/30PpF-AM et PP/30SjF-AM. Ce comportement est clairement dû à la diminution des groupements hydroxyles, après le traitement. Ceci provoque une diminution considérable du caractère hydrophile de la farine et une amélioration de l'interface charge/matrice des composites. D'une autre part, le composite PP/30PpF-Si a montré une légère augmentation du taux d'absorption d'humidité par rapport au composite à farine non traitée, sans doute en raison de la présence de groupes silanols résiduels résultant du traitement. L'incorporation de PP-g-AM a contribué aussi à une diminution du taux d'absorption d'humidité des composites, ce qui est en accord avec les résultats trouvés pour le test d'absorption d'eau.



**Figure IV.21.** Variations du taux d'absorption d'humidité par les composites PP/30PpF et PP/30SjF à farines non traitées et traitées en fonction du taux d'humidité et du type de traitement.

**Références bibliographiques**

- [1] R. M. Silversteinsi, F. X. Webster et D. J. Kiemle. Identification spectrométrique décomposés organiques. 7<sup>ème</sup> édition, édition De Boeck, Université de Bruxelles, 2007, 458 p.
- [2] P. Wang, J. Liu, W. Yu, et al. Isothermal crystallization kinetics of highly filled wood plastic composites: Effect of wood particles content and compatibilizer. *J. Macromol. Sci. B.* 2011; 50 (12): 2271-2289.
- [3] S. Nekkaa, M. Guessoum, R. Benamara, et al. Influence of surface flour treatment on the thermal, structural and morphological properties of polypropylene/*Spartium junceum* flour composites. *Polym-Plast Technol.* 2013; 52 (2): 175-181.
- [4] X. P. Zhou, R. K. Y. Li, X. L. Xie, et al. Reinforcement of polypropylene using sisal fibers grafted with poly(methyl methacrylate). *J Appl Polym Sci.* 2003; 88 (4): 1055-1064.
- [5] H. S. Kim, B. H. Lee, S. W. Choi, et al. The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-four-filled polypropylene composite. *Compos Part A-Appl S.* 2007; 38 (6): 1473-1482.
- [6] M. Pracella, D. Chionna, I. Anguillesi, et al. Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with Hemp fibres. *Compos. Sci. Technol.* 2006; 66 (13): 2218-2230.
- [7] S. Nekkaa. Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de polypropylènes renforcé par une fibre végétale locale le Genêt d'Espagne, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, 2007, 148 p.
- [8] Y. Nouar, Contribution à l'étude d'un agromatériau à base de farine de Genêt d'Espagne. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1. 2018, 114 p.
- [9] T. Tábi, P. Tamás, J. G. Kovács. Chopped basalt fibres: A new perspective in reinforcing poly(lactic acid) to produce injection moulded engineering composites from renewable and natural resources. *Express. Polym. Lett.* 2013; 7 (2): 107–119.
- [10] L. Boopathi, P.S. Sampath et K. Mylsamy. Investigation of physical, chemical and mechanical properties of raw and alkali treated Borassus fruit fiber. *Compos Part B-Eng.* 2012; 43 (8): 3044-3052.

- [11] A.K. Bledzki, A. A. Mamun, M. Lucka-Gabor, et al. The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. *Express. Polym. Lett.* 2008; 2 (6): 413-422.
- [12] S. M. B. Nachtigall, G. S. Cerveira et S. M. L. Rosa. New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites. *Polym. Test.* 2007; 26 (5): 619-628.
- [13] Y. Li, Y. W. Mai, L. Ye. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. *Compos. Sci. Technol.* 2000; 60 (11): 2037-2055.
- [14] V. Fiore, T. Scalici, A. Valenza. Characterization of a new natural fiber from *Arundo Donax L.* as potential reinforcement of polymer composites. *Carbohydr. Polym.* 2014; 106: 77-83.
- [15] Y. Nouar, S. Nekkaa, M. F. Garcia, et al. The thermal and thermomechanical behaviors of *Spartium junceum* flour reinforced polypropylene composites: effects of treatment and flour content. *Compos. Interfaces.* 2018; 25 (12): 1067-1089.
- [16] H. Quan, Z. M. Li, M. B. Yang, et al. On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* 2005; 65 (7-8): 999-1021.
- [17] B. Deepa, E. Abraham, B. M. Cherian, et al. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresour. Technol.* 2011; 102 (2): 1988-1997.
- [18] S. Nekkaa, M. Guessoum, F. Chebira, et al. Effect of fiber content and chemical treatment on the thermal properties of *Spartium junceum* fiber-reinforced polypropylene composites. *Int. J. Polym. Mater.* 2008; 57 (8): 771-784.
- [19] P. V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas, et al. The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Compos Part A-Appl S.* 2003; 34 (3): 253-266.
- [20] H. Wikberg et S. L. Maunu. Characterisation of thermally modified hardwood softwoods by <sup>13</sup>C CPMAS NMR. *Carbohydr. Polym.* 2004; 58 (4): 461-466.
- [21] N. E. Marcovich, M. N. Reboredo et M. I. Arangurn MI. Modified woodflour as thermoset fillers: II. Thermal degradation of woodflours and composites. *Thermochim. Acta.* 2001; 372 (1-2): 45-57.

- [22] C. K. Hong, N. Kim, S. L. Kang, et al. Mechanical properties of maleic anhydride treated jute fibre/polypropylene composites. *Plast. Rubber. Compos.* 2008; 37 (7): 325-330.
- [23] V. Jankauskaitė, K. Žukienė et K.V. Mickus. AFM Surface Studies of Polychloroprene /Piperylene-Styrene Copolymer Blends. *Mater. Sci.* 2005; 11: 1392–1320.
- [24] V. Tserki, N. E. Zafeiropoulos, F. Simon et al. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Compos A-Appl S.* 2005; 36 (8): 1110-1118.
- [25] A.C.H. Barreto, D.S. Rosa, P.B.A. Fachine et al. Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites. *Compos Part A-Appl S.* 2011; 42 (5): 492-500.
- [26] M. El-Achaby. Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques. Thèse de Doctorat, Université Mohammed V–Agdal, Rabat, Maroc, 2012, 274 p.
- [27] H. J. Kim, D. W. Seo. Effect of water absorption fatigue on mechanical properties of sisal textile-reinforced composites. *Int. J. Fatigue.* 2006; 28 (10): 1307-1314.
- [28] Akil HM, Omar MF, Mazuki AAM, et al. Kenaf fiber reinforced composites: a review. *Mater. Design.* 2011; 32 (8-9): 4107-4121.
- [29] H. N. Dhakal, Z. Y. Zhang, M. O. W. Richardson. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Compos. Sci. Technol.* 2007; 67 (7-8): 1674-1683.
- [30] A. R. Kakroodi, Y. Kazemi et D. Rodrigue. Mechanical, rheological, morphological and water absorption properties of maleated polyethylene/hemp composites: Effect of ground tire rubber addition. *Compos. Part B-Eng.* 2013; 51: 337-344.
- [31] F. Z. Arrakhiz FZ, El Achaby M, Benmoussa K, et al. Evaluation of mechanical and thermal properties of Pine Cone fibers reinforced compatibilized polypropylene. *Mater. Design.* 2012; 40: 528-535.
- [32] S. Bouhank, S. Nekkaa et N. Haddaoui. Water absorption, biodegradation, thermal and morphological properties of Spartium junceum fiber-reinforced polyvinylchloride composites: Effects of fibers content and surface modification. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2016; 30 (13): 1462-1478.

[33] H. Demir, U. Atikler, D. Balkose D, et al. The effect of fiber surface on the tensile and water sorption properties of polypropylene-luffa fiber composite. *Compos. Part A-Apl. S.* 2006; 37 (3): 447-456.

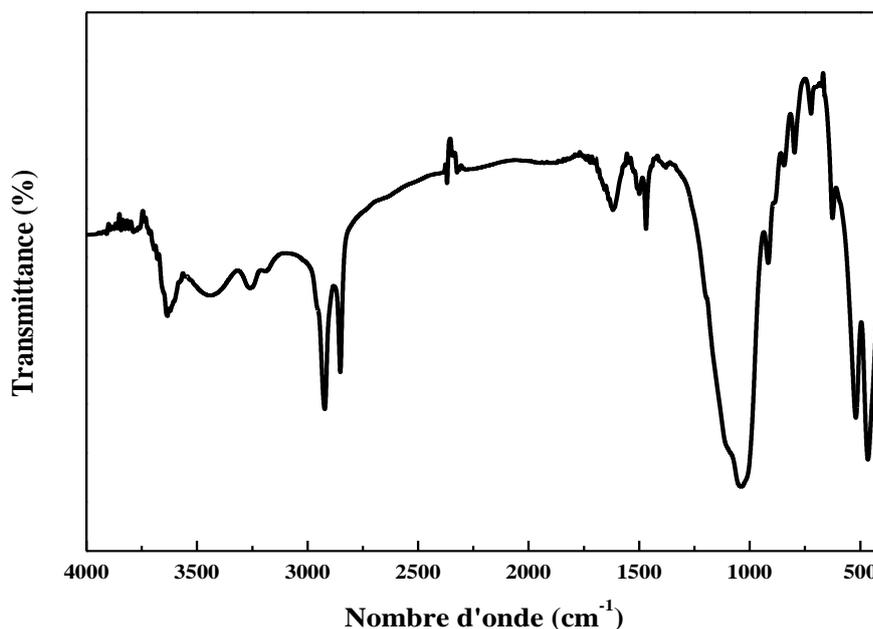
***Chapitre V***  
***Propriétés des composites***  
***PP/PpF/MMTO et PP/SjF/MMTO***

## **Chapitre V**

### **Propriétés des composites PP/PpF/MMTO et PP/SjF/MMTO**

#### **V.1. Analyse structurale par IRTF**

Le spectre IRTF donné par la figure V.1 caractérise la montmorillonite organophile Nanomer 1.31PS. Le spectre montre toutes les bandes caractéristiques de la montmorillonite ; une bande d'absorption centrée à  $3635\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations de valence des groupements hydroxyles libres et une autre située entre  $3552$  et  $3131\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de valence de la liaison -O-H des groupes Al-OH/Si-OH et de l'eau adsorbée sur la montmorillonite. Aussi, les bandes caractéristiques des vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison de C-H du groupement (-CH<sub>2</sub>-) de l'agent surfactant aminopropyltriéthoxysilane se trouvant dans l'espace interfoliaire se trouvent vers  $2990\text{ cm}^{-1}$  et  $2825\text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Une bande à environ  $1620\text{ cm}^{-1}$  est assignée à la vibration de déformation angulaire de la liaison H-O-H des molécules d'eau absorbées entre les feuillets.



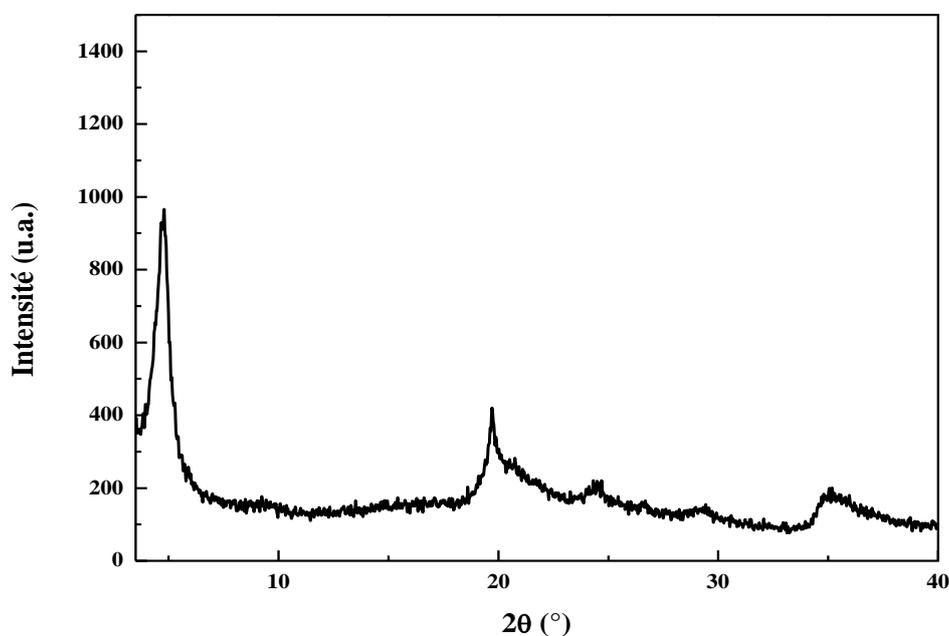
**Figure V.1.** Spectre IRTF de la montmorillonite organophile Nanomer 1.31PS.

On remarque aussi une large bande située vers  $1039\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée aux vibrations des liaisons Si-O-Si. Les bandes situées à  $912$  et  $721\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux différentes vibrations de déformation des liaisons Al-OH internes de surface et internes (torsion, translation,...). Les vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al se manifestent par une

bande à  $520\text{ cm}^{-1}$  alors que la bande observée à  $464\text{ cm}^{-1}$  est assignée à la vibration de la liaison Si-O [1, 2].

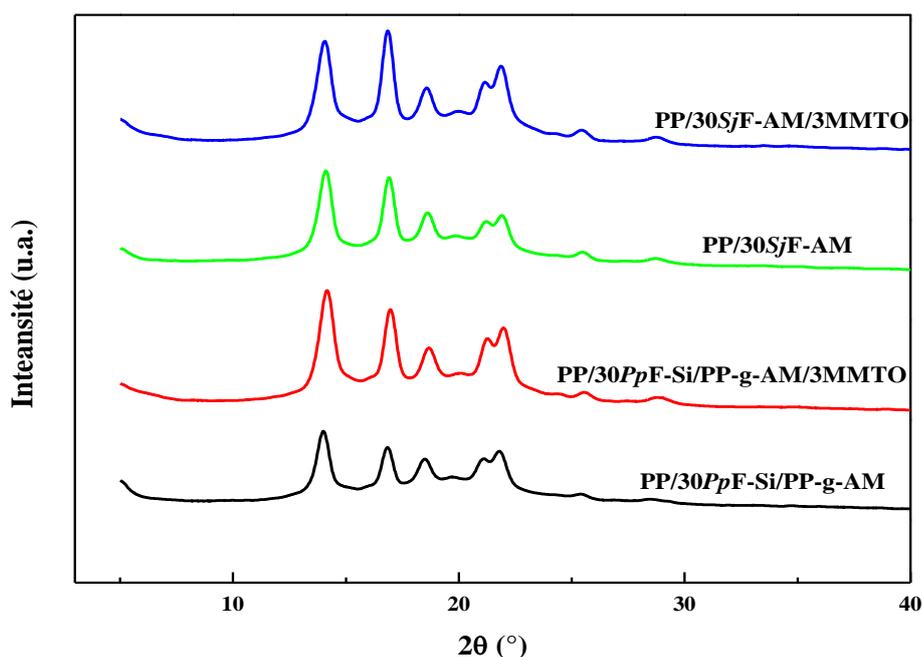
### **V.2. Analyse morphologique par DRX**

Les figures V.2 et V.3 représentent les diffractogrammes RX de MMTO, des composites PP/30PpF/MMTO et PP/30SjF/MMTO, respectivement. Le diffractogramme de MMTO présente trois pics de diffraction à  $2\theta$  de  $4,75^\circ$ ,  $19,75^\circ$  et  $24,47^\circ$ . Le pic à  $4,75^\circ$ , correspondant à la réflexion du plan basal représenté par les indices (001), équivaut à une distance interlamellaire de  $18,6\text{ \AA}$ . Cette distance est supérieure à celle de la MMTO brute et qui est généralement de l'ordre de  $14\text{ \AA}$ , à cause de la présence du sel d'ammonium dans l'espace interfoliaire du minerai [3].



**Figure V.2.** Diagramme RX de la montmorillonite organophile Nanomer 1.31PS.

D'après les diffractogrammes présentés sur la figure V.3, on note qu'il n'y a pas un grand changement dans l'allure générale du spectre de diffraction RX des composites PP/30SjF-AM/MMTO et PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO par rapport à ceux des composites PP/30SjF-AM et PP/30PpF-Si/PP-g-AM. Cependant, on remarque une augmentation de l'intensité des plans de diffraction (040) et (131) due à l'ajout de MMTO qui change apparemment le taux de cristallinité de la matrice

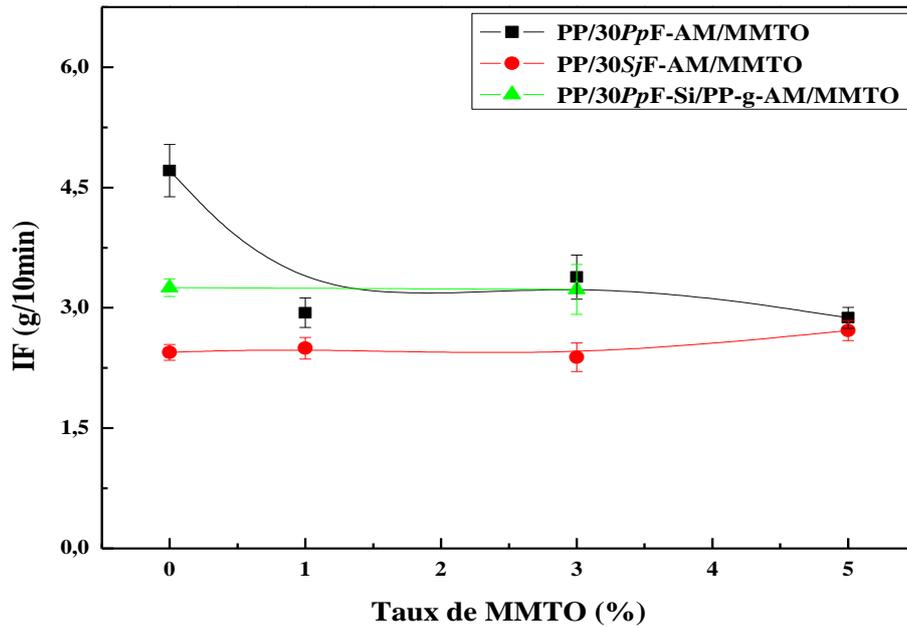


**Figure V.3.** Diagrammes RX des composites PP/30SjF-AM/MMTO et PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO.

### **V.3. Caractérisation rhéologique**

#### **V.3.1. Mesure de l'indice de fluidité**

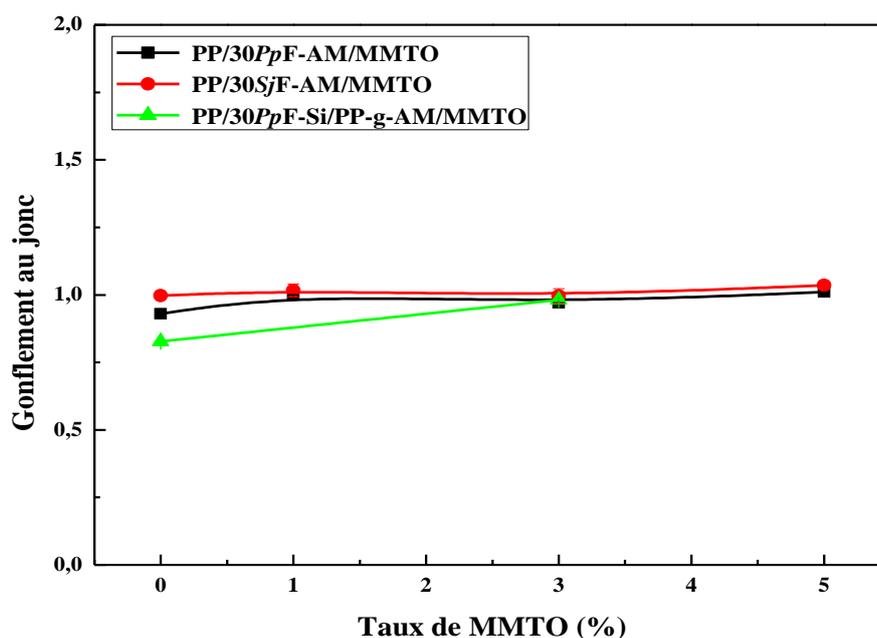
La figure V.4 représente les variations de l'indice de fluidité des composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30SjF-Si/MMTO et PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO, en fonction du taux de MMTO. Pour le composite PP/30PpF-AM/MMTO, on observe une diminution de l'indice de fluidité avec l'augmentation de taux de MMTO. MMTO a un effet retardateur à l'écoulement du fait de l'éventualité d'interactions entre les groupements hydroxyles portés par les feuillets de l'argile et les groupements AM se trouvant à la surface de Pp. Plus le taux de MMTO augmente, la probabilité de formation d'agrégats s'accroît, ce qui réduit la fraction de OH susceptibles de réagir avec les groupes AM. En conséquence, l'indice de fluidité augmente à nouveau traduisant une plus grande facilité d'écoulement. Pour ce qui est des composites PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et PP/30SjF-AM/MMTO, on remarque que l'indice de fluidité varie peu avec le taux de MMTO. Ces variations, malgré minimes, pourraient résulter du traitement par le silane, dont la longue chaîne alkyl pourrait jouer le rôle de plastifiant et de l'ajout du compatibilisant qui conduit à l'amélioration de l'adhésion interfaciale.



**Figure V.4.** Variations de l'indice de fluidité des composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et PP/30SjF-AM/MMTO en fonction du taux de MMTO.

### V.3.2. Gonflement au jonc

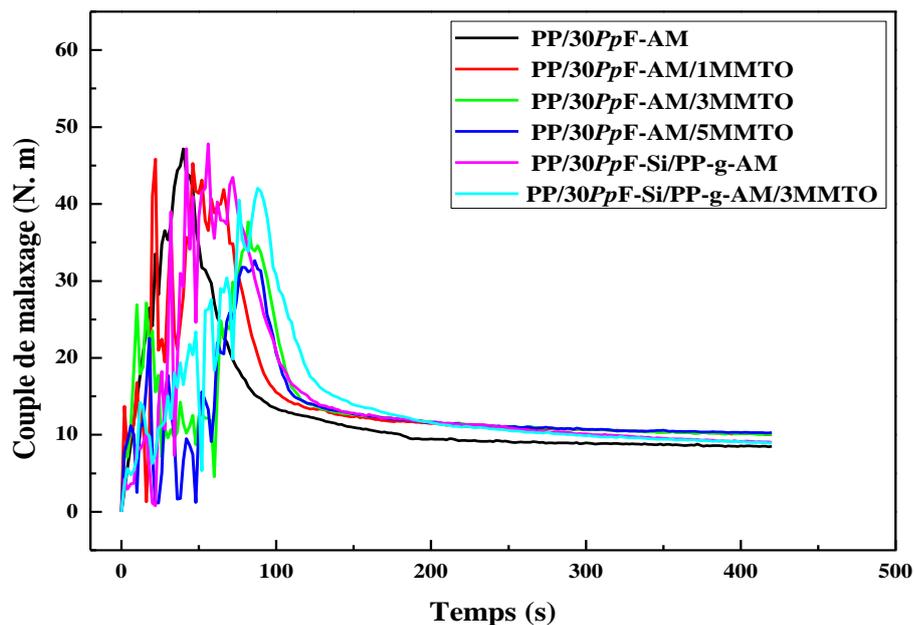
La figure V.5 représente les variations du gonflement au jonc des composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et PP/30SjF-AM/MMTO en fonction du taux de MMTO. On note que l'incorporation de MMTO n'a pas d'influence sur le gonflement au jonc des composites. Ceci est dû à la nature minérale de MMTO, qui n'est pas altéré par l'effet de la chaleur, au cours de la transformation.



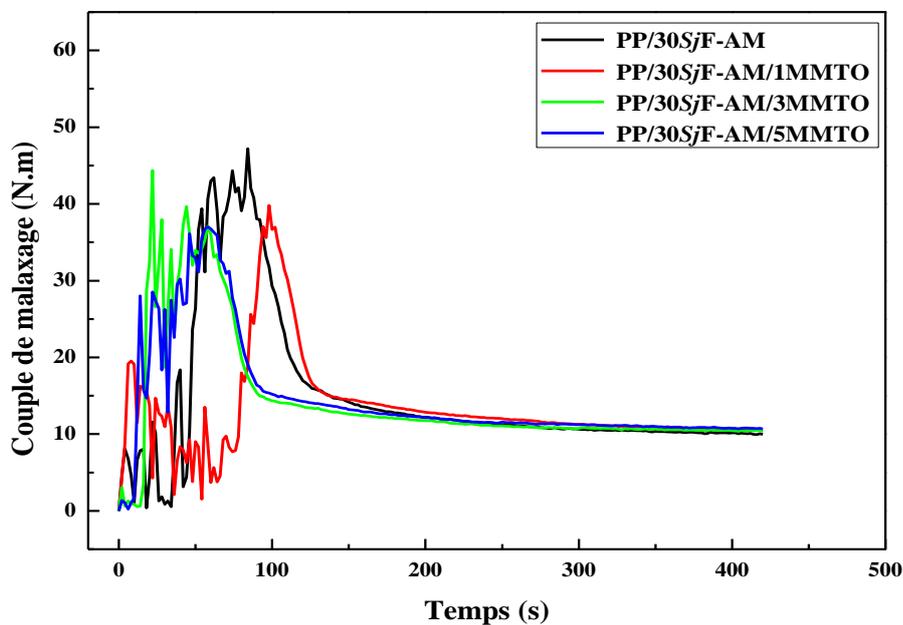
**Figure V.5.** Variations du gonflement au jonc des composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et PP/30SjF-AM/MMTO en fonction du taux de MMTO.

#### **V.4. Evaluation de la viscosité par la mesure du couple de malaxage**

Les figures V.6 et V.7 représentent les variations du couple de malaxage des composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et PP/30SjF-AM/MMTO à différents taux de MMTO, en fonction du temps. On constate qu'il y a une légère augmentation du couple de malaxage des composites avec l'augmentation du taux de MMTO. Ceci est dû aux particules de MMTO de dureté relativement plus élevée et aux éventuelles interactions entre les hydroxyles de MMTO et à la fois l'agent surfactant et les surfaces des fibres.



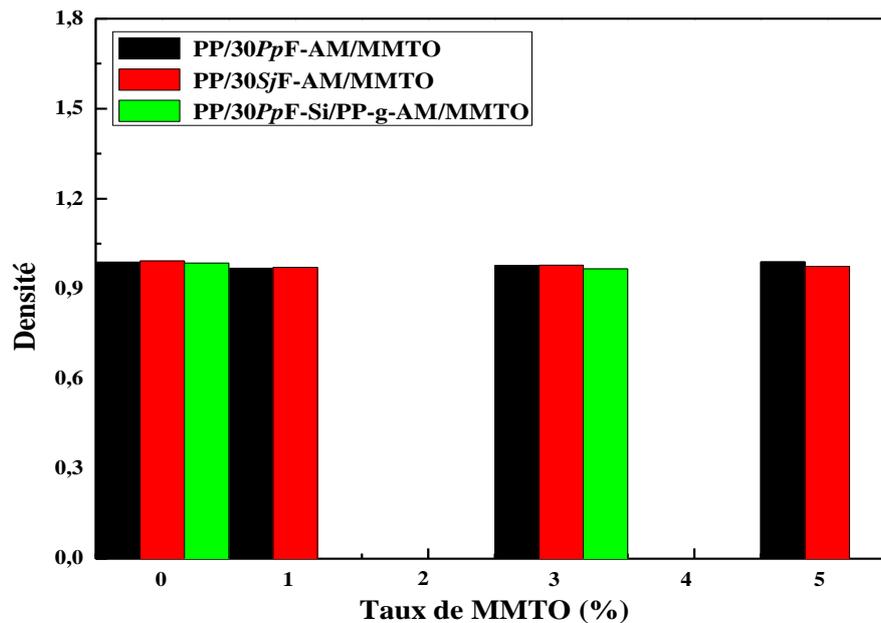
**Figure V.6.** Variations du couple de malaxage des composites PP/30PpF/MMTO à différents taux de MMTO en fonction du temps.



**Figure V.7.** Variations du couple de malaxage des composites PP/30SjF/MMTO à différents taux de MMTO en fonction du temps.

### V.5. Mesure de la densité

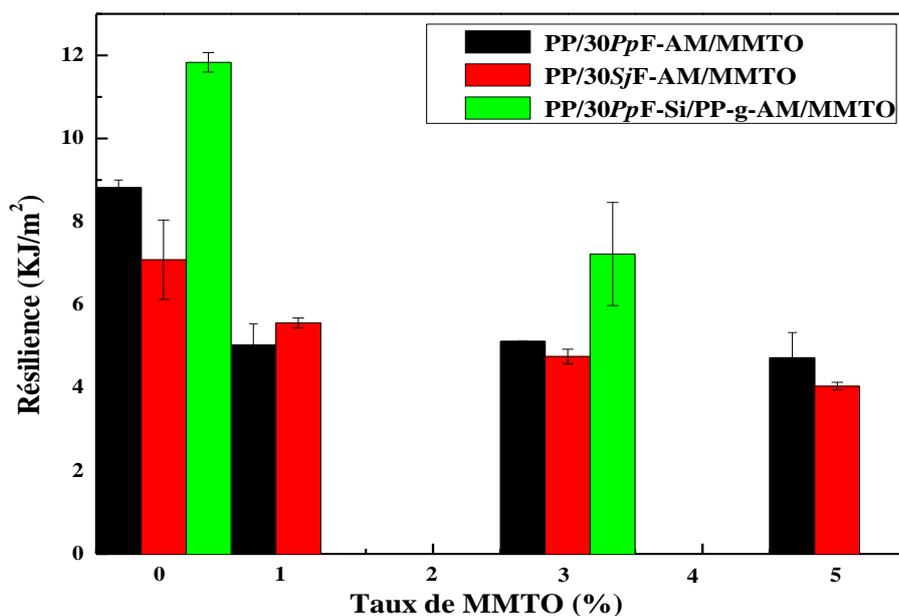
La figure V.8 montre les variations de la densité des composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et PP/30SjF-AM/MMTO, en fonction du taux de MMTO. D'après, la figure on constate que l'incorporation des taux différents de MMTO, n'a pas d'effet notable sur la densité.



**Figure V.8.** Variations de la densité des composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et PP/SjF-AM/MMTO, en fonction du taux de MMTO.

### V.6. Comportement au choc

La figure V.9 montre l'évolution de la résistance au choc des composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et PP/30SjF-AM/MMTO, en fonction du taux MMTO. On constate qu'il y a une diminution de la résistance au choc avec l'augmentation de taux de MMTO. Ceci est dû au fait qu'en présence des fibres, la dispersion des particules d'argiles devient plus difficile, ce qui augmente la possibilité de formation d'agrégats de MMTO au sein de la matrice. Avec l'augmentation du taux de la nanocharge, la concentration des agrégats devient plus importante, ce qui accentue la concentration de défauts et de microvides, considérés comme des zones d'initiation de la rupture fragile des composites. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Ramesh et al.** [4], **Mubarak** [5] et **Shahroze et al.** [6].



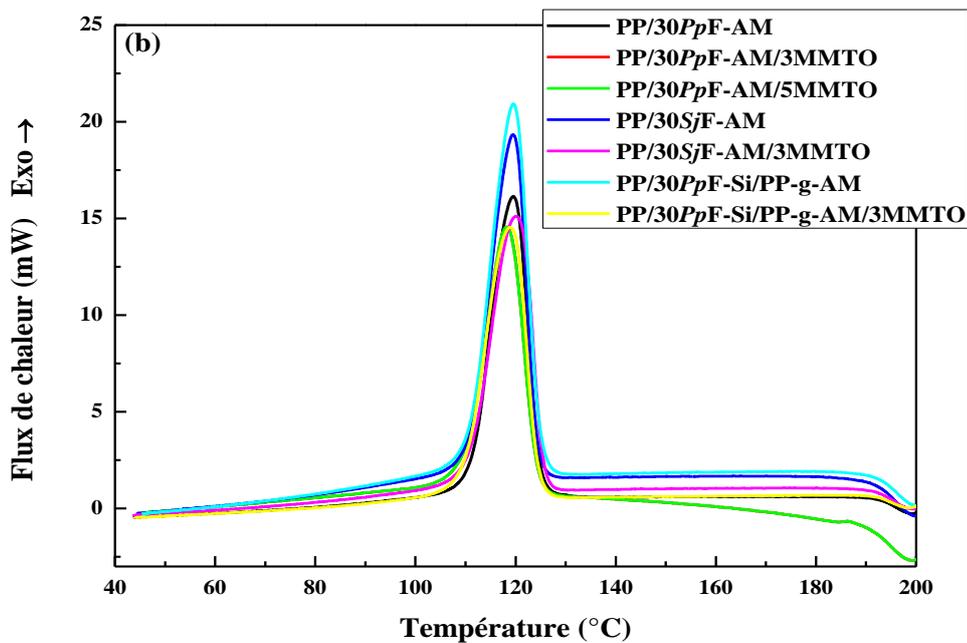
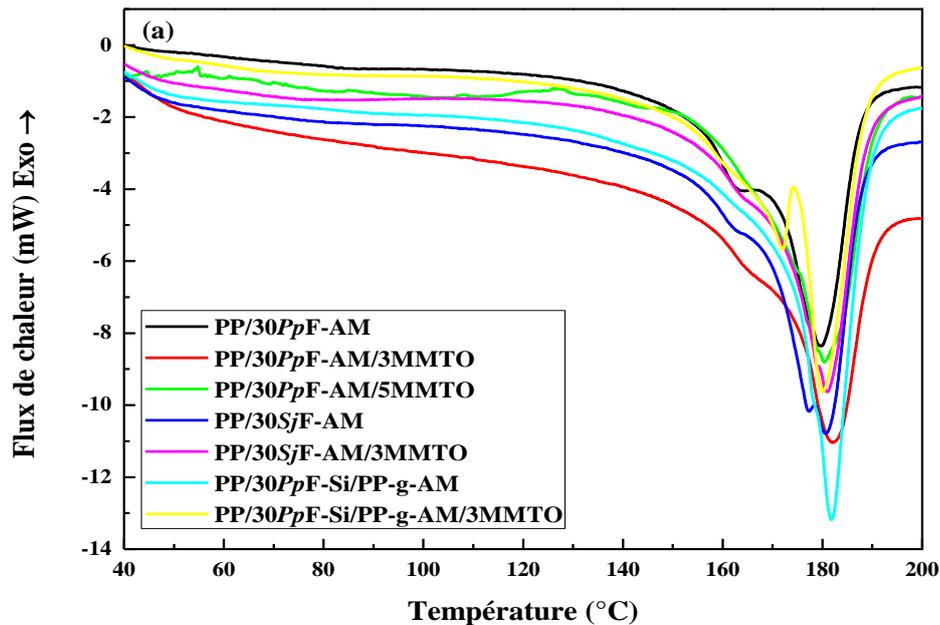
**Figure V.9.** Variations de la résilience des composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et PP/30SjF-AM/MMTO en fonction du taux de MMTO.

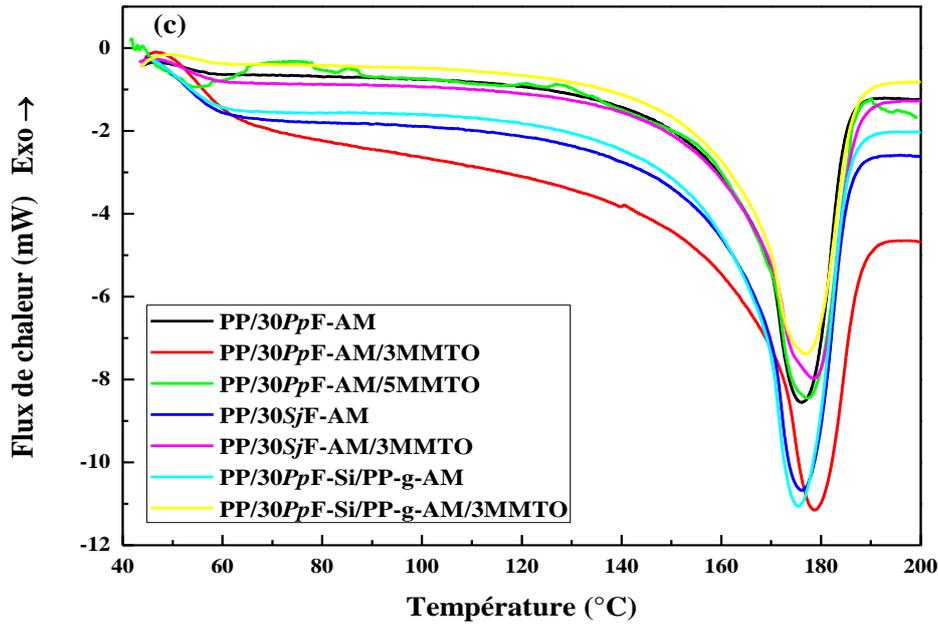
### V.7. Propriétés thermiques

Les figures V.10 (a)-(c) montrent les thermogrammes DSC du premier cycle de chauffage, du cycle de refroidissement et de ceux du second cycle de chauffage, respectivement, pour les composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et PP/30SjF-AM/MMTO. Les températures de fusion, de cristallisation ainsi que les taux de cristallinité sont rassemblés dans le tableau V.1. Les thermogrammes du premier cycle de chauffage des composites exhibent deux pics, dus à la matrice. L'incorporation de MMTO dans les composites n'a pas affecté la température de fusion de la phase  $\alpha$ , ce qui sous-entend que la structure cristalline du PP dans les composites a été peu modifiée. D'après les thermogrammes de refroidissement, on constate que l'incorporation de MMTO n'a pas d'effet sur la température de cristallisation  $T_c$ . On peut dire donc que la MMTO n'a pas contribué à rendre le processus de cristallisation du PP plus rapide. Ceci a conduit à une diminution du taux de cristallinité  $X_{cc}$  de 18, 10 et 19% pour les composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30SjF-AM/MMTO et PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO, respectivement, avec l'ajout de 3% de MMTO. La décroissance de la cristallinité peut être attribuée au fait que la présence des particules de MMTO a ralenti la croissance des cristaux.

## Chapitre V Propriétés des composites PP/PpF/MMTO et PP/SjF/MMTO

Les thermogrammes des deuxièmes cycles de chauffage ont montré que l'ajout de MMTO n'a pas d'influence sur la température de fusion. Or, une diminution des valeurs de cristallinité des composites est enregistrée. Ceci est peut-être provoqué par le ralentissement de la cinétique du processus de cristallisation dû à l'effet inhibiteur exercé par suite à la dispersion de l'argile dans la matrice PP.





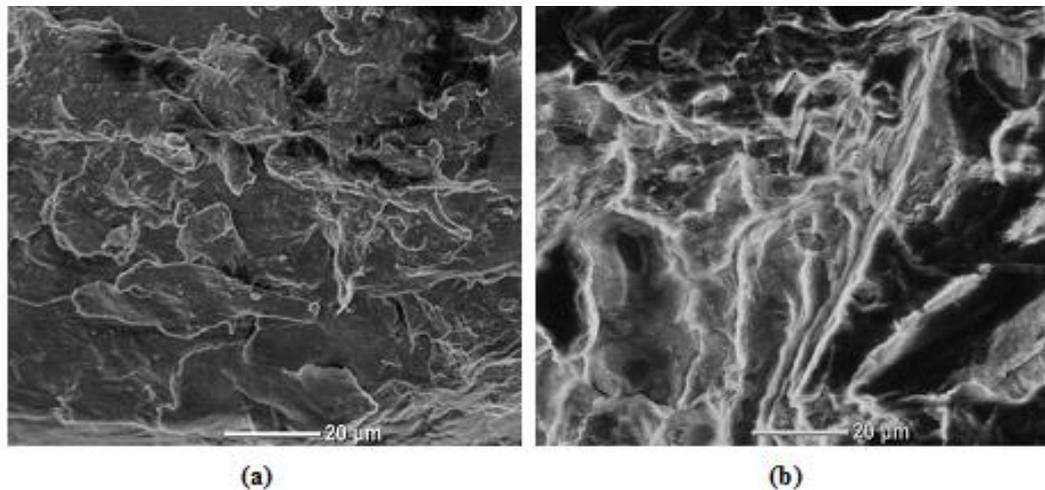
**Figure V.10.** Thermogrammes DSC des composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et PP/30SjF-AM/MMTO, (a) : 1<sup>er</sup> cycle de chauffage, (b) : Cycle de refroidissement et (c) : 2<sup>ème</sup> cycle de chauffage.

**Tableau V.1.** Propriétés thermiques des composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et PP/30SjF-AM/MMTO.

Composites	2 <sup>ème</sup> cycle de chauffage			Refroidissement		
	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	X <sub>c</sub> (%)	T <sub>cc</sub> (°C)	ΔH <sub>cc</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	X <sub>cc</sub> (%)
PP/30PpF-AM	176	47	33	120	35	25
PP/30PpF-AM/3MMTO	179	21	15	118	8	6
PP/30PpF-AM/5MMTO	177	53	38	118	14	10
PP/30SjF-AM	176	57	41	120	43	31
PP/30SjF-AM/3MMTO	178	44	31	120	38	27
PP/30PpF-Si/PP-g-AM	175	59	49	120	39	34
PP/30PpF-Si/PP-g-AM/3MMTO	177	42	30	119	41	29

### **V.8. Observations de la morphologie des composites**

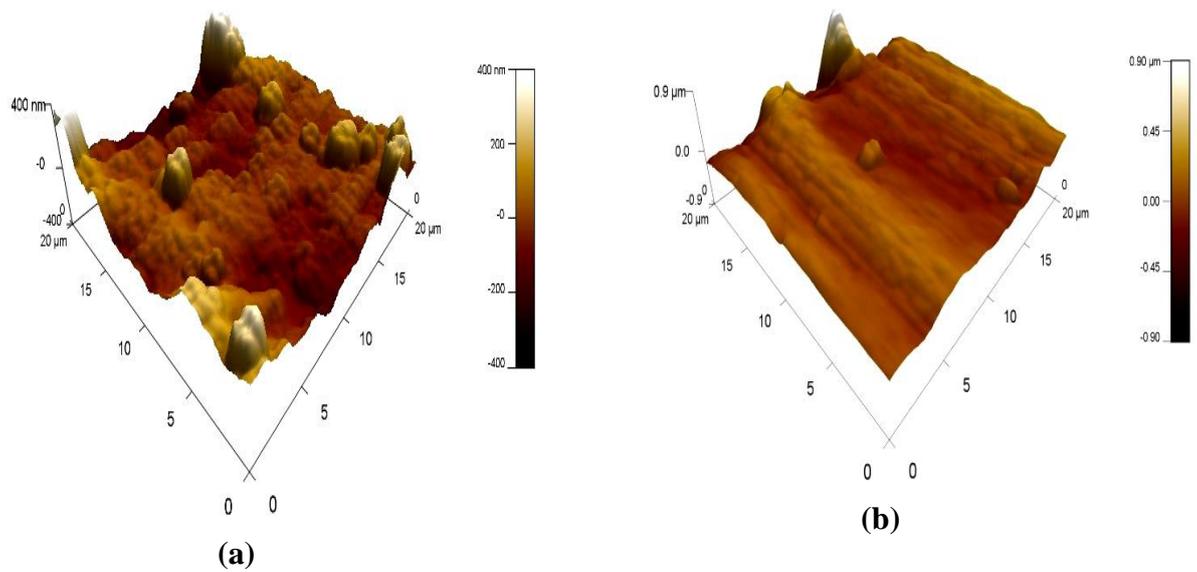
La figure V.11 représente les micrographies des surfaces de fracture des composites PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO. La micrographie V.11(a) indique qu'il y a une meilleure adhésion interfaciale due au traitement par le silane et à l'ajout du compatibilisant qui permettent une bonne mouillabilité de fibres par la matrice. Après l'ajout de 3% de MMTO, une diminution considérable dans la taille des domaines de la farine de pomme de pin dans le composite PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO a été observée. Cela pourrait être provoqué par les interactions MMTO/PpF-Si qui défavorisent les interactions PpF-Si/PpF-Si conduisant ainsi à la réduction de la taille des agrégats de fibres dans la matrice. Ces résultats sont en bon accord avec ceux déjà trouvés par **Hossen et al.** [7] et **Ramesh et al.** [6]



**Figure V.11.** Micrographies MEB des composites (a): PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et (b) : PP/30PpF-Si/PP-g-AM/3MMTO.

### **V.9. Caractérisation de la morphologie par AFM**

Les topographies des surfaces des films provenant des composites PP/30PpF-Si/PP-g-AM et PP/30PpF-Si/PP-g-AM/3MMTO sont montrées sur la figure IV.12. On remarque clairement que l'incorporation de 3% de MMTO au composite PP/30PpF-Si/PP-g-AM a provoqué une augmentation de rugosité de la surface des composites de 92.82 nm à 113.62 nm. Ceci est peut être à la formation d'agrégats de fibres PpF-Si et de MMTO.

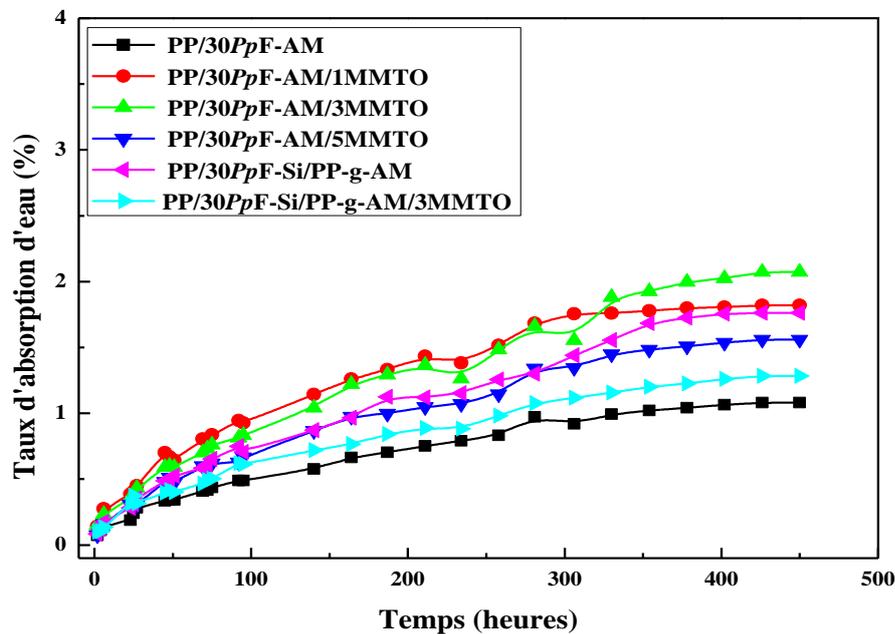


**Figure V.12.** Images AFM des composites a): PP/30PpF-Si/PP-g-AM et  
(b) : PP/30PpF-Si/PP-g-AM/3MMTO..

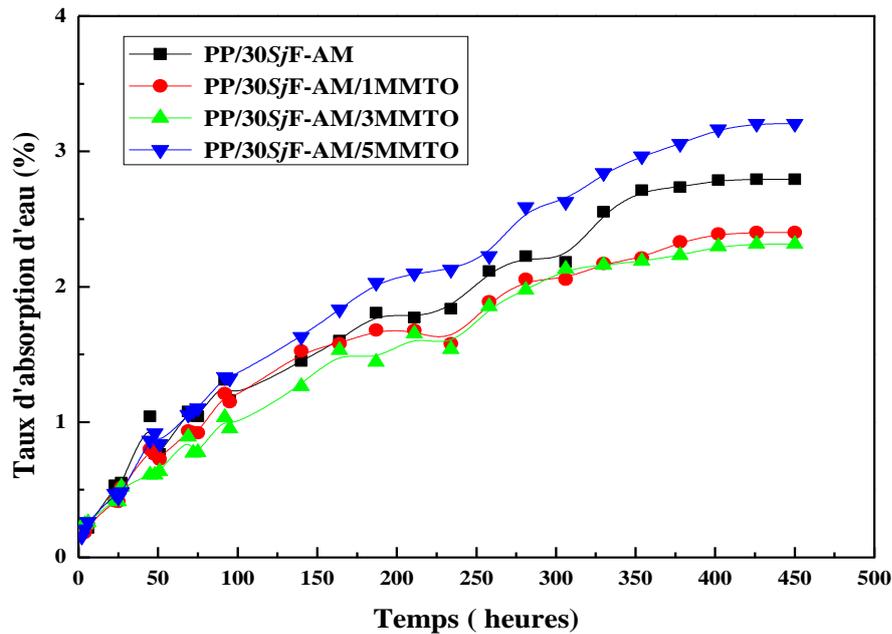
### **V.10. Evaluation du taux d'absorption d'eau**

Les figures V.13 et V.14 expriment les variations du taux d'absorption d'eau par les composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30PpF-Si/PP-g-AM/3MMTO et PP/SjF-AM/MMTO en fonction du taux de MMTO. D'après les figures, on remarque que le taux d'absorption d'eau a augmenté avec le taux d'argile incorporé dans les composites PP/30PpF-AM/MMTO. D'une manière générale, l'incorporation de MMTO qui est hydrophile provoque une augmentation du taux d'absorption d'eau par les composites pour des taux de 1 et 3% de MMTO, puis il y a une diminution pour le taux de 5%. L'incorporation de taux de MMTO allant jusqu'à 3% provoque une extension des interfaces PP/MMTO et MMTO/fibres, qui va favoriser l'infiltration de l'eau et le gonflement du composite. Cependant, pour un taux de nanocharge de 5%, MMTO va commencer à s'agglomérer partiellement, remplir les mêmes interstices causés par son incorporation et usant de son effet barrière contre l'eau et limitant son déplacement entre les chaînes, ce qui mène à un taux d'absorption d'eau moins important. Cependant, pour les composites PP/30PpF-Si/PP-g-AM/3MMTO, on observe une diminution du taux d'absorption. L'explication proposée est que ceci est attribué aux groupements silanols et les groupements anhydrides du compatibilisant qui ont réagi avec les groupements hydroxyles présents à la périphérie de la charge et de l'argile. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Ramech et al.** [4].

La figure V.14 montre aussi l'effet de l'incorporation de MMTO sur le taux d'absorption d'eau des composites PP/30SjF-AM/MMTO. On constate que l'ajout de taux faibles de l'ordre de 1 et 3% de MMTO, a provoqué une diminution du taux d'absorption d'eau. C'est seulement lorsque l'argile est sous forme de feuillets, c'est-à-dire exfoliée, qu'elle peut agir comme barrière qui empêche la pénétration de l'eau dans les composites. Néanmoins, ceci ne se manifeste que dans des conditions de forces de cisaillement extrêmes. En revanche, on peut dire que l'argile occupe le volume libre et empêche ainsi la diffusion de l'eau dans le composite, conduisant à une diminution du taux d'absorption d'eau. Aussi, on pourrait penser que l'augmentation de la résistance à l'eau résulte de la meilleure adhésion interfaciale entre la matrice et la charge cellulosique et par la diminution de la fraction de groupes hydroxyles à la surface des fibres et qui seraient susceptibles d'interagir avec l'eau en raison de leur réaction avec ceux de MMTO. Par ailleurs, à un taux de 5%, MMTO se trouve sous forme d'agrégats et donc la concentration d'hydroxyles est plus importante et l'absorption d'eau aussi. Aussi, on peut dire que l'absorption d'eau est dû à la structure de la farine du genêt d'Espagne qui contient un taux important de cellulose.



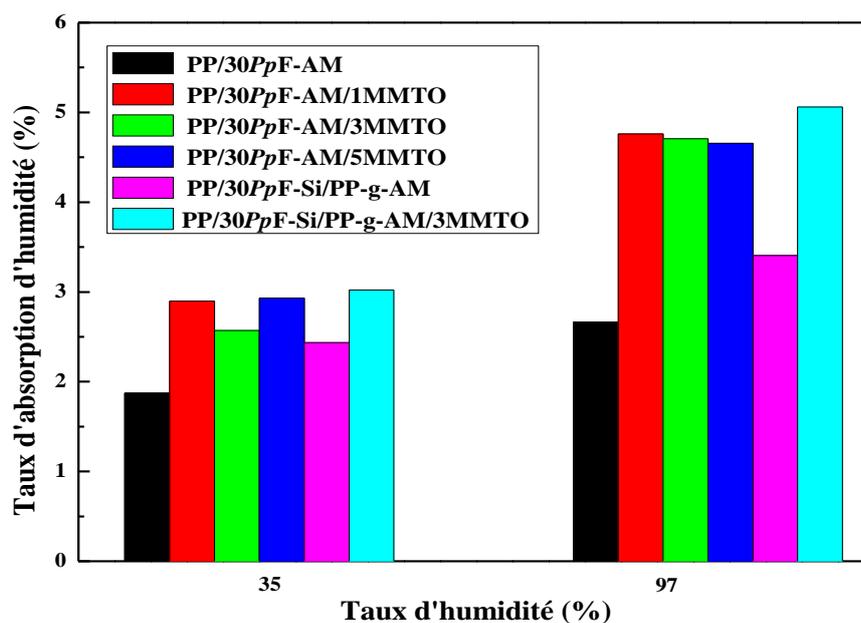
**Figure V.13.** Variations du taux d'absorption d'eau des composites PP/30PpF-AM/MMTO et PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO en fonction du temps.



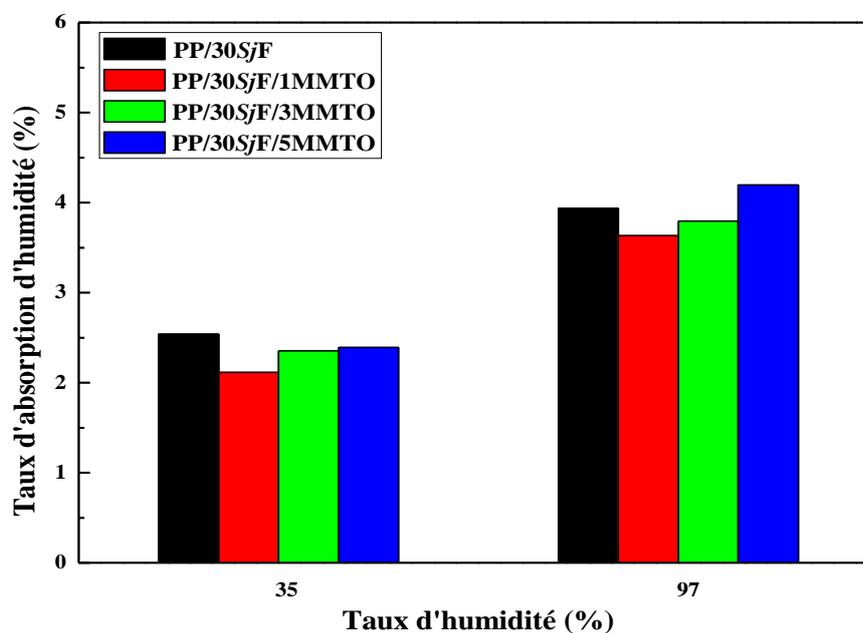
**Figure V.14.** Variations du taux d'absorption d'eau des composites PP/30SjF-AM/MMTO en fonction du temps.

### V.11. Evaluation du taux d'absorption d'humidité

Les figures V.15 et V.16 illustrent les variations du taux d'absorption d'humidité en fonction du taux d'humidité pour les composites PP/30PpF-AM/MMTO, PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO et PP/30SjF-AM/MMTO. D'après la figure V.15, on remarque que le taux d'absorption d'humidité des composites PP/PpF-AM/MMTO et PP/PpF-Si/PP-g-AM/MMTO augmente en fonction du taux d'humidité et du taux de MMTO présent dans le composite. L'argile comporte dans sa structure des groupes hydroxyles présents à la surface des feuillets et qui sont à l'origine de sa grande tendance à l'absorption d'eau [3]. Aussi, l'argile présente une grande capacité au gonflement en contact avec l'eau qu'elle emmagasine dans son espace interfoliaire. Pour le cas des composites PP/30SjF-AM/MMTO (figure V.16), on constate une légère augmentation du taux d'absorption d'humidité avec l'incorporation de 5% de MMTO. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour l'essai d'absorption d'eau.



**Figure V.15.** Variations de l'absorption d'humidité des composites PP/30PpF-AM/MMTO et PP/30PpF-Si/PP-g-AM/MMTO en fonction des taux de MMTO et d'humidité.



**Figure V.16.** Variations de l'absorption d'humidité des composites PP/30SjF-AM/MMTO en fonction des taux de MMTO et d'humidité.

***Références bibliographiques***

- [1] R. M. Silversteinsi, F. X. Webster et D. J. Kiemle. Identification spectrométrique décomposés organiques. 7<sup>ème</sup> édition, édition De Boeck, Université de Bruxelles, 2007, 458 p.
- [2] M. Guessoum, S. Nekkaa, F. Fenouillot-Rimlinger, et al. Effects of kaolin surface treatments on the thermomechanical properties and on the degradation of polypropylene. *Int. J. Polym. Sci.* 2012; 2012 (1): 9 p.
- [3] W. Oueslati, H. Ben Rhaiem, B. Lanson, et al. Selectivity of Na-montmorillonite in relation with the concentration of bivalent cation ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) by quantitative analysis of XRD patterns. *Appl. Clay Sci.* 2009; 43 (2): 224–227.
- [4] P. Ramesh. B. D. Prasad et K. L. Narayana. Effect of MMT clay on mechanical, thermal and barrier properties of treated aloevera fiber/PLA-hybrid biocomposites. *Silicon.* 2019; 2019: 10 p.
- [5] Y. A. Mubarak. Tensile and impact properties of microcrystalline cellulose nanoclay polypropylene composites. *Int. J. Polym. Sci.* 2018; 2018: 13 p.
- [6] R. Shahose, M. Ishak, M. Salit, et al. Effect of organo-modified nanoclay on the mechanical Properties of sugar palm Fiber-reinforced polyester composites. *Bioresources.* 2018; 13 (4): 7430-7444.
- [7] M. F. Hossen, S. Hamdan, M. R. Rahman, et al. Improved thermal properties of jute fiber-reinforced polyethylene nanocomposites. *Polym. Compos.* 2015; 38 (7): 7 p.

## *Conclusion et Perspectives*

## *Conclusion générale*

A travers cette thèse, nous avons pu mettre en œuvre des composites à base polypropylène et des renforts végétaux, notamment les farines de Genêt d'Espagne (*SjF*) et Pomme de pin (*PpF*). Le défi à surmonter était le traitement de ces farines pour améliorer l'adhésion farine/matrice et les rendre plus compatibles avec une telle matrice polymère. Pour cela, nous avons utilisé l'anhydride maléique, un silane et un agent compatibilisant pour la modification de l'interface PP/*SjF* et PP/*PpF*.

La première partie de cette thèse a consisté en la caractérisation des farines de *PpF* et *SjF* avant et après traitement. Les résultats obtenus en infrarouge ont montré qu'après le traitement par l'anhydride maléique la bande observée vers  $1725\text{ cm}^{-1}$  s'est intensifiée et a glissé vers les nombres d'ondes les plus élevés. Ceci est dû à la présence de différents groupes carbonyle à cause de la réaction entre les hydroxyles du *PpF* et du *SjF* et l'anhydride maléique et son greffage sur la structure des farines. Cependant, le traitement de *PpF* par le silane a montré la disparition des bandes à  $1731\text{ cm}^{-1}$  et  $1241\text{ cm}^{-1}$ , en raison de dissolution partielle des lignines et des hémicelluloses contenues dans la farine. L'analyse par la diffraction des rayons X a montré que les traitements ont augmenté la cristallinité des farines alors que l'étude morphologique a révélé une différence au niveau de la surface de *PpF* et *SjF* après modification. En conséquence, le taux d'humidité a diminué après les processus de traitements.

La seconde partie de ce travail est axé sur l'étude des composites PP/*PpF* et de PP/*SjF*. Les résultats obtenus ont porté sur la mise en évidence de l'influence du taux de farines, des différents traitements et d'une argile sur les propriétés morphologiques, rhéologiques, mécaniques, thermiques et environnementales de ces composites.

L'analyse par la diffraction des rayons X des différents composites a montré que l'ajout de *PpF* et de *SjF* non traitées et traitées ne favorise pas la nucléation de la structure cristalline  $-\beta$  du PP. Aussi, une diminution de l'indice de fluidité des composites avec l'augmentation des taux de farines non traitées et pour les fibres traitées au silane a été constatée.

Les résultats des mesures de la résistance au choc ont montré une décroissance de la résilience avec l'augmentation du taux de farines. Or, après les traitements et l'ajout du PP-g-AM, une augmentation de la résistance au choc est observée due à l'amélioration de l'adhésion interfaciale farine/matrice. Ces résultats ont été confirmés par les micrographies MEB des composites, qui ont révélé que les traitements des farines ont contribué

considérablement à créer une interface continue permettant d'assurer un transfert efficace des contraintes entre les éléments des composites.

L'étude des propriétés thermiques des biocomposites a montré que les particules de *PpF* et de *SjF* ont agi comme des agents de nucléation et favorisé l'augmentation de la température de cristallisation et du taux de cristallinité du PP. Par ailleurs, les essais environnementaux ont montré que le caractère hydrophile des composites PP/*PpF* et PP/*SjF* dépend étroitement du temps d'exposition et du taux de farine, qui est le principal composant responsable de la tendance des matériaux à l'absorption d'eau et d'humidité et de donc de leur nature hydrophile. Les composites à taux de farine élevé ont présenté le taux d'absorption d'eau le plus élevé. Or, le traitement avec l'AM associé à l'ajout du PP-g-AM ont modéré le caractère hydrophile des composites et induit une diminution notable du taux d'absorption d'eau et d'humidité.

D'autre part, l'incorporation de MMTO dans les composites n'a affecté ni la température de fusion de la phase  $\alpha$ , ni celle de la cristallisation, mais elle a provoqué une diminution du taux de cristallinité. Aussi, l'analyse morphologique a mis en évidence une réduction de la taille des agrégats de la farine *PpF*-Si, résultant de sa meilleure dispersion dans la matrice. Les résultats des essais environnementaux (absorption d'eau et d'humidité), ont montré que l'incorporation de faible taux de MMTO (1 et 3%) a augmenté la capacité d'absorption d'eau et d'humidité par les composites, contrairement au taux de 5% pour lequel les composites ont exhibé un taux d'absorption d'eau inférieur.

## *Perspectives*

Les résultats qui ont découlé de cette étude ont suscité d'autres points d'intérêt qui pourraient être envisagés comme des études futures visant à une poursuite potentielle du travail déjà accompli. Ainsi, cette étude mérite d'être complétée par l'emploi de différentes fractions massiques de renforts dans le but de déterminer avec exactitude le taux de charge optimal. Il convient également d'explorer la durabilité de ces composites et l'effet du traitement des farines des pommes de pin (*PpF*) et de Genêt d'Espagne (*SjF*) sur cette dernière ainsi que sur les propriétés mécaniques en traction. Il est possible aussi d'expérimenter ces mêmes farines avec d'autres matrices biopolymères telles que le polycaprolactone (PCL) et le poly(acide lactique).

## Résumé

L'objectif de ce travail est de développer puis caractériser des composites à base de polypropylène et des farines végétales dérivées des pommes de pin (*PpF*) et de Genêt d'Espagne (*SjF*). Pour remédier aux problèmes d'incompatibilité charge/matrice, les farines ont été traitées par l'anhydride maléique et par un silane. L'adhésion charge/matrice a également été améliorée par l'agent compatibilisant, le polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-AM). L'analyse par la DSC a montré une augmentation de l'indice de cristallinité des farines après modification. Aussi, une diminution du taux d'humidité après les processus du traitement a été observée. L'évolution des propriétés des composites PP/*PpF* et PP/*SjF* a été suivie en fonction du taux des farines, leurs traitements et après l'incorporation d'une montmorillonite organophile modifiée par 0,5-5 % m d'aminopropyltriéthoxysilane et 15-35 % m d'octadécylamine (MMTO). Les résultats des propriétés thermiques des composites ont montré que le *PpF* et le *SjF* ont agi comme des agents de nucléation et provoqué l'augmentation de la température de cristallisation et le taux de cristallinité du PP. Aussi, le traitement avec l'AM et l'ajout de PP-g-AM ont provoqué une diminution du taux d'absorption d'eau et d'humidité des composites.

**Mots-Clés:** Polypropylène, Pomme de Pin, Genêt d'Espagne, Traitement de Surface, Montmorillonite.

## Abstract

The objective of this work is to develop then characterize polypropylene-based composites and vegetable flours derived from Pine Cone (*PpF*) and Spartium *Junceum* (*SjF*). To remediate to the problems of filler/matrix incompatibility, the flours were treated with maleic anhydride and silane. The filler/matrix adhesion was also improved by the compatibilizing agent polypropylene grafted with maleic anhydride (PP-g-MA). DSC analysis showed an increase in the crystallinity index of the flours after modification. Also, a decrease in humidity after the treatment process has been observed. The evolution of the properties of PP/*PpF* and PP/*SjF* composites was studied as function of the flour content, their treatments and after the incorporation of an organophilic montmorillonite (MMTO) modified with 0,5-5 % of aminopropyltriethoxysilane and 15-35 % d'octadecylamine. The results of the composites thermal properties showed that *PpF* and *SjF* acted as nucleating agents and favored the increase in the crystallization temperature and the crystallinity rate of PP. Also, the treatment with MA and the addition of PP-g-MA caused a decrease in the rate of water absorption and humidity of the composites.

**Keywords:** Polypropylene, Pine Cone, Spartium *Junceum*, Surface Treatment, Montmorillonite.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو اكتشاف و تشخيص المركبات القائمة على مادة البولي بروبيلين والبودرة النباتية من أكواز الصنوبر (*PpF*) و بودرة الطرطاق (*SjF*). لعلاج مشاكل عدم التجانس بين البودرة/ البولي بروبيلين ، تمت معالجة البودرة باستخدام أنهيدريد المالنك والسيلان. تم تحسين التجانس أيضاً من استعمال (PP-g-AM). أظهر التحليل بواسطة DSC زيادة في مؤشر البلورية للبودرة بعد التعديل. و لوحظ أيضاً انخفاض في الرطوبة بعد عملية العلاج. تم تطور خواص مركبات PP/*PpF* و PP/*SjF* وفقاً لمحتوى البودرة ومعالجاتها ودمج المونتوريلونيت (MMTO) معالج بـ 0,5-5 % أمينوبريل ترايثوكسيسيلين و 15-35 % اوكتا ديسيلامين. و أظهرت نتائج الخواص الحرارية للمركبات أن *PpF* و *SjF* كانا بمثابة عوامل النواة و يزيدان في درجة حرارة التبلور ومعدل تبلور PP. تسبب العلاج مع AM وإضافة PP-g-AM انخفاض في معدل امتصاص الماء والرطوبة من المركبات.

**كلمات المفتاحية:** البولي بروبيلان، أكواز الصنوبر، الطرطاق، المعالجة السطحية، المونتوريلونيت.

